

Received: May 15, 1981

OSBrF, ein neues gemischt substituiertes Thionylhalogenid durch Direktfluorierung von OSBr₂

INGO RUPPERT

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität ·
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1 (B.R.D.)

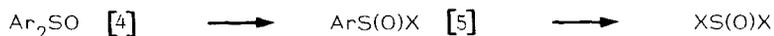
EINLEITUNG

Die Einwirkung unverdünnten Fluors auf in Substanz vorgelegtes Thionylchlorid wurde bereits von H. Moissan, dem Altvater der Elementarfluor-Chemie, untersucht [1]. Neben einer Hauptmenge an Thionylfluorid berichtete er über ein weiteres zunächst nicht identifiziertes Schwefeloxidfluorid.

Nach neueren Untersuchungen dürfte es sich hierbei um das Tetrafluorid OSF₄ handeln. Seine Bildungsweise wird durch eine nachfolgende F₂-Übertragung auf OSF₂, einer literaturbekannten Darstellungsmöglichkeit, verständlich [2].

Da die Produktzusammensetzung von Direktfluorierungen, wie wiederholt gezeigt [3], sehr stark von den Reaktionsbedingungen abhängt, haben wir die gleiche Umsetzung in CFCI₃-Lösung bei -78°C mit Inertgas verdünntem Fluor nachvollzogen.

In der Folge abnehmender Organylsubstitution an Schwefel(IV)-oxiden



wäre auch hier primär eine analoge Addition zum ersten gemischt halogenierten OSX₂F₂ als vermutlich reaktiver Zwischenstufe denkbar.

ERGEBNISSE

Die ¹⁹F-NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigte jedoch neben Spuren OSF₄ die Entstehung von OSCIF und OSF₂ als einzige SF-Spezies an. Gleichzeitig ließ sich molekulares Chlor in der Dampfphase über der Frigolösung massenspektroskopisch nachweisen.

Die Ausweitung auf das weniger leicht zugängliche [6], aber begieriger F₂-Gas aufnehmende Thionylbromid (1) führte zu vergleichbaren Ergebnissen. Das Reaktionsgeschehen läßt sich hier zusätzlich leicht visuell verfolgen. Nach kurzer Induktionsperiode bildet sich ein hellgelber Niederschlag von unter diesen Bedingungen instabilem Brommonofluorid (2), der während des Fluorierungs-

prozesses langsam wieder in Lösung geht. Stattdessen fällt zunehmend elementares Brom aus, das anschließend mit Cyclohexen abgefangen werden kann. Im ^{19}F -NMR-Spektrum tiefkalter CFCl_3 -Proben wird neben dem nach Verschiebungslage gesicherten OSF_2 ein weiteres, neues Singulett registrierbar (s. Tab.). Dieses muß - untermauert durch sein reaktives Verhalten - dem bislang unbekanntem Thionylbromidfluorid (3) (neue Gmelin-Übersicht [7]) zugeordnet werden.

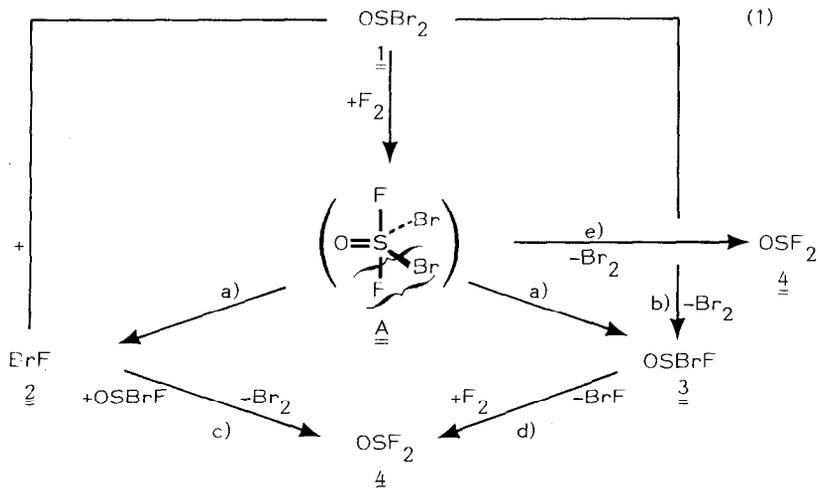
Tab.

^{19}F -NMR-Verschiebungsdaten der Schwefeloxidfluoride im Vergleich^{a)}

	OSF_2	OSClF	OSBrF	OSF_4
$\delta(\text{F})$ [ppm] ^{b)}	+76.2	+79.0	+74.6	+81.0

- a) Sämtliche Daten wurden an authentischen Verbindungen in ca. 10%-iger CFCl_3 -Lösung (Varian EM 390, 84.7 MHz, CFCl_3 zugleich als Standard) bei Raumtemp. erhalten; sie weichen von Literaturangaben z.T. beträchtlich ab.
 b) Neue Vorzeichen-Konvention.

Auch wenn bislang keinerlei Hinweise für eine zwischenzeitliche Präsenz der angestrebten Schwefel(VI)-oxidtetrahalogenide erhalten werden konnten, macht der nachfolgend diskutierte Reaktionsablauf die Produktbildung plausibel.



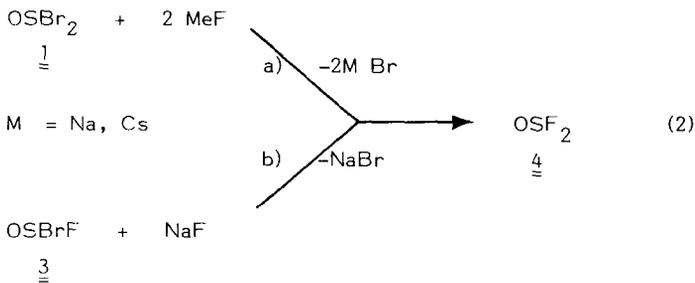
Nach der üblichen Koordinationsaufweitung um 2 Fluoratome wird aus dem trigonal-bipyramidal strukturierten Intermediat A-BrF eliminiert (Gl.(1a)). Dieses Halogenfluorid kondensiert nach Gl.(b) als (Br⁺)-Quelle mit noch vorhandenem OSBr₂ ((Br⁻)-Quelle) unter Bildung eines weiteren Moleküls OSBrF (3) und setzt dabei Brom frei.

Die hohe Beimengung an OSF₂ (4) läßt sich zwanglos auf die sekundäre Einwirkung von BrF auf bereits gebildetes OSBrF (Gl.(1c)) oder dessen wiederholte Auffluorierung zurückführen (Gl.(1d)).

Nicht auszuschließen ist ebenfalls die direkte Br₂-Abspaltung an A (Gl.(1e)), wobei allerdings eine biequatoriale Eliminierung unwahrscheinlich ist. Schneller Positionswechsel des nach den Prioritätsregeln trigonal-bipyramidal angeordneten Ligandensatzes [8], wie er im vergleichbaren OSF₄ aufgefunden wird [9], könnte jedoch eine Debromierung aus präformierter axial-equatorialer Brom-Anordnung initiieren.

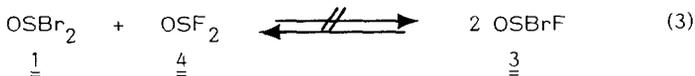
Die hier eingeschlagene Additions/Eliminierungs-Strategie mit einem oxidativ wirksamen Reagenz wie Fluor scheint Voraussetzung für die Genese des gemischten Bromidfluorids 3 zu sein [10].

Unabhängige Syntheseversuche, wie die vorsichtige Fluoridierung mit Metallfluoriden, führt ohne erkennbare Zwischenstufe zur Zweifach-Substitution.



Mit diesen Befunden steht auch der schnelle und quantitative Br/F-Austausch an 3 durch Zugabe von NaF unter Kronenether-Katalyse (Gl.(2b)) in Übereinstimmung.

Desgleichen ließ sich in äquimolarer Mischung der symmetrischen Dihaloenide spektroskopisch keine Neuverteilung feststellen; die Einzelkomponenten liegen in Lösung unverändert nebeneinander vor.



Vielmehr wird eine langsame Rückreaktion nach Gl.(3) beobachtet; beim Aufbewahren von CFCl_3 -gelöstem 3 erfolgt bei Raumtemperatur im Verlauf einiger Tage eine vollständige Symmetrisierung.

Bezüglich seiner chemischen Eigenschaften reiht sich 3 damit nahtlos in die Klasse der gemischt halogenierten Thionyl-Verbindungen ein. OSCIF ist erwartungsgemäß etwas stabiler, neigt jedoch gleichermaßen zur Zersetzung [11], während für OSBrCl der reversible Charakter der zu Gl.(3) analogen Kommutierung die Isolierung reinen Bromdichlorids ebenfalls verhindert [12].

LITERATUR

- Fluorierte Elementorganica: Oxidative Flüssigphasen-Direktfluorierung, 13. Mitteil. - 12. Mitteil. s. Lit. [3].
- 1 H. Moissan und P. Lebeau, Compt.Rend. 130, 1436 (1960); Ann.Chim.Phys. 26, 145 (1902).
 - 2 F.B. Dudley, G.H. Cady und D.F. Eggers, J.Amer.Chem.Soc. 78, 1553 (1956).
 - 3 I. Ruppert, Tetrahedron Lett., im Druck.
 - 4 I. Ruppert, Angew.Chem. 91, 941 (1979), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 18, 880 (1979); Nachr.Chem.Techn.Lab. 28, 66 (1980).
 - 5 I. Ruppert, Chem.Ber. 113, 1047 (1980).
 - 6 D.P. Stevenson und R.A. Cooley, J.Amer.Chem.Soc. 62, 2477 (1940).
 - 7 D. Hänssgen und E. Odenhausen, in Handbuch der anorganischen Chemie (Gmelin), 8. Aufl., 1. Erg.-Bd.
 - 8 R.J. Gillespie, Angew.Chem. 79, 885 (1967); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 6, 819 (1967).
 - 9 P.L. Goggin, H.L. Roberts und L.A. Woodward, Trans.Faraday Soc. 57, 1877 (1961).
 - 10 H. Jonas, Z.Anorg.Allg.Chem. 265, 273 (1951).
 - 11 H.S. Booth und F.C. Mericola, J.Amer.Chem.Soc. 62, 640 (1940).
 - 12 R. Steudel und D. Lautenbach, Z.Naturforsch. 24B, 350 (1969).