

Ekkehard Lindner und Helmut Kranz

Zur Kenntnis halogenerter Acylium-Komplexe, II^{1,2)}

Über perfluorierte Acylium-hexafluoroantimonate(V), -arsenate(V) und -phosphate(V)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

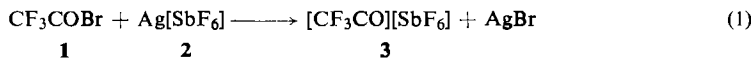
(Eingegangen am 10. Juni 1966)

Durch Reaktion der perfluorierten Säurebromide CF_3COBr (**1**) bzw. $\text{C}_2\text{F}_5\text{COBr}$ (**6**) mit den wasserfreien Komplexen $\text{Ag}[\text{XF}_6]$ ($\text{X} = \text{Sb}$ (**2**), As (**8**), P (**9**)) in flüssigem SO_2 gelingt es, gemäß Gl. (1) und (3) bzw. (5) unterhalb -25° die Verbindungen $\text{R}_f\text{COF} \cdot \text{XF}_5$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3$ (**3**), (**10**), (**11**); C_2F_5 (**7**)) zu isolieren. Diese sind auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen und IR-Untersuchungen unterhalb der Siedepunkte der ihnen zugrunde liegenden Perfluoracylfluoride CF_3COF und $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$ ionogen zu formulieren entspr. $[\text{R}_f\text{CO}][\text{XF}_6]$, während sie oberhalb der Grenztemperaturen gemäß Gl. (7) weitgehend die Struktur polarisierter Donor-Acceptor-Komplexe besitzen.

Bisher sind in der Literatur nur Umsetzungen von perfluorierten Acylhalogeniden mit Lewis-Basen³⁾ beschrieben. Da in diesen Fällen genügend Elektronen zur Verfügung stehen, wird die C—O-Valenzschwingung der Carbonylgruppe in den betr. Acylresten trotz der elektronegativen Perfluoralkylreste nach langen Wellen verschoben. Es erschien daher interessant, die genannten Säurehalogenide mit komplexen Fluoriden des Typs $[\text{XF}_6]^-$ ($\text{X} = \text{Sb}, \text{As}, \text{P}$) umzusetzen, deren Zentralatome keine freien Elektronenpaare besitzen, zumal solche Reaktionen mit reinen Acylhalogeniden bereits hinlänglich bekannt sind⁴⁾.

Perfluorierte Acylium-hexafluoroantimonate(V)

Vor kurzem konnten wir mit der Darstellung von *Trifluoracetylum-hexafluoroantimonat(V)* (**3**)^{1)*} aus Trifluoracetyl bromid (**1**) und Silberhexafluoroantimonat(V) (**2**) in flüssigem SO_2 unterhalb -25° den ersten Vertreter eines perhalogenierten Acylium-Kations zugänglich machen:



* In l. c.¹⁾ wurde **3** als Trifluormethyl-oxocarbonium-hexafluoroantimonat(V) bezeichnet. Die jetzt gewählten Verbindungsamen entsprechen den IUPAC-Nomenklaturregeln.

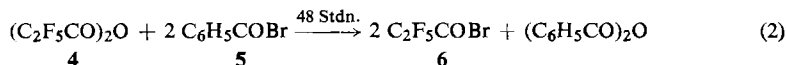
1) I. Mitteil.: E. Lindner und H. Kranz, Z. Naturforsch. **20b**, 1305 (1965).

2) Über Teilergebnisse dieser Arbeit wurde bereits anlässlich der Westdeutschen Chemie-dozentenagung in Würzburg, April 1966, berichtet.

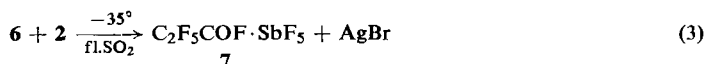
3) W. Hieber und E. Lindner, Chem. Ber. **95**, 2042 (1962).

4) F. Seel, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 331 (1943); **252**, 24 (1943); B. P. Susz und J. J. Wuhrmann, Helv. chim. Acta **40**, 722 (1957); G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Tolgyesi und E. B. Baker, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2733 (1962); D. Cook, Canad. J. Chem. **37**, 48 (1959); **40**, 480 (1962).

Für den einwandfreien Ablauf der Reaktion ist säurefreies **1**, erhältlich aus Trifluoracetanhydrid und Benzoylbromid, unbedingt notwendig. Diese Umsetzungen von Perfluorcarbonsäureanhydriden mit C_6H_5COBr lassen sich wesentlich verallgemeinern. So entsteht durch Erhitzen von Pentafluorpropionsäureanhydrid (**4**) mit Benzoylbromid (**5**) in fast quantitativer Ausbeute *Pentafluorpropionylbromid* (**6**), das infolge

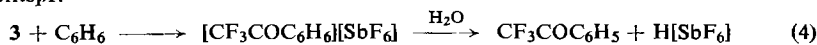


seines niedrigen Siedepunktes (27°) vom Reaktionsgemisch leicht abgetrennt werden kann. Damit lag es nahe, das nach (2) *säurefrei* erhaltene **6** gemäß



unterhalb -35° ebenfalls mit **2** in flüssigem SO_2 umzusetzen. Das fast farblose *Pentafluorpropionylfluorid-Antimonpentafluorid-1:1-Additionsprodukt* (**7**) ist wie **3** extrem hygroskopisch, löst sich in flüssigem SO_2 sehr gut und schmilzt bei $118-120^\circ$ unter Zers. Mit KBr entsteht unmittelbar **6** und $K[SbF_6]$.

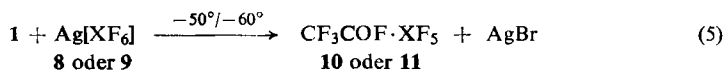
Die Frage, wie weit oberhalb 0° in **3** bzw. **7** *Trifluoracetylum-* bzw. *Pentafluorpropionylum-Kationen* vorliegen, wurde durch Behandlung der Verbindungen mit Benzol geklärt: Während sich **7** gegenüber Benzol indifferent verhält, konnte im Falle von **3** entspr.



Trifluoracetophenon (Sdp. 152°) abdestilliert werden, das IR-spektroskopisch sowie als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (Schmp. 175°) charakterisiert wurde. Da die Reaktion infolge des relativ hohen Schmelzpunktes von Benzol erst oberhalb 6° einsetzt, bei dieser Temperatur aber die Konzentration an $[CF_3CO]^+$ -Kationen schon sehr gering ist (wie vor allem Leitfähigkeitsmessungen bestätigen), erhält man allerdings $CF_3COC_6H_5$ nur in minimaler Ausbeute. **7** enthält demnach, im Gegensatz zu **3**, unter den gegebenen Temperaturbedingungen kein $[C_2F_5CO]^+$ mehr.

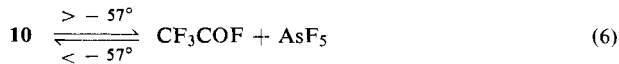
Trifluoracetylum-hexafluoroarsenat(V) und -phosphat(V)

Da SbF_5 die stärkste bekannte Lewis-Säure ist, sollten die Perfluoracylium-hexafluoroantimonate(V) zu den stabilsten Vertretern ihres Typs zählen. Zum Vergleich wurde deshalb CF_3COBr (**1**) auch mit $Ag[AsF_6]$ (**8**) bzw. $Ag[PF_6]$ (**9**) umgesetzt, denen die gegenüber SbF_5 schwächeren Lewis-Säuren AsF_5 und PF_5 zugrunde liegen. **8** und **9** sind jedoch im Gegensatz zu $Ag[SbF_6]$ in flüssigem SO_2 nicht bzw. schwer löslich. $CF_3COF \cdot AsF_5$ (**10**) und $CF_3COF \cdot PF_5$ (**11**) erhält man durch unmittelbare Einwirkung von **1** auf eine Suspension von wasserfreiem $Ag[XF_6]$ in flüssigem SO_2 bei -50° bis -60° :



Es ist vorteilhaft, **1** anstelle von CF_3COCl zu verwenden, da das nach (5) anfallende $AgBr$ ein kleineres Löslichkeitsprodukt als $AgCl$ besitzt und somit das Gleichgewicht

auf die Seite von **10** bzw. **11** verschoben wird. Das thermisch sehr labile, praktisch farblose, äußerst hygroskopische *Trifluoracetylfluorid-Arsenpentafluorid* (**10**) dissoziiert bereits oberhalb des Siedepunktes von CF_3COF :

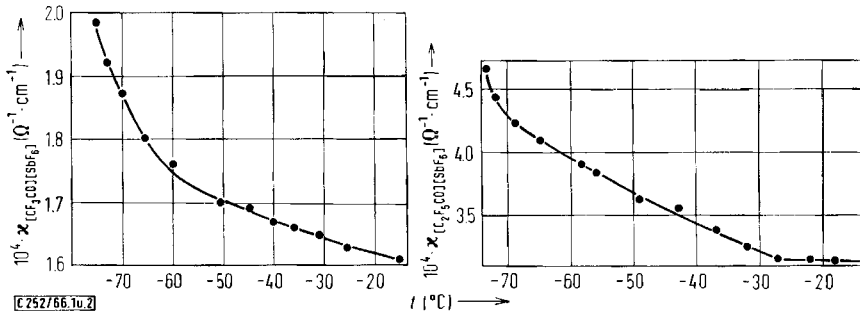


Aus CF_3COF und AsF_5 erhält man mit verd. Kalilauge bzw. mit trockenem KF , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{K}$ und $\text{K}[\text{AsF}_6]$ im Mol.-Verh. 1:1. Trotz der im Vergleich zu **3** wesentlich geringeren Stabilität von **10** läßt sich durch qualitative Leitfähigkeitsmessungen bei -70° auch in diesem Falle ein ionogen gebautes $[\text{CF}_3\text{CO}][\text{AsF}_6]$ wahrscheinlich machen.

Hingegen kann der *Trifluoracetylfluorid-Phosphorpentafluorid-Komplex* (**11**) nicht mehr analysenrein dargestellt werden; er enthält stets nicht umgesetztes **9**, das sich infolge seiner — wenn auch geringen — Löslichkeit in flüssigem SO_2 nicht entfernen läßt. Offenbar sind die Lewis-Säure-Eigenschaften von PF_5 bereits so schwach, daß die Umsetzung (5) nicht mehr quantitativ verläuft. Schließlich wurde IR-spektroskopisch verfolgt, wie die an der Oberfläche von **9** adsorbierten Gase, CF_3COF und PF_5 , oberhalb -30° langsam entweichen.

Leitfähigkeitsmessungen

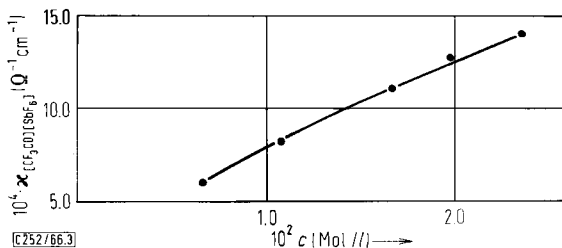
In Abbild. 1 und 2 ist die spezif. Leitfähigkeit von **3** und **7** in flüssigem SO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Sie steigt unterhalb des Siedepunktes von CF_3COF (-57°) bzw. $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$ (-27°) besonders stark an, d. h. unterhalb der



Abbild. 1. Abhängigkeit der spezif. Leitfähigkeit von $[\text{CF}_3\text{CO}][\text{SbF}_6]$ (**3**) von der Temperatur ($c = 3.1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$), gemessen in flüss. SO_2

Abbild. 2. Abhängigkeit der spezif. Leitfähigkeit von $[\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}][\text{SbF}_6]$ (**7**) von der Temperatur ($c = 5.8 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$), gemessen in flüss. SO_2

genannten Grenztemperaturen liegen **3** und das instabilere **7** weitgehend als $[\text{CF}_3\text{CO}][\text{SbF}_6]$ und $[\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}][\text{SbF}_6]$ vor. Oberhalb der angegebenen Temperaturen nehmen die spezif. Leitfähigkeiten dagegen langsam ab, die *ionogenen* Fluoro-Komplexe gehen allmählich in einen anderen, *nicht salzartigen* Verbindungstyp über, worauf im IR-Teil näher eingegangen wird. So besitzt z. B. **3** bei -25° immer noch erhebliche spezif. Leitfähigkeit, die in flüssigem SO_2 in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen wurde (Abbild. 3).



Abbild. 3. Abhängigkeit der spezif. Leitfähigkeit von $[\text{CF}_3\text{CO}][\text{SbF}_6]$ (3) von der Konzentration ($t = -25^\circ$), gemessen in flüss. SO_2

Diskussion der IR-Spektren

Da die Verbindungen 3, 7 und 11 äußerst hygroskopisch und die ihnen zugrunde liegenden Acylium-Salze thermisch außerordentlich labil sind, lassen sich ihre IR-Spektren in Nujol immer nur von kleinen Teilgebieten aufnehmen. Das vollständigste Spektrum wurde von 3 erhalten, während die charakteristischen Absorptionsbanden von 11 schon nach sehr kurzer Zeit verschwinden und lediglich das Spektrum des reinen $\text{Ag}[\text{PF}_6]$ (9) zurückbleibt. Nach der Schwingungsanalyse für die Punktgruppe C_{3v} sind für das mit $\text{CF}_3\text{CN}^5)$ isoelektronische $[\text{CF}_3\text{CO}]^+$ -Kation 4 Valenzschwingungen der Rassen $3 A_1 + E$ sowie 4 Deformationsschwingungen ($A_1 + 3 E$) zu erwarten, von denen insbesondere alle Valenz- und eine Deformationsschwingung zugeordnet werden konnten, wie aus Tab. 1 hervorgeht.

Tab. 1. IR-Absorptionsfrequenzen in cm^{-1} von perfluorierten Acylium-Salzen und ihren entspr. Donor-Acceptor-Komplexen

$\text{CF}_3\text{CO}][\text{SbF}_6]$ (3)	$\text{CF}_3\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$ (3)	$[\text{CF}_3\text{CO}][\text{PF}_6] \cdot x \text{ AgPF}_6$ (11)	$\text{CF}_3\text{COF} \cdot \text{PF}_5 \cdot x \text{ AgPF}_6$ (11)	Zuordnung
2371 m		2380 ss		$\nu_{-\text{C}\equiv\text{O}}$ (A_1)
	1780 m, 1631 s		1639 s	$\nu_{>\text{C}=\text{O}}$
1385 st?		1385 st?		$\nu_{\text{C}-\text{C}}$ (A_1)
1340 ss		1339 ss		$\nu_{\text{C}-\text{F}}$ (A_1)
1312 s		1317 s-m		$\nu_{\text{C}-\text{F}}$ (E)
	1218 m-st, 1182 st		1215 ss, 1171 s, 1155 m	$\nu_{\text{C}-\text{F}}$
		745 s		$\delta_{\text{C}-\text{F}}$ (E)
	1157 s		1150 s-m	$\nu_{>\text{C}-\text{F}}$

Neben den ungewöhnlich kurzwelligen CO-Absorptionen wurde in den Spektren von 3 und 11 bei 1385/cm eine intensive Bande aufgefunden, bei der es sich vermutlich um eine C-C-Valenzschwingung handelt⁶⁾. Bekanntlich absorbieren C-C-Bindungen im Bereich zwischen 800 und 1200/cm. Während die Elektronegativität des CF_3 -Restes⁷⁾ die Ursache für diese kurzwellige Verschiebung sein dürfte, ist die positive Aufladung im $[\text{CF}_3\text{CO}]^+$, die ein hohes Übergangsmoment der C-C-Bindung zur Folge hat, wahrscheinlich für die relativ große Intensität der Bande verantwortlich. Auch die C-F-Valenzfrequenzen zeigen eine stark ins kurzwellige IR

5) C. V. Berney, Spectrochim. Acta [London] **20**, 1437 (1964).

6) Vgl. auch F. P. Boer, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1572 (1966).

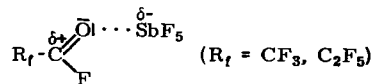
7) S. Forsén, Spectrochim. Acta [London] **18**, 601 (1962).

verschobene Lage. Die entspr. Anionen $[XF_6]^-$ ($X = Sb, P$) geben erwartungsgemäß nur eine IR-aktive Valenzschwingung der Rasse F_{1u} , entspr. der Punktgruppe O_h . Wegen der starken Zersetzlichkeit von $C_2F_5COF \cdot SbF_5$ (7) ist das IR-Spektrum sehr unvollständig. In Tab. 2 sind die gefundenen Absorptionsbanden zusammengefaßt und mit denjenigen der übrigen Perfluoracylium- bzw. den schon bekannten Acylium-Verbindungen⁴⁾ verglichen.

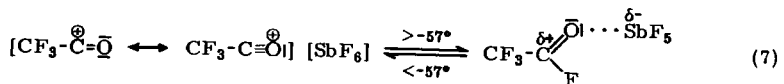
Tab. 2. IR-Absorptionsfrequenzen in cm^{-1} und Kraftkonstanten ($mdyn/\text{Å}$) verschiedener Carbonyl- und Acylium-Verbindungen sowie der entspr. Donor-Acceptor-Komplexe

Verbindung	$\nu_{-C=O}$	$\nu_{>C=O}$	$\nu_{XF_6^-}$ ($X = Sb, P$)	$f_{C=O}$
$ C \equiv O $	2143 st			18.76
CH_3COF		1848 sst		
$CH_3COF \cdot SbF_5$	2294 sst	1621 s, 1554 s	665 b, sst	21.23
$CH_3COF \cdot PF_5$	2297 sst	1620 s, 1558 s	855 st	21.30
C_2H_5COF		1845 sst		
$C_2H_5COF \cdot SbF_5$	2290 sst	1610 m	650 b, sst	21.18
CF_3COF		1901 sst		
$CF_3COF \cdot SbF_5$ (3)	2371 s—m	1780 m, 1631 s	665 b, sst	22.70
$CF_3COF \cdot PF_5 \cdot x AgPF_6$ (11)	2380 ss	1639 s	840 b, sst	22.82
$C_2F_5COF \cdot SbF_5$ (7)	2367 ss	1775 ss, 1631 s—m	665 b, sst	22.62

Die ν_{CO} -Bande zeigt in Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Beobachtungen nur geringe Intensität. Aus Tab. 2 läßt sich außerdem die kurzwellige Verschiebung der CO-Valenzfrequenzen in Abhängigkeit von der Elektronegativität des an das CO gebundenen Restes entnehmen. Im gleichen Sinne ist auch ein Ansteigen der Kraftkonstanten für die CO-Bindung zu beobachten. Die Tab. 1 und 2 zeigen außerdem, daß in den IR-Spektren von 3 und 7 im CO-Zweifachbindungsbereich Absorptionen geringer bis mittlerer Intensität auftreten, die, wie z. B. im Falle von 3, im Vergleich zum CF_3COF nach langen Wellen verschoben sind. Daraus kann geschlossen werden, daß erhebliche Teile der genannten Verbindungen als *polarisierte Donor-Acceptor-Komplexe*⁴⁾ vorliegen:



Damit ist verständlich geworden, weshalb 3 und 7 oberhalb der oben näher bezeichneten Grenztemperaturen geringere Leitfähigkeit zeigen, so daß für 3 die folgenden, miteinander im Gleichgewicht stehenden, isomeren Formeln diskutiert werden:



Für 7, 10 und 11 gilt sinngemäß das gleiche.

Herrn Prof. Dr. Ing. H. Behrens gilt unser Dank für die großzügige Unterstützung dieser Arbeiten und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Sachmitteln.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Umsetzungen, auch die Darstellung des Ausgangsmaterials, werden in einer speziellen Hochvakuumapparatur unter absolutem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Flüssiges SO_2 wird über P_4O_{10} getrocknet.

Trifluoracetylum-hexafluoroantimonat(V) (3): 10.5 g (50 mMol) $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ werden mit einem 2fachen Überschuß (200 mMol) **5** 48 Stdn. unter Rückfluß (Intensivkühlung, -50°) erhitzt. Das in nahezu quantitat. Ausb. entstehende **1** wird destilliert, in 20 ccm flüss. SO_2 gelöst und zu einer Lösung von 6.9 g (20 mMol) **2** in 150 ccm SO_2 getropft. Nach 4stdg. Rühren bei -25° wird filtriert (G 4) und das SO_2 sowie überschüss. **1** bei -50° i. Hochvak. entfernt. Die Ausb. beträgt, auf **2** bezogen, fast 100%. Das bei -60° farblose, bei Raumtemp. schwach braune, extrem hygroskopische **3** zersetzt sich beim raschen Erhitzen oberhalb 170° und löst sich gut in flüss. SO_2 und unter Zers. in anderen polaren Mitteln.

$[\text{CF}_3\text{CO}][\text{SbF}_6]$ (332.8) Ber. Sb 36.59 C 7.22 F 51.39 Gef. Sb 36.92 C 7.01 F 51.64

Reaktion mit Benzol: 6.65 g (20 mMol) **3** werden bei -80° mit einem Überschuß von wasserfreiem Benzol versetzt. Beim Schmp. (6°) setzt schließlich unter Wärmeabgabe die Reaktion ein. Nach 4stdg. Erwärmen ist die Umsetzung beendet. Durch Ansäuern mit eisgekühlter verd. Salzsäure, Trennung der wäbr. von der benzolischen Phase, Trocknen der letzteren mit CaCl_2 und anschließende Destillation wurde $\text{CF}_3\text{COC}_6\text{H}_5$, als 2.4-Dinitrophenylhydrazon gefällt, in 0.5-proz. Ausb. erhalten.

Pentafluorpropionylium-hexafluoroantimonat(V) (7): **6** wird in 66-proz. Ausb. durch 72stdg. Erhitzen unter Rückfluß von 31.0 g (100 mMol) **4** mit einem 3fachen Überschuß (600 mMol) **5** erhalten. Zu einer Lösung von 9.0 g (26 mMol) **2** in 100 ccm flüss. SO_2 tropft man einen 5fachen Überschuß des in 20 ccm flüss. SO_2 gelösten **6** (132 mMol). Die Reaktionsmischung wird bei -35° 10 Stdn. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **3**. Ausb. 95%, auf **2** bezogen. Das bei -60° nahezu farblose, bei Raumtemp. schwach gelbbraune, sehr hygroskopische **7** zersetzt sich oberhalb 120° oder in den üblichen organischen Lösungsmitteln. In flüss. SO_2 löst sich **7** mit hellbrauner Farbe.

$[\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}][\text{SbF}_6]$ (382.8) Ber. Sb 31.81 F 54.60 Gef. Sb 31.68 F 54.41

Trifluoracetylum-hexafluoroarsenat(V) (10): Das aus 10.5 g (50 mMol) $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ und überschüss. **5** erhaltene **1** wird in 20 ccm SO_2 gelöst und zu einer Suspension von 5.05 g (25 mMol) **8** in 100 ccm SO_2 getropft. Nach 24stdg. Rühren bei -60° filtriert man (G 4) vom AgBr und nicht umgesetzten **8** und sublimiert bzw. destilliert bei -80° das SO_2 bzw. überschüss. **1** i. Hochvak. ab. Ausb. 30%. Das bei -80° fast farblose, hygroskopische und äußerst temperaturempfindliche **10** zerfällt oberhalb -57° in AsF_5 und CF_3COF . Durch Kondensieren der gasförmigen Zersetzungsprodukte auf KF bzw. wäbr. KOH werden $\text{K}[\text{AsF}_6]$ und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{K}$ genau im Molverhältnis 1:1 gebildet und analytisch sowie IR-spektroskopisch identifiziert. Infolge der extremen Instabilität mußte auf eine quantitative Analyse der Verbindung verzichtet werden.

Trifluoracetylum-hexafluorophosphat(V) (11) wird durch Reaktion einer Lösung von **1** in 20 ccm SO_2 , erhältlich aus 10.5 g (50 mMol) $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ und überschüss. **5**, mit einer Suspension von 2.0 g (8 mMol) **9** in 150 ccm flüss. SO_2 dargestellt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **10**. Das beigefarbene **11** ist hygroskopisch und gibt oberhalb -30° langsam CF_3COF und PF_5 ab. Da **11** mit **9** verunreinigt ist, waren keine zuverlässigen Analysenwerte erhältlich. Die Existenz von **11** unterhalb -30° ist jedoch durch das IR-Spektrum gesichert.

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 7 Spektralphotometer aufgenommen.