

Arylschwefel(VI)-trifluoridoxide durch F_2 -Addition an Sulfinsäurefluoride¹⁾

Ingo Ruppert

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 8. Juni 1979

Die bislang vom Strukturtyp unbekanntenen Arylschwefel(VI)-trifluoridoxide (**2a**: Ar = Ph; **2b**: Ar = *p*-FC₆H₄) werden durch F_2 -Addition an die Sulfinsäurefluoride **1a** bzw. **b** erhalten. Ihre fixiert trigonal-bipyramidale Ligandenanordnung wird durch ¹⁹F- und ¹³C{¹H}-NMR-Daten belegt. **2a**, **b** zersetzen sich in Glasgefäßen unter HF-Katalyse schnell zu den entsprechenden Sulfonsäurefluoriden **3a**, **b**. Die Einwirkung von BF₃ auf **2a** führt unter Fluorid-Entzug zum Difluorphenylsulfoxonium-Salz **4a**, aus dem sich durch trockene Destillation mit NaF **2a** wieder freisetzen läßt.

Arylsulfur(VI) Trifluoride Oxides by F_2 -Addition to Sulfinic Fluorides¹⁾

The hitherto unknown compounds of the type: arylsulfur(VI) trifluoride oxides (**2a**: Ar = Ph; **2b**: Ar = *p*-FC₆H₄) are obtained by direct F_2 -addition to the sulfinic fluorides **1a** and **b**. The fixed trigonal-bipyramidal ligand arrangement is documented by ¹⁹F and ¹³C{¹H} NMR data. In glass vessels, **2a**, **b** readily undergo decomposition catalyzed by HF to give the corresponding sulfonic fluorides **3a**, **b**. Action of BF₃ on **2a** by abstraction of fluoride yields the difluorophenylsulfoxonium salt **4a**, that on dry distillation with NaF re-liberates **2a**.

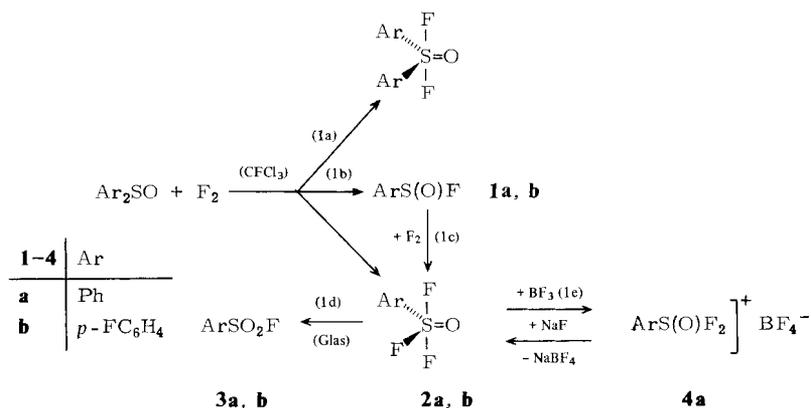
Elementares Fluor addiert unter den milden Bedingungen der Flüssigphasen-Direktfluorierung erstaunlich glatt an Diarylsulfoxide²⁾ [Gl. (1a)]. Im aufkonzentrierten CFCl₃-Filtrat der Reaktionssuspension ließen sich allerdings neben weiterem Diarylschwefel(VI)-difluoridoxid jeweils Spuren der Sulfinsäurefluoride **1a**, **b** und deren F_2 -Oxidationsprodukte **2a** bzw. **b** ¹⁹F-NMR-spektroskopisch nachweisen²⁾.

Ihre Entstehung wird über eine partielle Primärsplaltung der Aryl-Sulfoxid-Bindung [Gl. (1b)] und nachfolgende F_2 -Übertragung nach Gl. (1c) verständlich. Eine konkurrierende SC-Bindungsspaltung an den als Niederschlag anfallenden Sulfoxiddifluoriden erscheint demgegenüber nicht gravierend.

Tatsächlich konnte Teilschritt (1c) unabhängig bestätigt und präparativ genutzt werden.

Durch kontrollierte Einwirkung von inertgasverdünntem freiem Fluor auf **1a**, **b** lassen sich mit **2a**, **b** erstmals³⁾ Monoorganylderivate der anorganischen Stammsubstanz SOF₄ abfangen und spektroskopisch sowie chemisch charakterisieren. Überschreitung der angegebenen Fluorkonzentration führt neben CH-Substitution zur Arylsplaltung, so daß in einer zu Gl. (1b) analogen Produktbildung merkliche Mengen an SOF₂ nachgewiesen werden können. Aus den gleichen Gründen ist eine Überfluorierung zu ver-

meiden. Da jedoch nur ein Bruchteil des eingeleiteten Fluorgases zur Reaktion kommt, muß die Umsetzung zur sicheren Erkennung des Endproduktes und damit zur Erzielung optimaler Ausbeuten ^{19}F -NMR-spektroskopisch durch Probennahme verfolgt werden.



Das AB_2 -Multiplizitätsmuster im ^{19}F -NMR-Spektrum von **2a, b** weist auf die Ausbildung einer starren (pseudo)trigonal-bipyramidalen Koordination mit einem äquatorialen und zwei apicalen Fluoratomen hin. Eine hierzu alternative, verzerrt quadratisch-pyramidale Ligandenanordnung mit Sauerstoff-Spitze am hexakovalenten Schwefel steht mit den spektroskopischen Daten einer *cis/trans*-Fluorbeziehung ebenfalls im Einklang und unterscheidet sich von der Geometrie des Formelbildes nur durch geringfügige Winkeldeformation, d. h. letztlich durch die Zurückführung auf einen anderen idealisiert symmetrischen Polyedertyp.

Im Gegensatz zum Schwefeltetrafluoridoxid⁴⁾ und vergleichbar dessen Aryloxyderivaten⁵⁾ ist in **2a, b** kein intramolekularer Substituentenaustausch zu erkennen. Die Verschiebungslage der apicalen Fluoratome stimmt praktisch überein mit der für Diarylsulfoxiddifluoride²⁾ gefundenen, wie es auch eine Besetzung der Tbp-Positionen nach den Gillespie-Regeln⁶⁾ für die elektronegativen Fluoratome erwarten läßt.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment ist für die Aromatenkohlenstoffatome (mit Ausnahme von C-3) die erwartete Triplettaufspaltung durch die beiden apicalen Fluoratome⁷⁾ zu beobachten, nur das schwefelständige C-1 in **2a** zeigt zusätzlich die diagnostisch wertvolle Äquatorialkopplung von $^2J(F_{\text{äq}}-\text{S}-\text{C}^1) = 0.5 \text{ Hz}$.

Die aus der Tab. ersichtliche Abstufung der Kopplungskonstanten mit einem Minimum in C-3 scheint für Arylschwefel(IV⁸⁾, VI²⁾-fluoride nach den bisherigen Befunden charakteristisch.

Ein durch größere HF-Mengen hervorgerufener Fluorid-Austausch am Schwefelatom – z. B. bei längerer Unterbrechung der Teflonkette (s. u.) –, der die signifikanten Kopplungen zu strukturlosen Bergen (^{19}F -NMR) oder verbreiterten Einzelsignalen ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR) zusammenschmelzen läßt, kann durch NaF-, oder effektiver, Et_3N -Zugabe unterdrückt werden^{7, 8)}.

Tab.: ¹⁹F- und {¹³C}¹H-NMR-spektroskopische Daten der Arylschwefelfluoridoxide^{a)}

	¹⁹ F-NMR ^{b)}	Ar-F	C-1	C-2	C-3	C-4
	S-F ^{c)}			¹³ C{ ¹ H}-NMR ^{b)}		
1a	+ 6.5 s		145.9 d (8.2)	124.4 d (4.1)	129.5 d (1.9)	134.2 d (3.2)
1b	+ 8.8 d (8.0) ^{d)}	- 102.5 m ^{e)}	142.0 dd (8.8, 3.0)	127.4 dd (4.1, 9.5)	117.0 dd (1.4, 22.7)	166.3 dd (3.0, 255.6)
2a	+ 66.0 t (162.4, F _{3q}) ^{f)} + 102.0 d (162.4, F _{3a}) ^{f)}		145.4 td (20.1, 0.5 ^{g)})	124.9 t (6.5)	129.6 s ^{h)}	134.0 t (1.4)
2b	+ 67.2 t (164.0, F _{3q}) ^{f)} + 100.0 d (164.0, F _{3a}) ^{f)}	- 101.5 m ^{e)}	140.1 td (22.5, 3.0)	129.1 dt (7.4, 9.5)	117.1 d (0.0 ^{h)} , 23.4)	165.8 dt (1.0, 259.0)
3a	+ 65.3 s		133.3 d (24.3)	128.6 d (0.4)	130.0 s ^{h)}	136.0 d (0.5)
3b	+ 66.0 s	- 99.7 m ^{e)}	129.2 dd (25.6, 2.9)	131.7 d (0.0 ^{h)} , 10.3)	117.5 d (0.0 ^{h)} , 23.4)	167.3 d (0.0 ^{h)} , 259.7)
4a	+ 54.0 s ⁱ⁾		118.0 s ^{h)}	134.4 t (1.4)	133.2 s ^{h)}	146.4 t (1.1)

a) Mit Ausnahme von **4a** (CD₃CN) wurden die ¹⁹F-, (Varian EM 390, 84.7 MHz, CFCl₃, int.) und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren (Bruker, WH 90, 22.6 MHz, TMS int.) sämtlicher Verbindungen in frisch bereiteten, konz. CDCl₃-Lösungen aufgenommen, wobei zur Unterdrückung des SF₆-Austausches tetra-¹⁹F-¹³C-gekennzeichnete NMR-Röhrchen von Vorteil sind.

b) Einheitlich gelten für Tieffeldverschiebungen (Entschiebung bezüglich des Standards) positive Vorzeichen und umgekehrt; dem Shift-Wert (ppm) folgen Multiplizität sowie der Betrag der (Heteroatom)-Kopplung (Hz), wobei die (*F*-*S*-*Ar*)- der Fluoraromaten-Kopplung jeweils vorangestellt ist.

c) In dieser Charakterisierung des SF₆-Signals wird die Feinanspaltung durch die Aromatenprotonen vernachlässigt.

d) ¹⁹F(J(FSC-4F)).

e) Multiplett-Struktur durch Kopplung mit Aromatenprotonen.

f) AB₂-Spektrum äquatorial/biaxial-fixerter F-Atome in (pseudotrigonal-bipyramidaler) Anordnung.

g) Neben ansonsten ausschließlich beobachteter Triplett-Aufspaltung durch die beiden axialen Fluoratome ist hier zusätzlich die (F_{3q}-S-C¹)-Dublettisierung erkennbar.

h) Keine (*F*-*S*-*Ar*)-Kopplung beobachtbar.

i) ¹⁹F-NMR des BF₄-Anions: δ = 149.5 (s).

Die Arylschwefeltrifluoridoxide **2a, b** sind als destillierbare Flüssigkeiten zwar thermisch stabil, jedoch extrem feuchtigkeitsempfindlich. In Glas bilden sich unter HF-Katalyse und Anätzung des Gefäßmaterials schnell die entsprechenden Arylsulfonsäurefluoride **3a, b** [Gl. (1d)], die als ca. 5proz. Verunreinigungen im ^{19}F -NMR-Spektrum auch stets die eingesetzten Sulfinsäurefluoride begleiten⁹⁾. Da Spuren Fluorwasserstoff synthesebedingt durch geringfügige Aromatensubstitution und/oder Hydrolyse nicht auszuschließen sind, wurde die Darstellung im Teflonkolben unter Zusatz von NaF als HF-Fänger und die NMR-Untersuchungen in teflonausgekleideten Probenröhrchen durchgeführt. Obwohl bei dieser Versuchsführung der Anteil an Sulfonsäurefluorid **3a, b** während des Fluorierungsprozesses auf einem Minimum gehalten werden kann, ließen sich – bedingt durch den nachfolgenden Aufarbeitungsschritt in Glas – deutliche Beimengungen an **3a, b** in den Destillationsfraktionen mit der empfindlichen ^{19}F -NMR-Spektroskopie nachweisen.

Ein analytisch einheitliches und zudem unter Feuchtigkeitsausschluß beständiges Derivat wird jedoch durch BF_3 -Einwirkung erhalten, wobei das Sulfoxonium-Salz **4a** ausfällt und **3a** unverändert in Lösung verbleibt. Treibende Kraft dieses Fluorid-Entzugs scheint wie im Falle der Hydrolysereaktion(1d) die vom sechswertigen Schwefel favorisierte Vierer-Koordination zu sein. Sowohl SO_4^{2-} ¹⁰⁾, seine Organylabbkömmlinge²⁾ als auch sein Aza-Analogon¹¹⁾ zeigen damit gegenüber starken Fluorid-Acceptoren vergleichbare Donatoreigenschaften.

2a kann aus seiner für die Lagerung stabilen Salzform mit NaF in Acetonitril bei Raumtemperatur oder durch trockene Destillation wieder freigesetzt werden [Gl. (1e)].

Die bisherigen Beispiele der Oxidativfluorierung von Aryldifluorsulfuranen¹²⁾, Sulfoxiden²⁾ und Sulfinsäurefluoriden beweisen, daß sich freies Fluor auch dann noch an Elementorganica mittlerer Bindigkeit des Nichtmetalls ohne tiefgreifende Zerstörung der organischen Peripherie zu addieren vermag, wenn dessen Fluorophilie durch elektronenziehende Substituenten erniedrigt ist.

Experimenteller Teil

Mikroanalysen: Laboratorium F. Pascher, Bonn. – ^{19}F - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR s. Legende der Tab. – Sämtliche Versuche wurden unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit in Schutzgasatmosphäre (Ar, He) durchgeführt.

Ausgangsmaterialien: Benzolsulfinsäurefluorid (**1a**) wurde nach einem Lit.-Hinweis⁹⁾, **1b** aus dem entsprechenden Natrium-sulfinat¹³⁾ und SF_4 ¹⁴⁾ analog erhalten.

Benzolsulfinsäurefluorid (1a) und p-Fluorbenzolsulfinsäurefluorid (1b): Zu einer Suspension von 150 mmol scharf getrocknetem (1d, $100^\circ\text{C}/0.001$ Torr) Na-Sulfinat in 200 ml CH_2Cl_2 werden im geschlossenen Vakuumsystem (Hg-Manometer) unter Magnetrührung bei -78°C ca. 21.6 g (200 mmol) SF_4 aufkondensiert. Man läßt 4 h nachrühren und anschließend innerhalb 24 h langsam auf Raumtemp. kommen, wobei die Hauptmenge des entstehenden SO_2 abgast. Die Suspension wird über eine Umkehrfritte filtriert, das Filtrat i. Ölpumpenvak. (mit flüssigem N_2 gekühlte Kühlfalle) vorsichtig eingeeengt, die restliche Flüssigkeit destilliert und bei ca. -78°C (Trockeneis) aufbewahrt, um die Sulfonsäurefluoridbildung einzuschränken. Ausb.: 15.5 g (72%) **1a** vom Sdp. $38-40^\circ\text{C}/0.2$ Torr bzw. 5.6 g (23%) **1b** vom Sdp. $39^\circ\text{C}/0.6$ Torr.

1b: $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2\text{OS}$ (162.2) Ber. C 44.44 H 2.49 F 23.43

Gef. C 44.17 H 2.62 F 22.60 Molmasse 165 (kryoskop. in Benzol)

Selbst frisch bereitete Substanzproben von **1a** bzw. **b** enthalten nach ¹⁹F- und ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopischer Untersuchung (CDCl₃, Glasrohr, s. Tab.) geringe Beimengungen der korrespondierenden Sulfonsäurefluoride **3a**¹⁵⁾ und **b**¹⁶⁾ (vgl. hierzu auch Lit.-Hinweis⁹⁾), wie durch Zugabe authentischer Belegsubstanzen gezeigt werden konnte.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Arylschwefeltrifluoridoxide 2a, b durch Direktfluorierung: In eine Suspension von 50.0 mmol frisch dargestelltem **1a** bzw. **b** und 2.10 g (50.0 mmol) NaF in 250 ml wasserfreiem (P₂O₅) CFCl₃ (Teflonkolben mit Tefloneinleitungsrohr und -80°C umlaufgekühltem Intensivkühler aus Pyrex-Glas) wird unter Magnetührung bei -78°C ein verdünnter Fluorstrom von max. 20 ml F₂ auf 100 ml He pro min geleitet. Die über ein Rotametersystem eingestellte F₂/Inertgas-Mischung wird durch eine Metallspirale in einem -115°C EtOH-Slush-Bad zusätzlich vorgekühlt. - Da das eingeleitete Fluor nur zum Teil addiert wird, ist die Umsetzung erst nach Zugabe eines ca. 3-fachen Überschusses vollständig. Weitgehende Überfluorierung oder Überschreitung der F₂-Konzentration reduziert die Ausbeute durch CH-Substitution und/oder S-Ar-Bindungsspaltung. Zur Erzielung optimaler Ausbeuten empfiehlt sich die ¹⁹F-NMR-Kontrolle durch Probennahme. - Die Fluorierungssuspension wird anschließend direkt bei Raumtemp. i. Ölpumpenvak. weitgehend aufkonzentriert, mit ca. 10 ml CHCl₃ versetzt und in eine Mikrodestillationsapparatur aus Glas übergeführt. Einmalige Destillation ergibt 3.5 g (38%) **2a** vom Sdp. 48-50°C/0.5 Torr bzw. 2.2 g (22%) **2b** vom Sdp. 68°C/1.5 Torr.

Nach den ¹⁹F-NMR-Spektren sind sowohl **2a** als auch **2b** selbst unter striktem Feuchtigkeitsausschluß mit ≤ 5% Arylsulfonsäurefluorid **3a, b** verunreinigt (s. Elementaranalyse von **2a**).

2a: C₆H₅F₃OS (182.2) Ber. C 39.56 H 2.77 F 31.29

Gef. C 40.21 H 2.83 F 30.58 Molmasse 178 (kryoskop. in Benzol)

2b wurde aufgrund vergleichbarer ¹⁹F- und ¹³C{¹H}-NMR-Parameter unter Berücksichtigung der Verschiebungsinkremente für die *p*-Fluorsubstitution¹⁷⁾ identifiziert.

Difluorphenylsulfoxonium-tetrafluoroborat (4a): In einer „Vakuum-Line“ (Hg-Manometer, Quarzglas) wird unter Magnetührung bei -78°C eine Lösung von 3.64 g (20 mmol) leicht mit **3a** verunreinigtem **2a** in 50 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ mit 1.36 g (20.0 mmol) vorkondensiertem BF₃ versetzt. Man läßt langsam innerhalb 12 h auf Raumtemp. kommen, filtriert den Niederschlag über eine Umkehrfritte ab und trocknet ihn bei ca. 50°C i. Vak. der Hg-Dampfstrahlpumpe; Ausb. 4.34 g (87%) an feinkristallinem **4a**. Sublimation einer Substanzprobe bei 120°C/0.001 Torr oder Umkristallisation aus wenig heißem CH₃CN ergibt analysenreines **4a** vom Zers.-P. 122°C.

C₆H₅BF₆OS (250.0) Ber. C 28.83 H 2.02 S 12.83 Gef. C 28.87 H 2.07 S 12.81

2a durch Einwirkung von NaF auf **4a:** Unter striktem Feuchtigkeitsausschluß wird ein inniges Gemenge von 2.50 g (10.0 mmol) **4a** mit ca. 1.26 g (30.0 mmol, Überschuß) NaF in einer Mikrodestillationsapparatur aus Glas i. Vak. (0.8 Torr) langsam auf eine Badtemp. von 150°C erhitzt. In der Vorlage werden 1.30 g (71%) **2a** vom Sdp. 52°C/0.8 Torr aufgefangen, die mit Spuren **3a** verunreinigt sind (¹⁹F-NMR). Alternativ läßt sich ¹⁹F-NMR-spektroskopisch zeigen, daß mit NaF in CH₃CN-Lösung **2a** aus **4a** schon quantitativ bei Raumtemp. freigesetzt wird.

Literatur

- 1) Fluorierte Elementorganica: Oxidative Flüssigphasen-Direktfluorierung, 7. Mitteil.; 6. Mitteil.: Lit.²⁾; Teil der Habilitationsschrift, Univ. Bonn 1979.
- 2) I. Ruppert, Angew. Chem. **91**, 941 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 880 (1979).
- 3) Dieser Befund wird unabhängig durch einen neueren Übersichtsartikel bestätigt: J. M. Shreeve, Isr. J. Chem. **17**, 1 (1978).
- 4) P. L. Goggin, H. L. Roberts und L. A. Woodward, Trans. Faraday Soc. **57**, 1877 (1961).

- ⁵⁾ D. S. Ross und D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 34.
- ⁶⁾ R. J. Gillespie, *Angew. Chem.* **79**, 885 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 819 (1967).
- ⁷⁾ I. Ruppert und V. Bastian, *Angew. Chem.* **90**, 226 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 214 (1978).
- ⁸⁾ I. Ruppert, *Chem. Ber.* **112**, 3023 (1979).
- ⁹⁾ Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Angaben von F. Seel, R. Budenz, R. D. Flaccus und R. Staab, *J. Fluorine Chem.* **12**, 437 (1978).
- ¹⁰⁾ F. Seel und O. Detmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **301**, 113 (1959).
- ¹¹⁾ R. Mews, *Angew. Chem.* **90**, 561 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 530 (1978).
- ¹²⁾ I. Ruppert, *J. Fluorine Chem.* **14**, 81 (1979).
- ¹³⁾ F. Muth, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. IX, S. 325, Thieme, Stuttgart 1955.
- ¹⁴⁾ W. Kwasnik, in *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie (G. Brauer)*, 3. Aufl., Bd. 1, S. 183, Enke, Stuttgart 1975.
- ¹⁵⁾ W. Davies und J. H. Dick, *J. Chem. Soc.* **1931**, 2104.
- ¹⁶⁾ J. T. Gerig und D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 233 (1974).
- ¹⁷⁾ E. Breitmaier und G. Bauer, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S. 61, Thieme, Stuttgart 1977.

[202/79]