

Received: April 16, 1986; accepted: May 16, 1986

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES BROMPENTAFLUORIDS

1. TEIL: PENTAFLUORPHENYLBROM(V)TETRAFLUORID

W. BREUER und H.J. FROHN

Fachgebiet Anorganische Chemie der Universität, Gesamthochschule, Duisburg, Lotharstr. 1, D 4100 Duisburg 1 (BRD.)

SUMMARY

$C_6F_5BrF_4$ results as product when BrF_5 is reacted with $C_6F_5SiF_3$ in aprotic, weak basic medium. $C_6F_5BrF_4$ is a volatile, colourless solid, melting at 88 °C without decomposition. Its chemical and spectroscopic properties are in contrast to the product described by Sams. Spectroscopic properties and some oxidation-reactions of $C_6F_5BrF_4$ are discussed.

EINLEITUNG

In den Jahren 1980-1984 berichtete Sams [1-4] über die Darstellung von Pentafluorphenylderivaten der bekannten Halogenfluoride BrF_3 , BrF_5 und ClF_3 und des unbekanntem Stammkörpers Cl_2F_4 . Alle Synthesen erfolgten durch Oxidation von C_6F_5X ($X = Cl$ und Br) mit Fluor unter Druck bei erhöhten Temperaturen. Schon im Falle des Pentafluorphenylbrom(III)difluorids [5] konnten wir durch Synthese auf einem Alternativweg (Fluor-Pentafluorphenyl-Substitution am BrF_3) aufzeigen, daß das Sams'sche Produkt kein Pentafluorphenylderivat des BrF_3 war.

Durch Übertragung des im BrF_3 -Fall erfolgreichen Synthesekonzeptes auf das BrF_5 -System gelang uns die Darstellung von Pentafluorphenylbrom(V)tetrafluorid. Die Eigenschaften und spektroskopischen Daten zeigen, daß es sich bei dem Sams'schen Produkt [1] nicht um das vorgegebene Pentafluorphenylderivat des BrF_5 handelt.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Darstellung von Organoderivaten der Halogenfluoride kann prinzipiell nach vier Methoden erfolgen:

- a) Oxidative Fluorierung des monovalenten Halogens in Organohalogenverbindungen RX ($X = \text{Halogen}$)
- b) Metathetischer Austausch von Y in polyvalenten Organohalogenverbindungen RXY_2 oder RXY_4
- c) Elektrophile Substitution am aromatischen Edukt durch Fluorhalonium - Ionen
- d) Nukleophile Substitution eines Fluoratoms durch einen Organorest im Halogenfluorid XF_3 oder XF_5

Sams [1] gibt vor, durch Fluorierung von C_6F_5Br mit elementarem Fluor gemäß Methode a) $C_6F_5BrF_4$ erhalten zu haben. Winfield [6], der die oxidative Fluorierung von C_6F_5Br mit ClF_3 untersuchte, beobachtete keine Oxidation des Halogens, sondern nur die des Aromaten und fand u.a. die Cyclohexene C_6BrClF_8 und C_6BrF_9 .

Da bislang keine Organobrom(V)dioxide oder analoge Verbindungen bekannt sind, scheidet Methode b) als Alternativdarstellungsmethode für $C_6F_5BrF_4$ aus.

Yakobson [7] fand, daß Methode c) bei Einsatz von C_6HF_5 und BrF_4^+ nicht das erwünschte elektrophile Substitutionsprodukt lieferte, sondern überwiegend Oxidationsprodukte des Aromaten (bevorzugt Cyclohexadiene).

In Fortsetzung unserer Arbeiten über Fluorsubstitution bei Halogenfluoriden [5,8] wählten wir die Fluor-Pentafluorphenyl-Substitution beim BrF_5 zur Darstellung von $C_6F_5BrF_4$. Als Pentafluorphenylüberträger wurde $C_6F_5SiF_3$ mit BrF_5 in schwach basischem Milieu (unterhalb $0^\circ C$) umgesetzt. Neben SiF_4 , welches als Pyridin-Addukt nachgewiesen wurde, fiel ein farbloser Feststoff an, aus dem sich die Zielverbindung bei $21^\circ C / 5 \cdot 10^{-4}$ Pa heraussublimieren ließ.

Vorversuche hatten gezeigt, daß die Reaktion in Chlorfluorkohlenwasserstoffen nicht in der gewünschten Form abläuft, daß stattdessen neben C_6F_6 Oxidationsprodukte des Aromaten, wie 1-Bromheptafluorocyclohexadien-1,4 und Dekafluorocyclohexen gefunden werden. In reinem Acetonitril oder in K 114 in Gegenwart der 4-fachen molaren Menge an CH_3CN - bezogen auf BrF_5 - erhält man, wie oben beschrieben, das Zielprodukt. Damit zeigt BrF_5 große Ähnlichkeit mit der Reaktionschemie des IF_5 , von dem bekannt ist [9], daß in Gegenwart der schwachen Base CH_3CN , die äquatorial koordiniert, die axiale Position für den nukleophilen Angriff aktiviert wird. Aktivierung durch CH_3CN ist im Falle von BrF_3 nicht erforderlich, bei dem der Fluor-Pentafluorphenyl-Austausch auch in Abwesenheit von CH_3CN erfolgreich ist [5].

$C_6F_5BrF_4$ ist ein farbloser kristalliner Feststoff, der bei $88^\circ C$ schmilzt und kurzfristig in FEP auf $100^\circ C$ aufgeheizt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Eine exotherme Zersetzung tritt bei $138^\circ C$ im DTA-Autoklaven auf. Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak mit der zu fordernden Bromisotopenverteilung. Die Fragmentierung des Molekülions erfolgt auf zwei Wegen: zum einen durch sukzessive Fluorradikalabspaltung bis zum $C_6BrF_4^{7+}$ -Ion und zum anderen durch Bromradikalabspaltung, gefolgt von Fluorradikalabspaltungen.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt deutlich die Fehlinterpretation durch Sams, der sein Produkt mit dem exakten Verschiebungswertsatz von C_6F_5Br beschreibt und folglich auch keine Verschiebung für die BrF_4 -Gruppe findet.

In Tabelle 1 sind die ^{19}F -NMR-Daten von $C_6F_5BrF_4$ im Vergleich mit BrF_5 und C_6F_5Br sowie bekannten Pentafluorphenylverbindungen der Brom(III)-, Iod(III)- und I(V)-fluoride zusammengestellt. Aus diesen Daten sind folgende eindeutigen Tendenzen abzulesen:

1. Ersatz von halogengebundenem Fluor durch die Pentafluorphenylgruppe bedingt einen signifikanten Hochfeldshift für die noch am Halogen gebundenen Fluoratome (im $Br(V)$ -Fall um ca. 46 ppm).

TABELLE 1

19F-NMR-Daten für C₆F₅BrF₄ und verwandte Verbindungen

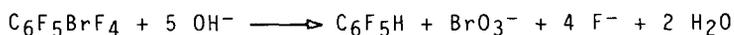
Verbindung	chemische Verschiebung δ /ppm; negative Werte = hochfeldig von CCl ₃ F			
	Hal. gebundenes Fluor	(o-C ₆ F ₅)	(p-C ₆ F ₅)	(m-C ₆ F ₅)
C ₆ F ₅ BrF ₄	86,1 (T, -BrF ₄)	-133,3	-142,6	-157,3
BrF ₅	270 (Fax) 132 (F _{eq})			
C ₆ F ₅ Br		-132,7	-154,9	-160,9
Sams [1]		-132,70	-154,98	-160,96
zum Vergleich				
C ₆ F ₅ BrF ₂	-44,5 (S*, -BrF ₂)	-133,2	-144,0	-156,8
BrF ₃	-16,3 (S)			
C ₆ F ₅ IF ₂	-160,8 (-IF ₂)	-123,1	-144,6	-157,1
IF ₃	nicht bekannt			
C ₆ F ₅ IF ₄	-12,0 (T, -IF ₄)	-130,5	-144,8	-158,8
IF ₅	50,1 (Fax) 1,4 (F _{eq})			
C ₆ F ₅ I		-119,3	-152,5	-159,6

* Halbwertsbreite bei 350C: 13,8 Hz

2. Das paraständige Fluoratom der C_6F_5 -Gruppe erfährt in polyvalenten Halogenverbindungen eine deutliche Tieffeldverschiebung im Vergleich zur monovalenten Halogenverbindung (im Br(V)-Fall um ca. 12 ppm). In der pentavalenten Bromverbindung wird die Verschiebung des p-Fluoratoms tieffeldiger gefunden als in der trivalenten Bromverbindung.

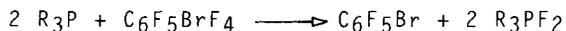
Der vorliegende ^{19}F -NMR-Datensatz stützt die Annahme, daß die C_6F_5 -Gruppe, die weniger elektronegativer als Fluor ist [10], in die axiale Position geht. In Übereinstimmung mit dieser Substitution wird eine Kopplung zwischen den ortho Aromatenfluoratomen und den vier äquatorialen Fluoratomen am Brom von 29,0 Hz gefunden. Die gemessenen Verschiebungswerte und Intensitätsverhältnisse sprechen für das Vorliegen von $C_6F_5BrF_4$ und sind nicht in Einklang zu bringen mit einem konstitutionsisomeren Bromnonafluor-cyclohexen. Das IR-Spektrum von $C_6F_5BrF_4$ weist bei 625, 585, 560, 530 und 490 cm^{-1} Absorptionen auf, die dem BrF_4 -Schwingungssystem zugeordnet werden können.

Das Neutralisationsäquivalent besagt, daß pro mol $C_6F_5BrF_4$ vier mol Base zur Neutralisation nach vorheriger Hydrolyse benötigt werden. Im Falle des Redoxäquivalentes ist eine pH-Abhängigkeit festzustellen: nach Hydrolyse im Neutralen und Säuren werden pro mol $C_6F_5BrF_4$ 4 mol Elektronen aufgenommen, dagegen bei Hydrolyse im Alkalischen ($pH > 10$) werden als Folge der C-Br-Bindungsspaltung 6 mol Elektronen aufgenommen.



Das im Vergleich zum $C_6F_5BrF_2$ andersartige Oxidationsverhalten nach Hydrolyse führen wir auf unterschiedliche Stabilität der Oxide zurück. $C_6F_5BrF_2$ zeigt nach Hydrolyse praktisch keine Oxidationswirkung; d.h. C_6F_5BrO ist instabil und zerfällt spontan zu C_6F_5Br und O_2 . Dagegen stabiler muß $C_6F_5BrO_2$ in wäßriger Lösung sein, was die Redoxäquivalentbestimmung belegt. Hier werden aber weitere Untersuchungen zur Synthese von Arylbromdioxiden noch näheren Aufschluß geben müssen.

Auch aus gezielten Redoxreaktionen läßt sich $C_6F_5BrF_4$ als Derivat des BrF_5 ableiten. So vermag es in stöchiometrischem Umsatz Phosphane zu Fluorphosphoranen zu oxidieren:



R = C_6F_5 , C_6H_5

Negativ polarisiertes Chlor in Element-Chlor-Verbindungen wird durch $C_6F_5BrF_4$ zu elementarem Chlor oxidiert:



Wider Erwarten erweist sich das Oxidationspotential von $C_6F_5BrF_4$ verglichen mit $C_6F_5BrF_2$ experimentell als kleiner. So wird C_6F_5I nicht zu $C_6F_5IF_2$ oder $C_6F_5IF_4$ und Iod nicht zu IF_5 oxidiert.

Arbeiten zur Einführung mehrerer Pentafluorphenylgruppen ins BrF_5 -Molekül und Fluorsubstitutionsreaktionen im $C_6F_5BrF_4$ sind geplant.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Reaktionen wurden unter Schutzgas in Gefäßen aus PFA oder FEP durchgeführt. Die Handhabung der Substanzen erfolgte in der Braun-Glovebox MB 100 G. ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit dem Bruker FT-Spektrometer WP 80SY bei 75,39 MHz gemessen; Verschiebungen berechnet auf CCl_3F ; interner Standard C_6F_6 mit $\delta = -162,9$ ppm gesetzt. EI-Massenspektren wurden mit dem Varian-Spektrometer MAT 311A aufgenommen. IR-Spektren wurden an $AgCl$ -Sandwich-Preßlingen mit einem Perkin Elmer Gitterspektrometer 577 gemessen. DTA-Messungen wurden mit dem Netzsch-System 404 in Autoklaven (4571) durchgeführt. Neutralisationsäquivalente (NÄ) und Redoxäquivalente (RÄ) [8] wurden nach schonender Hydrolyse (Probe in ca. 1 ml CH_3CN bei $-35^\circ C$ gelöst und anschließend mit feuchtem CH_3CN unterhalb $0^\circ C$ hydrolysiert und dann mit Wasser verdünnt) bestimmt. $C_6F_5SiF_3$ wurde nach prinzipiell literaturbekannten Verfahren [11] präpariert.

Pentafluorphenylbrom(V)tetrafluorid

2,11 g (12,06 mmol) BrF_5 (Br_2 - und HF-frei) wurden bei -78°C in 7 ml Kaltron K114 gelöst und mit 2,00 g (48,7 mmol) CH_3CN versetzt. Bei 0°C wurden unter Rühren langsam 3,06 g (12,14 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$ - gelöst in 4 ml K114 - zuge- tropft. Dabei trat eine leichte Gelbfärbung der Lösung ein und SiF_4 entstand (Nachweis als Pyridin-Addukt). Zur Ver- vollständigung der Reaktion wurde über Nacht bei 0°C ge- rührt. Nach Abkühlen auf -40°C konnte das ausgefallene Roh- produkt abfiltriert werden. Bei -40°C wurde mit K11 gewa- schen und bei 0°C im Vakuum getrocknet. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Sublimation (Bad: 21°C , Finger: -20°C , $5 \cdot 10^{-4}$ Pa).

1,80 g (5,57 mmol) $\hat{=}$ 46,2 % $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_4$ wurden so isoliert. Aus der Mutterlauge wurden nach Einengen auf gleichem Wege wie oben noch weitere 478 mg (1,48 mmol) $\hat{=}$ 12,3 % $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_4$ erhalten.

Gesamtausbeute 2,278 g $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_4$ (58,5 %).

mp.: 88°C (verschlossenes FEP-Röhrchen)

Analysen:

Neutralisationsäquivalent/ $\text{g}(\text{mol}_{\text{OH}^-})^{-1}$:	81,54	(80,74)
M/g mol^{-1} aus NÄ	326,16	(322,96)
Redoxäquivalent/ $\text{g}(\text{mol}_{\text{e}^-})^{-1}$: (saure Hydrol.)	84,02	(80,74)
M/g mol^{-1} aus RÄ	336,07	(322,96)
Redoxäquivalent/ $\text{g}(\text{mol}_{\text{e}^-})^{-1}$: (bas. Hydrol.)	53,94	(53,83)
M/g mol^{-1} aus RÄ	323,67	(322,96)
F (hydrolysisierbar)	22,38 %	(23,53 %)

(berechnet für C_6BrF_9)

IR: $\hat{=}$ / cm^{-1}

1625 (s), 1515 (vs), 1490 (sh), 1370 (m), 1340 (m), 1275 (w), 1260 (m), 1100 (s), 1010 (s), 975 (sh), 810 (sh), 790 (s), 765 (w), 720 (s), 625 (sh), 585 (vs), 560 (sh), 530 (sh), 490 (m), 440 (w), 405 (m), 370 (m).

MS: m/e (rel. Int.)

324/322 (23), 305/303 (7), 286/284 (7), 267/265 (6), 248/246 (97), 243 (10), 229/227 (2), 224 (10), 205 (38), 193 (7), 186 (64), 168 (65), 167 (96), 162 (13), 157 (1), 155 (23), 149 (6), 148 (14), 143 (9), 138 (1), 137 (9), 136

(7), 131 (7), 124 (9), 123 (7), 119 (2), 118 (10), 117 (100), 100 (5), 99 (27), 98 (22), 81/79 (14).

^{19}F -NMR: δ /ppm:

86,1 (T, 4, $-\text{BrF}_4$), $-133,3$ (M, 2, $o\text{-C}_6\text{F}_5$), $-142,6$ (M, 1, $p\text{-C}_6\text{F}_5$), $-157,3$ (M, 2, $m\text{-C}_6\text{F}_5$); $^4J_{\text{FF}} = 29,0$ Hz.

Oxidative Fluorierung von Triarylphosphanen mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_4$

$\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_4$ - gelöst in CH_3CN - wurde bei 0°C mit der doppelten Molmenge Triarylphosphan - gelöst in CH_3CN - versetzt. Die Reaktion wurde ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Bei Einsatz von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}$ resultierte neben $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ (δ /ppm: $-133,4$; $-154,9$ und $-160,7$) als Produkt $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ (δ /ppm: $1,6$ (D, 2, PF_2 , $^1J_{\text{PF}}=690,7$ Hz); $-133,4$ (M, 2, $o\text{-C}_6\text{F}_5$); $-145,9$ (M, 1, $p\text{-C}_6\text{F}_5$) und $-159,0$ (M, 2, $m\text{-C}_6\text{F}_5$) [12]. Im Falle von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ wurde neben $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PF}_2$ [13] (δ /ppm: $-36,6$ (D, 2, PF_2 , $^1J_{\text{PF}}=658,0$ Hz) HF und in untergeordnetem Maße C_6F_6 gefunden.

Reaktion von $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_4$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

Eine Lösung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_4$ in CH_3CN wurde tropfenweise mit der vierfachen Molmenge $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ versetzt. Leichte Wärmetönung und Gelbfärbung signalisierten eine spontane Reaktion. Dies bestätigte sich im ^{19}F -NMR-Spektrum. Quantitativ war $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_4$ verbraucht worden und $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (δ /ppm: $-155,8$; Dezett) gebildet worden.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit, 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, Inorg Nucl. Chem. Letters 16, (1980) 343.
- 2 J. A. Obaleye und L. C. Sams, J. Inorg. Nucl. Chem. 43, (1981) 2259.

- 3 J.A. Obaleye und L.C. Sams, J. Fluorine Chem. 18 (1981) 31.
- 4 J.A. Obaleye und L.C. Sams, J. Fluorine Chem. 24 (1984) 413.
- 5 H.J. Frohn und M. Giesen, J. Fluorine Chem. 24 (1984) 9.
- 6 J. A. Berry, G. Oates und J. M. Winfield, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 509.
- 7 V. V. Bardin, G. G. Furin und G. G. Yakobson, J. Fluorine Chem. 23, (1983) 67.
- 8 H.J. Frohn und W. Pahlmann, J. Fluorine Chem. 28 (1985) 191.
- 9 J. A. Berry, D. W. A. Sharp und J. M. Winfield, J. Chem. Res. (S) 1978, 377; (M) 1978, 4664.
- 10 A. G. Massey, E. W. Randall und D. Shaw, Chem. Ind. (London) 1963, 1244.
- 11 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 25: Perfluorhalogenorganoverbindungen der Hauptgruppenelemente, Teil 4: Verbindungen mit Elementen der 1. bis 4. Hauptgruppe (außer Kohlenstoff), Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1975.
- 12 M. Fild und R. Schmutzler, J. Chem. Soc (A) 1969, 840.
- 13 E. L. Muetterties, W. Mahler und R. Schmutzler, Inorg. Chem. 2, (1963) 613.