

Received: February 2, 1983; accepted: April 10, 1983

BEITRAGE ZUR CHEMIE DES BROMTRIFLUORIDS 1. TEIL
PENTAFLUORPHENYLBROM(III)DIFLUORID UND -BIS(TRIFLUORACETAT)

HERMANN JOSEF FROHN und MATTHIAS GIESEN

Fachgebiet Anorganische Chemie der Universität - Gesamthochschule - Duisburg, D 4100 Duisburg 1, Bismarckstr. 90
(B.R.D.)

SUMMARY

BrF_3 reacts with $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$ to form $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_2$, a volatile, colourless, and thermally stable solid, which melts at 35 - 36 °C without decomposition. Its chemical and spectroscopic properties are in contrast to the product described by Sams [1]. The reactivity of the Br-F-bonds in $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_2$ allows displacement of fluorine by groups stable against oxidation. With trifluoroacetic acid anhydride $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}[\text{O}(\text{O})\text{CCF}_3]_2$ is formed as the first stable carboxylate of Br(III).

EINLEITUNG

In den letzten beiden Jahren berichtete Sams [1 - 4] über die Darstellung von Pentafluorphenylderivaten von BrF_3 , BrF_5 , ClF_3 und Cl_2F_4 . In allen Fällen erfolgte die Synthese durch Oxidation von $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ (X = Br und Cl) mit Fluor unter Druck bei erhöhter Temperatur. Die Produkte wurden gaschromatographisch aufgetrennt und durch ^{19}F -NMR-, MS- und IR-Spektren zugeordnet.

Am Beispiel des $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_2$ konnten wir zeigen, daß es sich bei dem Sams'schen Produkt nicht um das formulierte Pentafluorphenylderivat des BrF_3 handelt.

Bei der Darstellung von Pentafluorphenylderivaten der Halogenfluoride wählten wir im Gegensatz zur oxidativen Fluorierung den Syntheseweg der nukleophilen Substitution der Halogenfluoride.

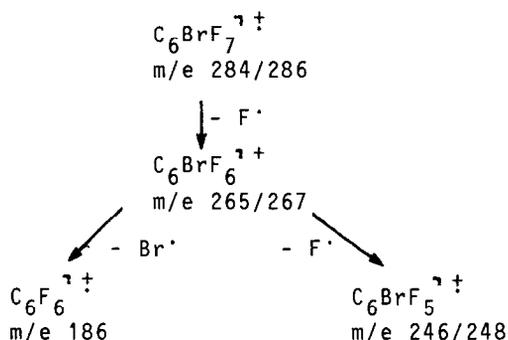
So reagiert BrF_3 in CCl_3F mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$ unter Bildung von Pentafluorphenylbrom(III)difluorid und SiF_4 (qualitativ als $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{py}$ nachgewiesen). Das durch Tieftemperaturkristallisation gereinigte Produkt zeigt wesentlich andere Eigenschaften als das von Sams beschriebene Produkt.

$\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_2$ ist ein farbloser Feststoff, der bei 35 - 36 °C schmilzt und kurzfristig in FEP auf 85 °C erwärmt keine Zersetzung zeigt. Das ^{19}F -NMR-Spektrum bei 35 °C in CCl_3F weist 4 Signale aus: die am Aromaten gebundenen Fluoratome ergeben Verschiebungen (δ -Werte sind bezogen auf CCl_3F , gemessen wurde gegenüber C_6F_6 (intern) mit $\delta = -162,9$) von -133,2 ppm (ortho F, rel. Int. 2), -144,0 ppm (para F, rel. Int. 1), -156,8 ppm (meta F, rel. Int. 2), und die bromgebundenen Fluoratome zeigen Resonanz bei -44,5 ppm ($-\text{BrF}_2$, S, rel. Int. 2; Halbwertsbreite bei 35 °C: 13,8 Hz). Zum Vergleich die ^{19}F -NMR-Verschiebungswerte von BrF_3 und $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ unter vergleichbaren Bedingungen: BrF_3 : $\delta = -16,3$ ppm (S) und $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$: $\delta = -132,7$ ppm (ortho), -154,9 ppm (para), -160,9 ppm (meta).

Ein Vergleich mit den ^{19}F -NMR-Verschiebungswerten ($\delta/\text{ppm} = +134,55$, -132,40, -154,50 und -160,50) des flüssigen Produktes von Sams zeigt, daß die von ihm angegebenen Fluorresonanzen des Aromaten mit denen des Eduktes $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ gut übereinstimmen und die der BrF_2 -Gruppe gegenüber dem Stammkörper BrF_3 durch Einführen einer C_6F_5 -Gruppe eine Tieffeldverschiebung um ca. 150 ppm erfahren haben müßte.

Zieht man zum Vergleich die bekannten Systeme $\text{IF}_5/\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ [5] und $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ [6] heran, so ist festzustellen, daß mit der Substitution des Fluors im Halogenfluorid durch die weniger elektronegative Pentafluorphenylgruppe [7] aber eine Hochfeldverschiebung des halogengebundenen Fluors einhergeht, ebenso wie dabei das para-Fluor der C_6F_5 -Gruppe eine signifikante Niederfeldverschiebung erfährt.

Das FI-Massenspektrum zeigt ausgehend vom intensivsten Peak, dem Molekülionenpeak m/e 284/286 (mit der zu fordernden Bromisotopenverteilung), folgende Fragmentierung:

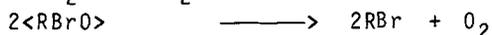


Das Vorliegen eines zum Pentafluorphenylbrom(III)difluorid konstitutionsisomeren Bromheptafluorocyclohexadiens scheidet u.a. aufgrund des NMR-Datensatzes aus.

Nach Hydrolyse bestimmt sich das iodometrisch ermittelte Redoxäquivalent entgegen den Erwartungen zu Null:



Vermutlich tritt eine schnelle Redoxreaktion des primären Hydrolyseproduktes ein:

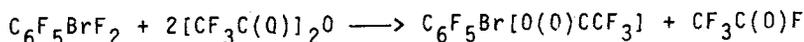


Analoge Beobachtungen macht man auch bei reinem BrF_3 unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen.

Chemisch läßt sich die Existenz des $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_2$ nachweisen, indem man die reaktiven Brom-Fluor-Bindungen mit Nukleophilen umsetzt.

Während Carboxylate des Iod(III) [8] im Gegensatz zu denen des Iod(I) [9] bei Raumtemperatur stabil sind, ist nichts über die Existenz von Carboxylaten des Brom(III) bekannt. Versuche der Umsetzung von BrF_3 mit Trifluoressigsäureanhydrid waren nicht erfolgreich [10].

Wir berichten nun über die erste Darstellung eines Carboxylates des Brom(III). Setzt man Pentafluorphenylbrom(III)difluorid mit überschüssigem Trifluoressigsäureanhydrid um, so entsteht neben Trifluoracetylfluorid das gesuchte Pentafluorphenylbrom(III)bis(trifluoracetat):

12

Der hellgelbe Feststoff schmilzt bei 64 °C unter Zersetzung. Neben gasförmigen Zersetzungsprodukten kann als flüssiges Zersetzungsprodukt C_6F_5Br nachgewiesen werden.

Thermoanalytische Untersuchungen im Edelmetallautoklaven zeigen bei 76 °C das Maximum einer exothermen Reaktion an.

Neben der Information aus dem Neutralisationsäquivalent, daß bei der Hydrolyse zwei Mol Säure pro Mol Substanz entstehen, sprechen insbesondere ^{19}F -NMR- und FI-massenspektrometrische Ergebnisse für die Konstitution eines Pentafluorphenylbrom(III)bis(trifluoracetats). ^{19}F -NMR-Resonanzsignale einer CCl_3F -Lösung von 2 zeigen Verschiebungen von - 73,4 ppm (S, rel.Int. 6, $-O_2CCF_3$), - 129,6 ppm (M, rel. Int. 2, $o-C_6F_5$), - 139,8 ppm (TT, rel.Int. 1, $p-C_6F_5$) und - 155,4 ppm (M, rel. Int. 2, $m-C_6F_5$). Auffällig ist dabei die Tieffeldverschiebung des paraständigen Fluors im Vergleich zu 1 mit - 144,0 ppm und C_6F_5Br mit - 154,9 ppm. Wir führen diese Effekte auf eine Elektronenverarmung in p- und o-Position durch mesomere Wechselwirkung des Aromaten mit dem Brom(III) zurück und auf eine geringere Rückbindung des Trifluoracetatsauerstoffs verglichen mit Fluor [11].

Ein FI-MS-Spektrum von 2 mit genügend hohem Totalionenstrom erhält man erst kurz unterhalb des Zersetzungspunktes. Dabei steigt die Intensität des Molekülions in einem sehr kleinen Temperaturintervall vor der Zersetzung stark an, ehe durch stoßartige Zersetzung die Messung abgebrochen wird.

Die starke Absorption bei 1725 cm^{-1} im IR-Spektrum spricht aufgrund ihrer hohen Lage gegen eine ionogene Br-O-Bindung[12]. Auch wenn sie um 52 cm^{-1} niedriger liegt als im Pentafluorphenylester der Trifluoressigsäure [13], dürften die Bindungsverhältnisse vergleichbar sein mit denen zwischen I-O in den Pentafluorphenyliod(III)dibenzoaten [14], wo jeweils einer der Carboxylat-Sauerstoffe Bestandteil der T-förmigen Bindungsanordnung am Iod ist und der zweite - der "Ketosauerstoff" - "secondary-bonds" [15] zum Iod ausbildet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Reaktionen wurden in Gefäßen aus PFA oder FEP unter Schutzgas durchgeführt. Die Substanzhandhabung erfolgte in einer Glovebox.

^{19}F -NMR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer R12B-Spektrometer gemessen; Verschiebungen berechnet auf CCl_3F ; interner Standard: C_6F_6 mit $\delta = -162,9$ ppm.

Die FI-Massenspektren wurden mit einem Varian MAT 311 A aufgenommen. IR-Spektren wurden an AgCl -Sandwich-Preßlingen mit einem Perkin Elmer Gitterspektrometer 577 gemessen. $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$ wurde nach prinzipiell literaturbekannten Verfahren [16] dargestellt.

Pentafluorphenylbrom(III)difluorid

1,04 g Br_2 - und HF-freies BrF_3 (7,60 mmol) wurden bei -78 °C in 5,2 ml CCl_3F suspendiert. Nach schnellem Aufwärmen auf -5 bis 0 °C wurden unter Rühren binnen 40 Minuten $\leq 2,67$ g HF-freies $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$ (10,59 mmol) zugetropft, bis an der Eintropfstelle ein weißer Niederschlag entstand. Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte keine Edukte mehr, neben dem Zielprodukt jedoch Spuren an $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ und Bromheptafluor-cyclohexadienen.

Nach Filtration mittels PTFE-Fritte wurde das Filtrat auf -78 °C abgekühlt, der farblose Feststoff separiert und 5mal aus ca. 1,5 ml CCl_3F rekristallisiert. Die Trocknung des Feststoffs erfolgte letztendlich 4,5 h bei Raumtemperatur und ca. 10^{-2} mbar.

Ausbeute: 1,01 g $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_2$ (46,7 %)

mp.: $35 - 36$ °C

IR: $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$

1635 (s), 1630 (s), 1530 - 1490 (vs), 1430 (m), 1420 (sh),
1370 (m), 1350 (m), 1300 (m), 1260 (m), 1240 (m), 1165 -
1120 (s), 1095 (vs), 1045 (m), 1010 (vs), 990 (vs), 830 (vs),
810 (sh), 720 (m), 660 (w), 625 (w), 585 (w), 550 - 460 (vs),
485 (sh), 440 (vw), 395 (m), 360 (w), 310 (w), 290 (w).

Pentafluorphenylbrom(III)bis(trifluoracetat)

350 mg $C_6F_5BrF_2$ (1,23 mmol) wurden bei 0 °C in 1,6 ml CCl_3F gelöst und mit 1,3 ml $(CF_3CO)_2O$ (ca. 9,3 mmol) versetzt. Sofort setzte eine Gasentwicklung ein. Es wurde noch 1 Stunde lang gerührt. Die gelbe Lösung wurde dann bei ca. 10^{-2} mbar/ ≤ 0 °C zur Trockne eingeengt. Dabei erhält man $\frac{2}{3}$ als hellgelben Feststoff.

Ausbeute: 530 mg (91,1 %)

mp.: 64 °C (unter heftiger Zersetzung)

IR: $\bar{\nu}/cm^{-1}$

1760 (sh), 1725 (vs), 1630 (m), 1510 (vs), 1425 (m), 1360 (vs), 1335 (vs), 1295 (s), 1230 (s), 1170 - 1160 (vs), 1090 (vs), 1040 (s), 1000 (vs), 985 (vs), 855 (vs), 835 (s), 820 (vs), 775 (vs), 730 (vs), 720 (sh), 600 (s), 500 (vs, b), 410 (w), 390 (m), 305 (w), 295 (sh).

DANKSAGUNG

Wir danken der Kali-Chemie AG, Hannover, für die Überlassung von Chemikalien und Herrn Prof. Dr. P. Sartori für seine Unterstützung.

LITERATUR

- 1 J.A. Obaleye und L.C. Sams
J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 2259 (1981).
- 2 J.A. Obaleye und L.C. Sams
Inorg. Nucl. Chem. Letters, 16, 343 (1980).
- 3 J.A. Obaleye und L.C. Sams
J. Fluorine Chem., 18, 31 (1981).
- 4 J.A. Obaleye, R. Rahbarnooi und L.C. Sams
Vortrag 105, 10th International Symposium on Fluorine Chemistry, Vancouver 1982.
- 5 J.A. Berry, G. Oates und J.M. Winfield
J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 509.
- 6 M. Schmeisser, K. Dahmen und P. Sartori
Chem. Ber., 103, 307 (1970).

- 7 A.G. Massey, E.W. Randall und D. Shaw
Chem. Ind. (London), 1244 (1963).
- 8 M. Schmeisser, K. Dahmen und P. Sartori
Chem. Ber., 100, 1633 (1967)
- 9 H. Carlsohn
Habilitationsschrift, Leipzig 1932.
- 10 D. Naumann
Privatmitteilung.
- 11 V.V. Lyalin, G.P. Syrova, V.V. Orda, L.A. Alekseeva und
L.M. Yagupol'skii
Zh. Org. Khim., 6, 1420 (1970).
- 12 K.O. Christe und D. Naumann
Spectrochim. Acta, 29 A, 2017 (1973).
- 13 R. Fuller, J.F. White, A.J. Kacmarek und I.J. Solomon
Can. J. Chem., 44, 2346 (1966).
- 14 H.J. Frohn, J. Helber und A. Richter
Chem. Ztg., im Druck.
- 15 N.W. Alcock
Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 15, 1 (1972).
- 16 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk
zur 8. Auflage, Band 25 Perfluorhalogenorgano-Verbindungen
der Hauptgruppenelemente, Teil 4 Verbindungen mit Elementen
der 1. bis 4. Hauptgruppe (außer Kohlenstoff),
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1975.