

Received: December 22, 1978

SHORT COMMUNICATION

Cis/trans-isomere Diphenylschwefeltetrafluoride durch Elementarfluorierung
von Diphenylsulfid

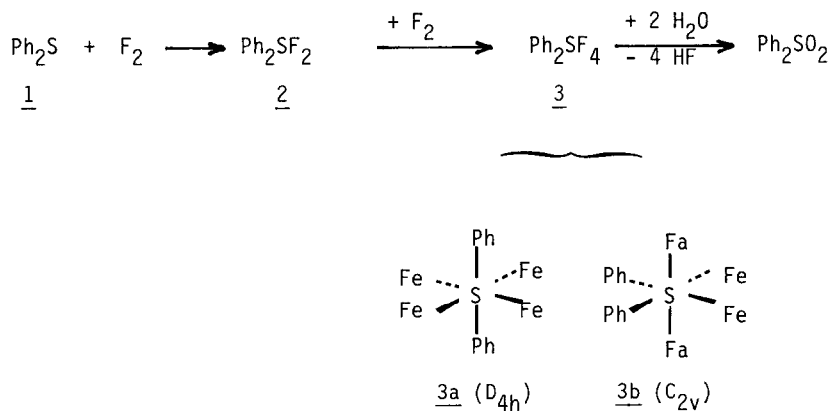
INGO RUPPERT

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

In den isoelektronischen $[\text{Ph}_2\text{ZF}_4]^-$ -Baugruppen $[\text{Ph}_2\text{SiF}_4]^{2-}$ [1], $[\text{Ph}_2\text{PF}_4]^-$ [2] und Ph_2SF_4 [3] besetzen die 4 Fluoratome des verzerrt oktaedrischen Ligandensatzes nach ^{19}F -NMR-Untersuchungen die äquatorialen Plätze, während den elektropositiveren Phenylresten die C_4 -axialen Positionen vorbehalten bleiben. Die alternative cis-Anordnung wurde bislang unseres Wissens nicht aufgefunden, obschon Beispiele dieses Substitutionsmusters speziell am hexavalenten Schwefel mit Komplexen und/oder stark elektronegativen Liganden durchaus bekannt sind: cis-(FSO_2O) $_2\text{SF}_4$ [4], cis-(F_5SO) $_2\text{SF}_4$ [5], cis-(CF_3O) $_2\text{SF}_4$ [6] und in Isomerenmischung: (F_2SN) $_2\text{SF}_4$ [7] sowie (CF_3) $_2\text{SF}_4$ [8]. Diphenylschwefeltetrafluorid (3) wurde zuerst durch Einwirkung von Trifluormethoxyfluorid auf Diphenylsulfid (1) erhalten und ^{19}F -NMR-spektroskopisch hinreichend als das trans-Isomere 3a charakterisiert [3]. Einen hinsichtlich des Fluorierungsmittels vorteilhafteren direkten Zugang fanden wir jetzt in der Gasfluorierung von in CFCl_3 gelöstem 1. Hierbei addiert die auf diesem Weg auch in Reinsubstanz isolierbare Sulfuranvorstu-

Fluorierte Elementorganica: Oxidative Flüssigphasen-Direktfluorierung,
5. Mitteilung - 4. Mitteilung s. Lit. [9].

fe 2 [9] langsam ein weiteres Mol Fluor zum cis/trans-Gemisch der Tetrafluoride (Molverhältnis 3a:3b ca. 1:2 nach ^{19}F -NMR).



Folgende Befunde belegen das gleichzeitige Auftreten zweier stereoisomerer Persulfurane:

Das Produktgemisch hydrolysiert in Chloroform unter Zusatz von wenig Triethylamin einheitlich zu Diphenylsulfon (^{13}C -NMR-spektroskopischer Vergleich mit einer authentischen Probe).

Es weist im Massenspektrum neben Diphenylsulfoxid und Diphenylsulfon (Hydrolyse der Primärstufe 2 bzw. von 3) ein mit der Zusammensetzung von 3 übereinstimmendes Molekül-Ion und Fragmentierungsmuster auf.

Im Fluorspektrum werden neben dem bekannten Singulett für die Transform 3a (+ 64.5 ppm Entschirmung gegenüber CFCl_3 als Lösungsmittel und internem Standard) zwei einfache Triplett-Muster ($\text{Fe} = + 102.4$, $\text{Fa} = + 42.6$ ppm, $^2\text{J}(\text{FaFe}) = 97$ Hz) beobachtet, die den chemisch äquivalenten, nach erster Ordnung koppelnden Fluorpaaren der Anordnung 3b entsprechen. Homoentkoppelung läßt die korrespondierenden Fluorresonanzen erwartungsgemäß jeweils zu einem Singulett zusammenschmelzen. Ein Vergleich mit cyclischen Tetrafluorpersulfuranen [3], in denen die Fluoratome durch die Anbindung des Organylen-Segmentes in stilisiert diaxial/diäquatoriale Lage gezwungen

werden, bestätigt nach Verschiebungsparametern und Kopplungskonstanten zusätzlich Struktur 3b und erlaubt außerdem die getroffene Zuordnung der Multiplett-Signale.

Da sich ^{19}F -NMR-spektroskopisch nach einer Woche keine gravierende Änderung im cis/trans-Verhältnis erkennen läßt, ein nachfolgender intramolekularer Umordnungsprozeß also auszuschließen ist, müssen für die unterschiedlichen Befunde der CF_3OF - bzw. F_2 -Oxidation mechanistische Aspekte ausschlaggebend sein. Denkbar wäre, daß bei der CF_3OF -Einwirkung ein bezüglich der Phenylreste rein transständiges Zwischenprodukt $\text{Ph}_2\text{SF}_3(\text{OCF}_3)$ präformiert wird, aus dem sekundär stereospezifisch COF_2 eliminiert wird, während die einstufige, elektrophile Fluoraddition an 2 je nach Annäherung der F_2 -Achse in oder senkrecht zur Ebene aus Phenylliganden und freiem Elektronenpaar cis- bzw. trans-Produkt liefert.

Arbeitsvorschrift (vergleiche auch Lit.[10])

In eine Lösung von 9.30 g (50.0 mmol) 1 in 250 ml wasserfreiem CFCl_3 (Teflonkolben mit Tefloneinleitungsrohr und aufgesetztem Glasintensivkühler, -90°C Umlaufkühlung) wird unter Magnetrührung bei -78°C ein verdünnter Fluorstrom von max. 20 ml F_2 auf 100 ml He pro min geleitet. Hierzu wird die Fluor/Schutzgas-Mischung in einer Metallspirale auf ca. -115°C (Ethanol-Slush-Bad) vorgekühlt. Da nur ein Bruchteil der eingeleiteten Fluormenge abreagiert, muß der Reaktionsablauf durch Probennahme überwacht werden. Wie die ^{19}F -NMR-Kontrolle zeigt, benötigt vor allem die erneute Fluoraddition an das weitgehend in Suspension anfallende Sulfuran 2 (+ 6.8 ppm) eine erhöhte Dosierzeit, so daß die Umsetzung erst nach Zugabe eines 6- bis 7-fachen Fluorüberschusses vollständig ist. Zur Vermeidung eines durch HF-Spuren katalysierten Fluoraustausches werden die NMR-Untersuchungen an frisch abgefüllten Proben in teflonausgekleideten Röhren durchgeführt. Alternativ hat sich auch die Verwendung von Glasröhren unter Zusatz von wenig Et_3N bewährt.

DANK

Herrn Prof. Dr. R. Appel (Universität Bonn) danke ich für die großzügige Unterstützung meiner Untersuchungen über die oxidative Direktfluorierung.

REFERENZEN

- 1 N. Ishikawa und K. Kuroda, Nippon Kagaku Zasshi (Japan) 89 (1968) 699 [Chem.Abstr. 70 (1969) 28992 u].
- 2 S.C. Peake, M.J.C. Hewson und R. Schmutzler, J.Chem.Soc. A (1970) 2364.
- 3 D.B. Denney, D.Z. Denney und Y.F. Hsu, J.Am.Chem.Soc. 95 (1973) 8191.
- 4 J.M. Shreeve und G.H. Cady, J.Am.Chem.Soc. 83 (1961) 4521.
- 5 C.J. Merrill und G.H. Cady, J.Am.Chem.Soc. 85 (1963) 912.
- 6 a) L.C. Duncan und G.H. Cady, Inorg.Chem. 3 (1964) 850;
b) T. Kitazume und J.M. Shreeve, J.Am.Chem.Soc. 100 (1978) 492.
- 7 R. Höfer und O. Glemser, Angew.Chem. 85 (1973) 1105, Angew.Chem.Int. Ed.Engl. 12 (1973) 1000.
- 8 T. Abe und J.M. Shreeve, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 9 (1973) 465.
- 9 I. Ruppert, "Diorganylchalkogen (S, Se, Te)-Difluoride durch Direktfluorierung der Sulfide, Selenide und Telluride", Chem.Ber. im Druck.
- 10 I. Ruppert und V. Bastian, Angew.Chem. 90 (1978) 226; Angew.Chem.Int. Ed.Engl. 17 (1978) 214.