

Received: May 15, 1981

ISOLIERBARE, O-VERBRÜCKTE SULFINSÄUREFLUORID/BF₃-ADDUKTE
Ar-S(F)O·BF₃ [1]

INGO RUPPERT

Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1 (B. R. D.)

SUMMARY

Interaction of gaseous BF₃ with the sulfinic acid fluorides 1a,b yields the O-bridged adducts Ar-S(F)O·BF₃ 2a,b (a: Ar = Ph, b: Ar = p-F(C₆H₄)). Their structure is established by low temperature ¹³C {¹H}-NMR and their reactions. Compounds of type 2 are intermediates in Lewis-acid catalyzed aromatic sulfonylation.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Einwirkung von BF₃-Gas auf die Sulfinsäurefluoride 1a,b führt zu den isolierbaren, O-koordinierten Addukten Ar-S(F)O·BF₃ 2a,b (a: Ar = Ph, b: Ar = p-F(C₆H₄)). Ihre Struktur wird aus Tieftemperatur-¹³C {¹H}-NMR-Befunden und dem Reaktionsverhalten abgeleitet. Verbindungen vom Betain-Typ 2 sind Intermediate der "Lewis-Säure"-katalysierten Aromatsulfonylierung.

EINLEITUNG

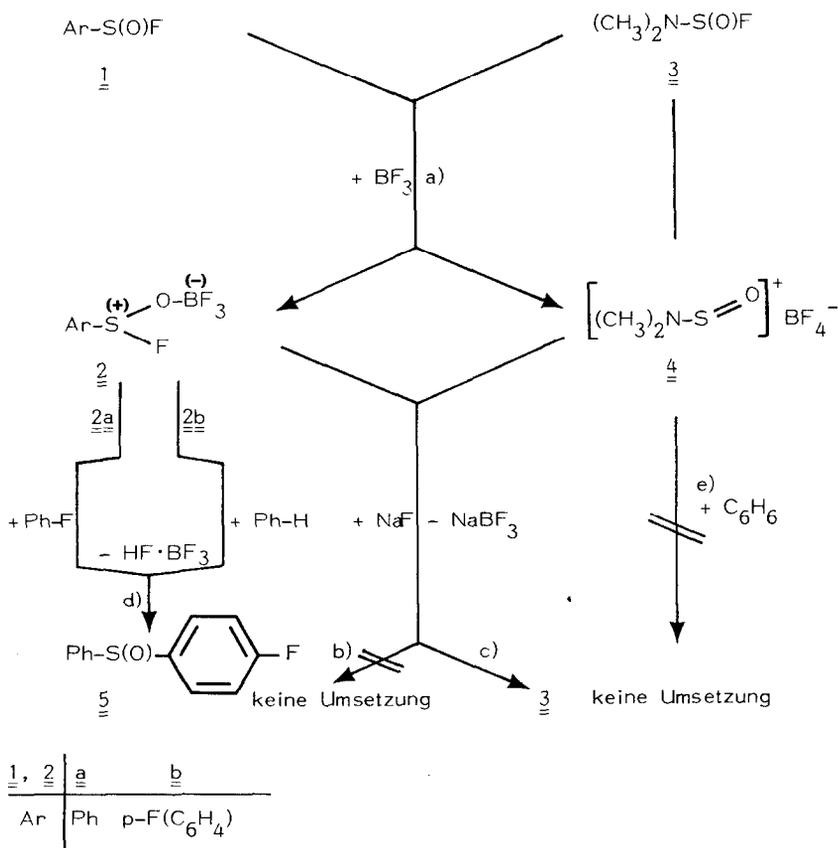
Oxidfluoride des sechs-bindigen Schwefels, wie Schwefel(VI)-oxidtetrafluorid [2] und seine Mono- [3] und diarylierten Derivate [4] vereinigen sich mit den Fluor-Lewis-Säuren BF₃, PF₅ oder AsF₅ zu stabilen Additionsverbindungen, die sich zur Lagerung und Reinigung der Neutralverbindungen vorteilhaft verwenden lassen. Der rein ionogene Aufbau dieser Addukte wird z.B. für die Tetrafluorborate [Ar_nS(O)F_{3-n}]⁺BF₄⁻ (n = 1,2) u.a. eindeutig durch die Fluorkopplung des schwefelständigen Fluoratoms mit dem Arylrest im ¹³C {¹H}-NMR-Spektrum bewiesen [3,4].

* Herrn Prof. Dr. Heinrich Puff (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn) zum 60. Geburtstag am 1. Nov. 1981 gewidmet.

Von den Oxidfluoriden $\text{Ar}_n\text{S}(\text{O})\text{F}_{2-n}$ des vier-bindigen Schwefels hingegen sind entsprechende stabile BF_3 -Addukte nicht bekannt [5]; die Stammsubstanz Thionylfluorid ($n = 0$) bildet keine isolierbaren Fluoro-onium-Verbindungen [2,6].

BEFUNDE UND DISKUSSION

Unter Berücksichtigung dieses Kenntnisstandes war die Entstehung eines Niederschlags bei der Einwirkung von BF_3 -Gas auf die CFCl_3 -Lösung der Arylsulfinsäurefluoride 1a, b zunächst überraschend.



Die durch Tieftemperatur-Filtration isolierte Festsubstanz 2a, b erwies sich aufgrund der korrekten Elementaranalyse als äquimolares Addukt der eingesetzten Komponenten, zersetzt sich jedoch undefiniert ab ca. -20°C beim Auf-

wärmen zu einem nicht näher charakterisierbaren braunen, viskosen Öl. Diese Thermolabilität steht im Gegensatz zu der Beständigkeit der eingangs erwähnten Tetrafluorborate von Schwefel(VI)-oxidfluoriden und des vergleichsweise synthetisierten Salzes 4 [7] mit wohlbekanntem, mesomer stabilisiertem Dimethylaminosulf(IV)oxonium-Kation [8].

Desweiteren läßt sich aus 2a, b durch Zugabe von Fluorid-Donatoren (Gl.(b)) das korrespondierende Sulfinsäurefluorid nicht wieder in Freiheit setzen, während 4 nach Gl.(c) dieser Fluoridierung zugänglich ist.

Darüber hinaus reagiert 2a bzw. b mit Fluorbenzol oder Benzol nach Gl.(d) zu dem gleichen gemischten Diarylsulfoxid 5 – eine Umsetzung, die mit dem ionogenen 4 unter analogen Bedingungen nicht zu realisieren ist (Gl.(e)).

Der Beweis, daß es sich bei 2 und 4 um unterschiedlich strukturierte BF_3 -Addukte handelt, wird neben diesen präparativen Befunden schließlich durch die in situ durchgeführten NMR-spektroskopischen Untersuchungen erbracht. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 2a werden unterhalb der Zersetzungstemperatur zunächst vier Einzellinien für die unterschiedlichen Kohlenstoffatome des Phenylringes registriert, die im Falle von 2b mit der erwarteten Kopplung [3] durch die para-Fluorsubstitution des Arylrestes jeweils zu Dublett-Signalen aufgespalten sind. Das direkt an den Schwefel gebundene (SC-1)-Atom erfährt gegenüber der Neutralverbindung eine deutliche Hochfeldverschiebung (s. exp. Teil) – ein Effekt, der mit der Positivierung des Schwefelatoms einhergeht und dementsprechend auch bei Schwefel(VI)-oxid-Kationen beobachtet wird [4].

Erst weitere Abkühlung der NMR-Proben 2a, b auf unterhalb -50°C läßt die Dublettaufspaltung durch das schwefelständige Fluoratom erkennen. Diese zusätzliche Wechselwirkung beweist, daß BF_3 das Fluoratom in den Edukten 1a bzw. b nicht, wie in 3, abzieht, sondern hier alternativ über den Sauerstoff koordiniert. Den Befund, daß sich die strukturdiagnostisch wichtige (SF)-Kopplung nur bei tiefen Temperaturen auswirkt, führen wir auf das Einfrieren eines durch Spuren HF katalysierten Fluorid-Austausches in 2a, b zurück.

Im komplementären ^{19}F -NMR-Experiment wird das (SF)-Signal von 2a, b gegenüber den Edukten bei höherem Feld beobachtet. Seine temperaturkontrollierte Hochfeldverschiebung und eine von der eingesetzten BF_3 -Menge abhängige Hochfeldlage deuten auf eine partielle Rückdissoziation der gelösten Addukte in ihre Ausgangskomponenten (im Gleichgewicht) hin.

Wenn auch die Arylsulfinsäure/ BF_3 -Addukte wegen ihrer thermolabilen Betain-Struktur nicht – wie ursprünglich konzipiert – zur Abtrennung der sie begleitenden Sulfonsäurefluoride [3] herangezogen werden können, so erhellt doch ihre Isolierung den Ablauf der von Olah diskutierten "Lewis-Säure"-katalysierten

Sulfinylierung von Aromaten [9].

Unsere vergleichenden Versuche nach Gl.(d) und (e) machen wahrscheinlich, daß nicht dem Sulfoxonium-Kation von 4, sondern dem dreifach koordinierten Schwefel in 2a,b die Rolle des reaktiven elektrophilen Schlüsselintermediates zukommt.

EXPERIMENTELLES

Arbeitsvorschrift zur Darstellung der BF₃-Addukte 2a,b:

Eine Lösung von ca. 50 mmol frisch synthetisiertem Sulfinsäurefluorid 1a bzw. b [10] in 150 ml CFCl₃ wird im Vakuum-System (Hg-Manometer) bei -75°C unter Magnetrührung mit der äquimolaren Menge in einer Kühlfalle (-115°C - EtOH-Slushbad) vorkondensiertem BF₃-Gas versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wird nach ca. 1 h über eine kühlbare Umkehrfritte (Kryostat-Umlaufkühlung) unterhalb -40°C abfiltriert und i. Vak. der Hg-Dampfstrahlpumpe von leicht flüchtigen Anteilen befreit; praktisch quantitative Ausb. einer farblosen Festsubstanz, die sich ab -20°C langsam unter Braunfärbung und Öl-bildung irreversibel zersetzt.

2a: C₆H₅BF₄OS (212.0) Ber. F 35.85 S 15.09
Gef. F 36.20 S 14.76

Mit NaF können aus 2a,b die Neutralverbindungen 1a,b nach Gl.(b) nicht regeneriert werden, während sich auf gleichem Wege synthetisiertes

Dimethylaminosulfoxonium-tetrafluoroborat 4 [7]:

¹⁹F-NMR (CH₃CN): δ = -148.0 ppm (s, BF₄),

¹³C {¹H}-NMR (CD₃CN): δ = 41.7 ppm (s, NCH₃)

durch Zugabe von NaF quantitativ in das Sulfinsäurefluorid-Edukt 3 [11]:

¹⁹F-NMR (CH₃CN): δ = +40.5 ppm (s, SF),

¹³C {¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 31.3 ppm (s, NCH₃)

überführen ließ (Gl.(c)).

NMR-spektroskopische Untersuchungen an 2a,b :

Die Adduktbildung wurde direkt im NMR-Rohr nachvollzogen, da 2a,b nur unter partieller Zersetzung in die zur Vermessung notwendige homogene Phase überführt werden konnte. Als Lösungsmittel, interner Heterolock und Standard für das ¹³C {¹H}-Experiment diente hierbei CD₂Cl₂.

In einer "Vakuum-Line" (Hg-Manometer) mit NMR-Rohr als Reaktionsgefäß werden bei -196°C (flüssiger N₂) zu ca. 10 mmol 1a,b in 3 ml CD₂Cl₂ die äquimolare Menge BF₃ aufkondensiert. Man läßt die glasig erstarrte Reaktionsmasse unter stetigem Schütteln langsam auf -20°C kommen und vermißt die resultierende, leicht gelblich gefärbte Lösung (evtl. mit etwas Konzentrations-

niederschlag) im auf -60°C vorgekühlten Probenkopf (Varian FT 80 A, Multi-kernsystem; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 20.0 MHz, auf TMS als Standard umgerechnet, ^{19}F -NMR: 74.8 MHz, CFCl_3 ext.).

Neben Spuren Arylsulfonsäurefluorid-Verunreinigungen der eingesetzten Sulfinsäurefluoride [3] werden im ^{19}F - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Tiefemperaturspektrum nur die Signale von 2a und b beobachtet.

2a (-60°C) :

^{19}F -NMR: $\delta = -9.5$ (s, SF), -145.0 ppm (s, BF),

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 141.1$ (d, $^2\text{J}(\text{FSC-1}) = 8.8$ Hz, C-1), 125.0 (d, $^3\text{J}(\text{FSC-2}) = 3.1$ Hz, C-2), 129.8 (s, C-3), 136.1 ppm (d, $^5\text{J}(\text{FSC-4}) = 2.6$ Hz, C-4).

C-2 und C-3 ließen sich unter Berücksichtigung der Verschiebungskremente für die p-Fluorsubstitution in 2b zuordnen, wobei hier die Abstufung der Fluoraromaten-Kopplung genutzt wurde.

NMR-Parameter der eingesetzten Sulfinsäurefluoride 1a, b s. Lit. [3].

2b (-60°C) :

^{19}F -NMR: $\delta = -6.0$ (s, SF), -97.7 (s, CF), -144.0 ppm (s, BF),

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 133.5$ (dd, $^2\text{J}(\text{FSC-1}) = 11.0$ Hz, $^4\text{J}(\text{FC-1}) = 2.9$ Hz, C-1), 129.3 (dd, $^3\text{J}(\text{FSC-2}) = 2.4$ Hz, $^3\text{J}(\text{FC-2}) = 10.5$ Hz, C-2), 117.9 (d, $^2\text{J}(\text{FC-3}) = 23.4$ Hz, C-3), 167.5 ppm (dd, $^5\text{J}(\text{FSC-4}) = 2.5$ Hz, $\text{J}(\text{FC-4}) = 259.0$ Hz, C-4).

Sowohl die Verschiebung des SF-Signals im ^{19}F - als auch die Lage des C-1-Atoms im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 2a bzw. b variiert leicht mit der eingesetzten BF_3 -Menge (partielle Rückdissoziation in die Ausgangskomponenten in Lösung).

Sulfinylierungsreaktion mit 2a bzw. b nach Gl.(d) :

50.0 mmol tiefemperaturisoliertes 2a (2b) werden bei -40°C in 100 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, mit 70 mmol Fluorbenzol (Benzol) versetzt und unter Magnetrührung langsam auf Raumtemp. erwärmt. Man läßt noch 1 d nachrühren und arbeitet hydrolytisch auf. Ausschütteln mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung, Trocknung der organischen Phase mit CaCl_2 und Destillation i. Vak. ergibt (p-Fluorphenyl)phenylsulfoxid (Ausb.: 73%) vom Sdp. $127^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{FOS}$ (220.3) Ber. C 65.44 H 4.12 S 14.56

Gef. C 65.10 H 3.98 S 14.22

Molmasse 220 (nach MS).

^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -108.3$ ppm (s, F),

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 145.7$ (d, $^6\text{J}(\text{FC-1}) = 1.0$ Hz, C-1), 124.6 (s, C-2), 129.4 (s, C-3), 131.2 (s, C-4), 141.6 (d, $^4\text{J}(\text{FC-1'})$)

= 3.2 Hz, C-1'), 127.1 (d, $^3J_{\text{FC-2}'}$) = 8.9 Hz, C-2'), 116.6 (d, $^2J_{\text{FC-3}'}$) = 22.6 Hz, C-3'), 164.2 ppm (d, $J_{\text{FC-4}'}$) = 252.0 Hz, C-4').

Mit dem Tetrafluoroborat 4 wurde unter analogen Reaktionsbedingungen nach Gl.(e) keine Sulfinylierung von Benzol beobachtet.

LITERATUR

- 1 Fluorierte Elementorganica 11. Mitteilung; 10. Mitteil.: I. Ruppert, Z.Anorg.Allg.Chem. , im Druck.
- 2 F. Seel und O. Detmer, Z.Anorg.Allg.Chem. 301, 8 (1959).
- 3 I. Ruppert, Chem.Ber. 113, 1047 (1980).
- 4 I. Ruppert, Angew.Chem. 91, 941 (1979); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 18, 880 (1979), Nachr.Chem.Techn.Lab. 28, 66 (1980).
- 5 J.M.Shreeve, Acc.Chem.Res. 6, 387 (1973).
- 6 Allerdings konnten durch neuere Raman-Tieftemperaturuntersuchungen Donor-Acceptor-Wechselwirkungen $\text{F}_2\text{S}(\text{O}) \cdots \text{AsF}_5/\text{SbF}_5$ nachgewiesen werden: G.S.H. Chen und J. Passmore, J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1979, 1257.
- 7 Unabhängig auch von R. Mews und H. Henle, J.Fluorine Chem. 14, 495 (1979) beschrieben.
- 8 W.Warthmann und A. Schmidt, Z.Anorg.Allg.Chem. 418, 61 (1975).
- 9 G.A. Olah und J. Nishimura, J.Org.Chem. 39, 1203 (1974).
- 10 Die in Lit. [3] angegebene Ausbeute an 1b läßt sich mit 2.5-molarem Überschuß an SF_4 auf 87% steigern.
- 11 M. Goehring und G. Voigt, Chem.Ber. 89, 1050 (1956).