

Received: June 18, 1989; accepted: September 11, 1989

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES BROMPENTAFLUORIDS
2. TEIL: PHENYL-, FLUORPHENYL- UND TRIFLUORMETHYLPHENYL-
BROM(V)TETRAFLUORIDE

W. BREUER und H.J. FROHN

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

SUMMARY

Arylbromine(V)tetrafluorides $X-C_6H_4-BrF_4$ ($X = o-F, m-F, p-F, o-CF_3, m-CF_3, p-CF_3,$ and H) can be prepared by fluorine-aryl - substitution on BrF_5 in organic solvents. The influence of different aryl-transfer - reagents, of substituents in the aryl-group, of basicity of the solvent, and of reaction-temperature on this nucleophilic substitution-reaction including formation of by-products is discussed. The new aryl-bromine(V)tetrafluorides are characterized by $^{19}F-$, $^{13}C-$, $^1H-NMR-$, IR-, and MS-spectroscopy. Their thermal stability is verified by DTA-measurements.

ZUSAMMENFASSUNG

Arylbrom(V)tetrafluoride des Typs $X-C_6H_4-BrF_4$ ($X = o-F, m-F, p-F, o-CF_3, m-CF_3, p-CF_3,$ und H) können durch Fluor-Aryl - Substitution am BrF_5 in organischen Lösungsmitteln dargestellt werden. Diskutiert wird der Einfluß unterschiedlicher Aryl-Transfer-Reagenzien, von Substituenten in der Arylgruppe, der Basizität des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur auf die Reaktionsergebnisse dieser nukleophilen Substitution. Die neuen Arylbrom(V)tetrafluoride werden $^{19}F-$, $^{13}C-$, $^1H-NMR-$, IR-, und MS-spektroskopisch charakterisiert. Ihre thermische Stabilität wird durch DTA-Messungen belegt.

EINLEITUNG

Nach erfolgreicher Synthese von $C_6F_5BrF_4$ [1] und $C_6F_5BrF_2$ [2] durch Fluor-Pentafluorphenyl - Austausch am entsprechenden Bromfluorid gelang uns durch gezielte Anwendung der Fluor-Aryl - Substitution am BrF_5 erstmals die Synthese von wasserstoffhaltigen Arylbrom(V)tetrafluoriden $X-C_6H_4-BrF_4$ mit $X = o-F, m-F, p-F, o-CF_3, m-CF_3, p-CF_3$ und H.

Wir berichten über den Einsatz alternativer Arylüberträgersysteme beim Fluor-Aryl - Austausch am BrF_5 , untersuchen den Einfluß von -I - und +M - Substituenten im Arylrest, die Auswirkungen der Basizität des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur auf die Substitutionsreaktion und dabei anfallende Nebenprodukte und diskutieren die physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften der neuen Verbindungen insbesondere im Vergleich zu dem zuvor beschriebenen perfluorierten Organoderivat des BrF_5 : $C_6F_5BrF_4$ [1]

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

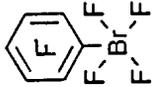
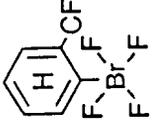
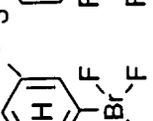
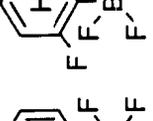
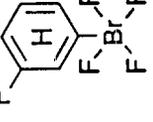
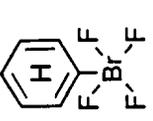
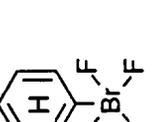
Für die Darstellung von Arylbrom(V)tetrafluoriden $RBrF_4$ sind prinzipiell vier Synthesewege denkbar:

1. die oxidative Fluorierung der monovalenten Organobrom-Verbindung R-Br
2. der metathetische Austausch von bromgebundenem X gegen Fluor in polyvalenten Organobrom(V)-Verbindungen $RBrX_4$
3. die elektrophile Substitution der Arylwasserstoff-Verbindung R-H durch das Tetrafluorbromonium-Kation $[BrF_4]^+$
4. die nukleophile Substitution von Fluor im Halogenfluorid BrF_5 durch einen Arylrest.

Da im Falle der oxidativen Fluorierung von C_6F_5Br mit seinem relativ oxidationsstabilen Arylrest anstelle additiver Fluorierung am Brom der aromatische Rest fluoriert wurde [3], erschien es wenig sinnvoll, die leichter oxidierbaren Aromaten $X-C_6H_4Br$ nach Methode 1 zu fluorieren. Arylbrom(V)dioxide oder analoge polyvalente Brom(V)-Verbindungen waren bislang nicht bekannt und standen daher nicht als Einsatzprodukte für den Metatheseweg 2 zur Verfügung. Der Versuch der elektrophilen Substitution war für C_6HF_5 von Jakobson [4] ohne Erfolg getestet worden. Die Methode der nukleophilen Fluor-Aryl - Substitution haben wir im Falle perfluorierter Arylgruppen erfolgreich bei den Halogenfluoriden BrF_3 [2], BrF_5 [1] und IF_5 [5] praktiziert. Im Falle von IF_5 konnten wir bereits exemplarisch zeigen, daß Arylgruppen des Typs $X-C_6H_4$ in das Halogen eingeführt werden können.

TABELLE 1

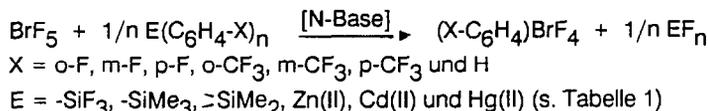
Übersicht über durchgeführte Fluor-Aryl - Substitutionen am Brompentafluorid

untersuchte Überträgersysteme							
RSi(CH ₃) ₃	+			(+)	+		+
R ₂ Si(CH ₃) ₂	+						
RSiF ₃	+		+		+		+
RSiF ₃ /2Py			+		+		
R ₂ SiF ₂ /2Py			+				
ZnR ₂	+						
CdR ₂	+						+
HgR ₂	-						+

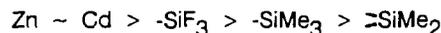
+ = erfolgreicher Fluor-Aryl - Austausch unter ArBrF₄-Bildung(+) = Fluor-Aryl - Austausch mit nachfolgendem Reduktionsschritt (ArBrF₂ - Bildung)

- = Reagens ermöglichte nicht die gewünschte Fluor-Aryl - Substitution

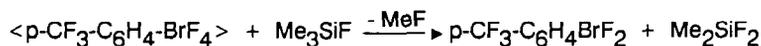
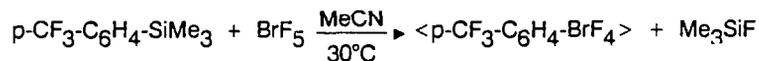
Die nukleophile Fluor-Aryl - Substitution am BrF_5 erfolgt in organischen Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 teils in Gegenwart von N-Basen wie MeCN oder Pyridin. Die N-Basen haben eine dreifache Funktion; zum einen koordinieren sie am BrF_5 und aktivieren dadurch dessen axiales Fluoratom für die nukleophile Substitution, zum anderen mindern sie die effektive positive Ladung am Br(V) -Zentrum durch ihre N-Donorwirkung und setzen damit die oxidative Wirkung des Br(V) herab. Dieser Aspekt ist besonders wichtig für die Einführung relativ leicht oxidabler H-haltiger Arylgruppen $\text{X-C}_6\text{H}_4$ in das BrF_5 -Molekül. Ferner können Lewis - saure Coprodukte EF_n mittels N-Base abgefangen werden.



Die hier wiedergegebenen Überträgersysteme sind in Abhängigkeit vom Arylrest $\text{X-C}_6\text{H}_4$, dem Zentralatom E, den Coliganden an E und der Basizität des Lösungsmittelsystems unterschiedlich reaktiv. Bei vorgegebenem Arylrest fällt die Aktivität des Überträgersystems in Fluor-Aryl - Austauschreaktionen wie folgt ab:



Während mit Zn- und Cd-Arylen der Fluor-Aryl - Austausch selbst in Abwesenheit einer N-Base bereits ab -40°C abläuft, bedarf es im System Aryltrifluorsilan/MeCN Reaktionstemperaturen von etwa 0°C . Um 0°C herum liegen auch die Reaktionstemperaturen bei Einsatz von Fluorphenyltrimethylsilanen. Wählt man im Synthon Aryltrimethylsilan anstelle des Fluorphenylrestes den p-Trifluormethylphenylrest, so wird bis 30°C keine Arylbromtetrafluorid-Bildung beobachtet; stattdessen bildet sich Arylbromdifluorid und parallel dazu neben Me_3SiF auch Me_2SiF_2 :

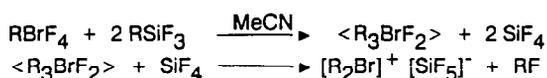


Das primär gebildete Br(V) -Derivat spaltet in diesem Falle erhöhter Reaktionstemperatur oxidativ fluorierend die Si-C-Bindung und als Reduktionsprodukt wird $\text{p-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ erhalten.

Wenn Fluor-Aryl - Austauschreaktionen am BrF_5 bei Temperaturen oberhalb von ca. -20°C durchgeführt werden müssen, um präparativ sinnvolle Umsätze zu erreichen, beobachtet man als Nebenprodukte Fluorierungs- und Bromierungsprodukte des jeweiligen Aromaten: Cyclohexadiene, -hexene und -hexane und Oxidationsprodukte des Lösungsmittels oder - wie oben - des Coproduktes. Im Falle des Überträgersystems Aryltrifluorsilan wurde gezeigt, daß bei Erhöhung der Basizität des Mediums z.B. beim Übergang von MeCN zu Pyridin (hier reicht bezogen auf das

eingesetzte Aryltrifluorsilan die doppelte stöchiometrische Menge) die Reaktionstemperatur um ca. 40°C gesenkt werden konnte. Gründe für die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit sind in der stärkeren Wechselwirkung BrF₅-Pyridin (stärkere Lockerung des axialen F-Atoms) und im Abfangen des Coproduktes SiF₄ als schwerlösliches SiF₄ · 2 Py zu suchen. Mit dieser Synthesevariante lassen sich oben diskutierte temperaturbedingte Nebenreaktionen unterdrücken.

Bei der Isolierung von Arylbromtetrafluoriden, die mit Aryltrifluorsilanen in Gegenwart von MeCN präpariert wurden, findet man im schwerlöslichen Rückstand in untergeordnetem Maße Diarylbromoniumpentafluorsilikate [R₂Br]⁺ [SiF₅]⁻. Diese ionischen Verbindungen entstehen aus den primären Trisubstitutionsprodukten des BrF₅. Deren Bildung wird durch Verschieben der Eduktstöchiometrie in Folge von BrF₅-Verbrauch bei Nebenreaktionen (z.B. Oxidation des Lösungsmittels) ermöglicht.



Arylbrom(V)tetrafluoride sind farblose molekulare Feststoffe, die durch Sublimation oder Tieftemperaturkristallisation gereinigt werden können. Nach Lösen bei tiefen Temperaturen können Lösungen in organischen Solvenzien wie MeCN, CH₂Cl₂, CCl₃F u.a. längere Zeit ohne Zersetzung selbst bei Raumtemperatur gelagert werden. Eine Ausnahme bildet lediglich C₆H₅BrF₄, welches sich in Lösung bereits bei 0°C zersetzt.

Arylbrom(V)tetrafluoride sind starke Oxidationsmittel - zwar schwächere oxidative Fluorierungsmittel als BrF₅ selbst - und müssen als solche bei Umsetzungen mit Reduktionsmitteln auch in Lösung unter Wahrung entsprechender Vorsichtsmaßnahmen gehandhabt werden.

Außer C₆F₅BrF₄, welches bei 88°C schmilzt und sich erst bei 138°C in exothermer Reaktion zersetzt, zeigen Arylbromtetrafluoride keinen reversiblen Phasenübergang fest/flüssig. Wasserstoffhaltige Arylbromtetrafluoride zersetzen sich in der Regel oberhalb 80°C in exothermer Reaktion. DTA-Untersuchungen zeigen, daß die exotherme Zersetzung teils mit Einsetzen des endothermen Schmelzvorganges erst aus der flüssigen Phase heraus erfolgt. Ein Stabilitätsminimum unter den X-C₆H₄BrF₄-Verbindungen stellt die Phenylverbindung dar; sie zersetzt sich bereits bei 0°C.

Arylbromtetrafluoride sind sehr hydrolyseempfindlich. Zur gezielten Hydrolyse versetzt man MeCN-Lösungen mit Wasser, um die heftige Reaktion zu moderieren:



Im Hydrolysat wird für das Neutralisationsäquivalent ein Viertel der molaren Masse gefunden. Für das iodometrisch bestimmte Redoxäquivalent wird ein gleich großer Wert gemessen:

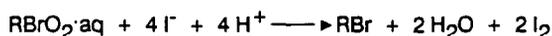


TABELLE 2

¹⁹F-NMR-spektroskopischer Vergleich von Arylbromtetrafluoriden RBrF₄ mit den entsprechenden Bromatomen RBr (chem. Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz)

Arylverbindung	(CH ₂ Cl ₂)	-BrF ₄ (CH ₃ CN)	chemische Verschiebungen aromatengebundenes Fluor ^a			-CF ₃	Multiplizität/ Kopplungen der BrF ₄ -Gruppe		
			o-F	p-F	m-F		ⁿ J _{FF} ^b	² J _{CF}	
C ₆ F ₅ BrF ₄	92,0	86,1	-133,3	-142,6	-157,3		T	29,0	7,0
o-CF ₃ C ₆ H ₄ BrF ₄ ^c		75,0				-52,8	Q	16,1	
m-CF ₃ C ₆ H ₄ BrF ₄	72,3	69,0				-61,8	S		6,6
p-CF ₃ C ₆ H ₄ BrF ₄	70,2	68,2				-63,1	S		6,4
o-FC ₆ H ₄ BrF ₄	77,2	73,7	-108,9				D	23,1	6,2
m-FC ₆ H ₄ BrF ₄	73,0	71,7			-104,1		S		6,4
p-FC ₆ H ₄ BrF ₄	72,7	70,0		-103,2			S		6,1
C ₆ H ₅ BrF ₄ ^c	66,7	61,5					S		5,9
C ₆ F ₅ Br			-132,7	-154,9	-160,9				
o-CF ₃ C ₆ H ₄ Br						-61,8			
m-CF ₃ C ₆ H ₄ Br						-62,1			
p-CF ₃ C ₆ H ₄ Br						-63,6			
o-FC ₆ H ₄ Br			-107,7						
m-FC ₆ H ₄ Br									
p-FC ₆ H ₄ Br				-115,7	-111,1				

^a in CH₃CN ^b n = 4 bzw. 5 ^c Meßtemperatur -10°C

Während im sauren Milieu die C-Br - Bindung erhalten bleibt, wird sie bei Hydrolyse im stark basischen Milieu ($\text{pH} \geq 10$) gespalten:



In diesem Falle reduziert sich das Redoxäquivalent auf ein Sechstel der molaren Masse.

Die synthetisierten Arylbromtetrafluoride $\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-BrF}_4$, die analytisch charakterisiert sind, wurden NMR-spektroskopisch (^{19}F , ^{13}C , ^1H) und durch IR- und MS-Spektroskopie untersucht. Beim Fluor-Aryl - Austausch bleibt die ψ -oktaedrische Koordination am BrF_5 erhalten. Die Arylgruppe wird in axialer Position gefunden, wofür die magnetische Äquivalenz der vier äquatorialen Br(V) -gebundenen Fluoratome spricht, belegt durch die $^4J_{\text{FF}}$ -Kopplung zwischen den F-Atomen der BrF_4 -Gruppe und ggfs. vorhandenen o-F-Atomen im Aromaten. Diese $^4J_{\text{FF}}$ -Kopplung beträgt im $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_4$ 29,0 Hz [1] und im o-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrF}_4$ 23,1 Hz. Im o- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrF}_4$ wird eine $^5J_{\text{FF}}$ -Kopplung von 16,1 Hz gemessen (s. Tabelle 2).

Ein Vergleich der ^{19}F -NMR-Verschiebungswerte für die BrF_4 -Gruppe in RBrF_4 -Verbindungen mit BrF_5 zeigt, daß mit Einführung einer Arylgruppe in die axiale Position des BrF_5 die äquatoriale BrF_4 -Gruppe um 48,0 bis 73,5 ppm hochfeldig shiftet, wobei dieser Shift induktiv durch Art, Anzahl und Stellung der Substituenten in der Arylgruppe bestimmt wird: die Phenylgruppe ohne -I-Substituent bewirkt die größte Verschiebung, die Pentafluorphenylgruppe die kleinste (s. Tabelle 3).

TABELLE 3

^{19}F -NMR-Vergleich von ArBrF_4 mit BrF_5 und den entsprechenden Bromaromaten RBr (chemische Verschiebungen in ppm)

Arylrest	$\Delta_1(-\text{BrF}_4)$	$\Delta_2(\text{F-Aromat})$	$\Delta_3(\text{CF}_3\text{-Aromat})$
C_6F_5	48,0	-12,3 ^b	-
o- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4^{\text{a}}$	65,2	-	-9,0
m- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$	67,9	-	-0,3
p- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$	70,0	-	-0,5
o- FC_6H_4	63,0	1,2	-
m- FC_6H_4	67,2	-7,0	-
p- FC_6H_4	67,5	-12,5	-
$\text{C}_6\text{H}_5^{\text{a}}$	73,5	-	-

$$\Delta_1 = [\delta(\text{F-BrF}_4) - \delta(\text{ArBrF}_4)]$$

$$\Delta_2 = [\delta(\text{F-ArBr}) - \delta(\text{F-ArBrF}_4)]$$

$$\Delta_3 = [\delta(\text{CF}_3\text{-ArBr}) - \delta(\text{CF}_3\text{-ArBrF}_4)]$$

^a: Temp: -10°C , ^b: p-Fluor - Atom

Innerhalb der Gruppe der 3 stellungsisomeren $F-C_6H_4BrF_4$ - Verbindungen weist das p-Isomere im Vergleich zum Bromaromaten $F-C_6H_4Br$ mit 12,5 ppm die höchste Tieffeldverschiebung für aromatengebundenes Fluor auf. Die Beobachtung läßt sich mit einer zusätzlich zum -I-Effekt der BrF_4 -Gruppe vorhandenen mesomeren Wechselwirkung zwischen fluoriertem Aromaten und BrF_4 -Gruppe interpretieren. Von den 3 stellungsisomeren $CF_3-C_6H_4BrF_4$ -Verbindungen erfährt nur die CF_3 -Gruppe im o- $CF_3-C_6H_4BrF_4$ -Fall eine signifikante Tieffeldverschiebung. Diese wird vom -I-Effekt der BrF_4 -Gruppe verursacht, kann aber durch sterische Effekte überlagert sein.

Daß Arylbromtetrafluoride ähnlich wie der Stammkörper BrF_5 Lewis-Acidität besitzen, äußert sich ^{19}F -NMR-spektroskopisch in einer Hochfeldverschiebung der BrF_4 -Gruppe um 3–4 ppm bei Gegenwart von MeCN. Die Multiplizität und die Größe der Kopplungskonstante der BrF_4 -Gruppe wird dadurch nicht beeinflusst.

Die ^{13}C -Verschiebungswerte der Arylbromtetrafluoride weisen deutliche Gemeinsamkeiten aus (s. Tabelle 4): im Vergleich zur monovalenten Bromverbindung $X-C_6H_4Br$ erfahren die ipso-C-Atome starke Tieffeldverschiebungen bis zu 62,5 ppm. Bis zu 8,4 ppm verschieben sich die C_4 -Atome zu tiefem Feld; während die C_3 - und C_5 -Atome nur minimale Tieffeldverschiebungen aufweisen. Die C_2 - und C_6 -Atome werden dagegen bis zu 10,0 ppm hochfeldig verschoben. Diese Daten lassen sich durch Überlagerung induktiver und starker mesomerer Interaktionen zwischen BrF_4 -Gruppe und Aromat interpretieren.

Vergleicht man die Verschiebungswerte der ipso-C-Atome für Arylbromtetrafluoride untereinander, so stellt man fest, daß im Falle der $CF_3-C_6H_4$ -Verbindungen, der m- $F-C_6H_4$ - und C_6H_5 -Verbindung praktisch gleich tiefe Verschiebungen beobachtet werden, während im Falle mesomeriefähiger Zweitsubstituenten wie im p- $F-C_6H_4BrF_4$ und o- $F-C_6H_4BrF_4$ signifikante Hochfeldverschiebungen erfolgen. Noch ausgeprägter ist diese Shifttendenz im $C_6F_5BrF_4$ zu beobachten. Die Kopplungskonstante $^2J_{CF}$ zwischen bromgebundenem Fluor und dem ipso-C-Atom bewegt sich zwischen 5,9 und 7,0 Hz.

Die IR-Spektren der Arylbromtetrafluoride weisen neben den typischen Schwingungen des aromatischen Restes Schwingungen der BrF_4 -Gruppe $\nu_3(BrF)$ und $\nu_{as}(BrF)$ zwischen 620 und 530 cm^{-1} aus, wobei nur im $C_6F_5BrF_4$ die starken Absorptionsbanden aufgelöst erscheinen.

In den EI-Massenspektren der Arylbromtetrafluoride wird als Hauptfragmentierungsweg die sukzessive Fluorradikalabspaltung vom Molekül- zum Arylbromradikal-kation beobachtet.

TABELLE 4

^{13}C -NMR-Daten von Arylbromtetrafluoriden im Vergleich zu den entsprechenden Bromaromaten
(chemische Verschiebungen in ppm)

Verbindung	C ₁	C ₂	C ₆	C ₃	C ₅	C ₄	-CF ₃
C ₆ F ₅ BrF ₄	151,89	143,26		139,58		146,48	
C ₆ F ₅ Br	96,79	147,49		140,29		143,11	
m-CF ₃ C ₆ H ₄ BrF ₄	183,00	119,99	126,38	133,55	133,69	132,28	123,56
m-CF ₃ C ₆ H ₄ Br	122,76	128,54	134,95	132,53	130,31	123,84	126,26
p-CF ₃ C ₆ H ₄ BrF ₄	185,40	122,59			128,76	135,43	122,53
p-CF ₃ C ₆ H ₄ Br	126,46	132,09			126,87	129,65	123,91
o-FC ₆ H ₄ BrF ₄	167,87	151,99	124,74	120,36	126,04	136,53	
o-FC ₆ H ₄ Br	108,70	158,81	133,26	116,08	125,60	128,69	
m-FC ₆ H ₄ BrF ₄	182,74	110,60	117,33	161,66	131,46	121,78	
m-FC ₆ H ₄ Br	122,41	118,80	127,03	162,50	130,46	113,72	
p-FC ₆ H ₄ BrF ₄	178,42	124,55			117,83	164,61	
p-FC ₆ H ₄ Br	116,32	132,58			116,75	161,50	
C ₆ H ₅ BrF ₄	184,90	121,19			131,20	134,13	
C ₆ H ₅ Br	122,35	131,23			129,74	126,55	

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Arylbromtetrafluoriden

Alle Arbeiten wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in FEP-Apparaturen durchgeführt. Apparative Details, Kenndaten der Analysensysteme und Erläuterungen zu spektroskopischen Messungen wurden bereits beschrieben [1,2].

Typischer Ansatz: 1,77 g (10,12 mmol) BrF_5 wurden bei -78°C ausgefroren und mit 10 ml -78°C kaltem CH_2Cl_2 versetzt. Zu der resultierenden Lösung tropfte man bei -50°C langsam eine kalte CH_2Cl_2 -Lösung der stöchiometrischen Menge an Arylüberträger (a) RSiMe_3 , RSiF_3 , R_2SiF_2 oder b) ZnR_2 , CdR_2 , HgR_2].

Da im Falle a) bis 0°C keine Reaktion einsetzte, wurde der Ansatz bei -30°C mit 2 ml (38 mmol) kaltem MeCN versetzt. Beim erneuten Aufwärmen trat unterhalb 0°C die gewünschte Reaktion ein. Der Reaktionsfortschritt wurde ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Im Falle des Coproduktes SiF_4 wurde dieses mittels Schutzgasstrom in eine $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ -Pyridin - Lösung eingeleitet und als $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{Py}$ nachgewiesen [6].

Im Falle b) setzte beim Aufwärmen die Reaktion schon deutlich unterhalb 0°C ein. Das gebildete Coprodukt $\text{M}^{\text{II}}\text{F}_2$ wurde abfiltriert, gewaschen und als $\text{M}^{\text{II}}\text{F}_2$ analytisch charakterisiert. Im Falle a) konnte die Reaktionstemperatur bei Verwendung von Pyridin anstelle von MeCN auf -50°C abgesenkt werden. Das dabei ausfallende SiF_4 -Pyridin-Addukt wurde isoliert und charakterisiert.

Zur Aufarbeitung wurde die Arylbromtetrafluorid enthaltende Lösung im Vakuum unterhalb -20°C vollständig eingeengt. Das dabei teils als gelbes hochviskoses Öl anfallende Produkt konnte durch Sublimation bei $20^\circ\text{C}/10^{-3}$ Pa oder durch Tieftemperaturkristallisation aus CCl_3F als farbloser Feststoff in Ausbeuten bis zu 86 % erhalten werden (s. Tabelle 5).

ortho-Fluorphenylbromtetrafluorid

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ/ppm = 8,06 - 8,38 M
7,23 - 7,79 M

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -20°C) δ/ppm :

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$				$^{13}\text{C} - ^1\text{H}$
167,87	Qu	C_1	$^2\text{J}_{\text{CF}} = 6,2 \text{ Hz}$	
151,99	D	C_2	$^1\text{J}_{\text{CF}} = 267,8 \text{ Hz}$	
136,53	D	C_4	$^3\text{J}_{\text{CF}} = 8,6 \text{ Hz}$	$^1\text{J}_{\text{CH}} = 167,4 \text{ Hz}$
126,04	D	C_5	$^4\text{J}_{\text{CF}} = 3,4 \text{ Hz}$	$^1\text{J}_{\text{CH}} = 171,8 \text{ Hz}$
124,74	M	C_6		$^1\text{J}_{\text{CH}} = 175,6 \text{ Hz}$
120,36	D	C_3	$^2\text{J}_{\text{CF}} = 21,5 \text{ Hz}$	$^1\text{J}_{\text{CH}} = 171,5 \text{ Hz}$

TABELLE 5

Darstellung und analytische Charakterisierung von Arylbromtetrafluoriden

Aryl- gruppe	Ausbeute % (Methode a, b)	NÄ g/mol	RA ¹ (ber.)	Fluorid ³ %	DTA Zers./°C
o-FC ₆ H ₄	34,9 *	64,62	(62,75)	30,49	132
m-FC ₆ H ₄	41,8 (b)	67,31	(62,75)	34,31	75
p-FC ₆ H ₄	51,2 (b)	63,56	(62,75)	27,58	104
bisher nur im NMR-Versuchsmaßstab realisiert					
o-CF ₃ C ₆ H ₄	61,7 (a)	75,26	(75,25)		83
m-CF ₃ C ₆ H ₄	59,7 (b)	88,71	(75,25)	25,06	96
p-CF ₃ C ₆ H ₄	53,7 (b)	58,23	(58,25)	29,58	0 ⁴
C ₆ H ₅	65,9 (a)	81,54	(80,74)	23,59	136 ⁵
C ₆ F ₅	86,3 (b)		53,94 ²	(53,83)	

¹ RÄ = M/4 (saure Hydrolyse)² RÄ = M/6 (basische Hydrolyse)³ bei Hydrolyse der BrF₄-Gruppe⁴ visuell bestimmter Zersetzungspunkt⁵ visueller Schmelzpunkt 88°C (reversibel)

* wie Methode a, nur Pyridin- statt MeCN-Zusatz

IR (KBr/Nujol) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$:

350 m, 420 sh, 450 m, 480 s, 545 vs, br, 632 m, 658 w, 685 sh, 725 sh, 752 vs, 822 s, 850 m, 885 m, 942 m, 987 s, 1015 m, 1030 w, 1040 w, 1052 m, 1065 m, 1095 w, 1120 m, 1138 m, 1165 s, 1240 s, 1265 s, 1300 sh, 1328 w, 1345 w, (Kel-F) 1440 w, 1485 s, 1540 m, 1560 w, 1570 m, 1600 s, 1685 m, 1790 w, 1835 m, 1975 m, 2990 w, 3040 sh, 3130 s.

MS (EI, 70eV, 45°C) m/e:

350/348/346 (1,4; $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_2\text{F}_2^+$), 288/286 (0,5), 265/263 (0,7), 252/250 (9; M^+), 233/231 (2,1; $[\text{M} - \text{F}]^+$), 212/210 (2,7; $[\text{M} - 2\text{HF}]^+$), 194/192 (16; $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2^+$), 176/174 (93; $[\text{M} - 4\text{F}]^+$), 162/160/158 (5; Br_2^+), 133 (6; $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_3^+$), 114 (96; $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2^+$), 95 (100; $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^+$), 76 (35; C_6H_4^+).

meta-Fluorphenylbromtetrafluorid

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2) δ/ppm :

$^{13}\text{C}\{\ ^1\text{H}\}$				$^{13}\text{C} - ^1\text{H}$
182,74	D, Qu	C_1	$^2\text{J}_{\text{CF}} = 6,4 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{CF}} = 10,4 \text{ Hz}$	
161,66	D	C_3	$^1\text{J}_{\text{CF}} = 257,4 \text{ Hz}$	
131,46	D	C_5	$^3\text{J}_{\text{CF}} = 7,7 \text{ Hz}$	$^1\text{J}_{\text{CH}} = 178,0 \text{ Hz}$
121,78	D	C_4	$^2\text{J}_{\text{CF}} = 21,0 \text{ Hz}$	$^1\text{J}_{\text{CH}} = 168,8 \text{ Hz}$
117,33	M	C_6		$^1\text{J}_{\text{CH}} = 177,6 \text{ Hz}$
110,60	D, Qu	C_2	$^2\text{J}_{\text{CF}} = 29,8 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{CF}} = 3,7 \text{ Hz}$	$^1\text{J}_{\text{CH}} = 177,7 \text{ Hz}$

MS (EI, 70eV, 55°C) m/e:

274/272/270 (0,5; $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{F}_2^+$), 252/250 (3,5; M^+), 233/231 (0,3; $[\text{M} - \text{F}]^+$), 214/212 (0,7; $[\text{M} - 2\text{F}]^+$), 195/193 (5; $[\text{M} - 3\text{F}]^+$), 176/174 (60; $[\text{M} - 4\text{F}]^+$), 162/160/158 (7; Br_2^+), 138/136 (9; BrF_3^+), 119/117 (6; BrF_2^+), 114 (100; $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2^+$), 100/98 (10; BrF^+), 95 (58; $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^+$).

para-Fluorphenylbromtetrafluorid

^1H -NMR (CH_3CN) $\delta/\text{ppm} = 8,19 - 8,43 \text{ M}$, 2H
7,29 - 7,59 M, 2H

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , -20°C) δ/ppm :

$^{13}\text{C}\{\ ^1\text{H}\}$				$^{13}\text{C} - ^1\text{H}$
178,42	Qu	C_1	$^2\text{J}_{\text{CF}} = 6,1 \text{ Hz}$	
164,61	D	C_4	$^1\text{J}_{\text{CF}} = 256,9 \text{ Hz}$	
124,55	D, Qu	$\text{C}_{2,6}$	$^3\text{J}_{\text{CF}} = 9,8 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{CF}} = 3,4 \text{ Hz}$	$^1\text{J}_{\text{CH}} = 177,9 \text{ Hz}$
117,83	D	$\text{C}_{3,5}$	$^2\text{J}_{\text{CF}} = 25,1 \text{ Hz}$	$^1\text{J}_{\text{CH}} = 171,9 \text{ Hz}$

IR (KBr/Nujol) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$:

410 w, 500 sh, 560 s, 615 w, 720 m, 735 sh, 800 w, 825 s, 925 sh, 980 s, 1110 m, 1150 m, 1160 m, 1245 s, 1285 m, 1305 m, (Kel-F) 1470 s, 1560 m, 3110 m.

MS (EI, 70eV, 36°C) m/e:

252/250 (2,3; M^+), 233/231 (0,9; $[\text{M} - \text{F}]^+$), 214/212 (0,5; $[\text{M} - 2 \text{F}]^+$), 195/193 (1,3; $[\text{M} - 3 \text{F}]^+$), 194/192 (0,9), 176/174 (76; $[\text{M} - 4 \text{F}]^+$), 114 (33; $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2^+$), 95 (100; $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^+$), 76 (31; C_6H_4^+).

meta-Trifluormethylphenylbromtetrafluorid

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2) $\delta/\text{ppm} = 7,81 - 8,66 \text{ M}$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN) δ/ppm :

$^{13}\text{C}\{\ ^1\text{H}\}$				$^{13}\text{C} - ^1\text{H}$
183,00	Qu	C_1	$^2\text{J}_{\text{CF}} = 6,6 \text{ Hz}$	
133,69	S	C_5		$^1\text{J}_{\text{CH}} = 173,8 \text{ Hz}$
133,55	Q	C_3	$^2\text{J}_{\text{CF}} = 34,6 \text{ Hz}$	
132,28	M	C_4		$^1\text{J}_{\text{CH}} = 164,1 \text{ Hz}$
126,38	S	C_6	Hwbr. = 11,3 Hz	$^1\text{J}_{\text{CH}} = 178,4 \text{ Hz}$
123,56	Q	C_7	$^1\text{J}_{\text{CF}} = 272,7 \text{ Hz}$	
119,99	M	C_2		$^1\text{J}_{\text{CH}} = 177,3 \text{ Hz}$

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

355 s, 395 sh, 420 w, 440 w, 475 w, 505 sh, 545 s, br, 680 s, 785 s, 880 s, 920 w, 985 m, 1040 m, 1070 s, 1095 m, 1138 s, 1177 s, 1278 m, 1300 w, 1320 s, 1420 s, 1435 m, 3100 m.

MS (EI, 70 eV, 45°C) m/e:

302/300 (2,1; M^+), 283/281 (2,2; $[\text{M} - \text{F}]^+$), 254 (11), 252 (7), 245/243 (3; $[\text{M} - 3 \text{F}]^+$), 244/242 (6; $\text{C}_7\text{H}_3\text{BrF}_4^+$), 226/224 (80; $[\text{M} - 4 \text{F}]^+$), 217/215 (18), 178/176 (3,9; $\text{C}_3\text{H}_4\text{BrF}_3^+$), 164 (68; $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_4^+$), 145 (100; $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_3^+$), 125 (3; $\text{C}_7\text{H}_3\text{F}_2^+$), 114 (2,9; $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2^+$), 95 (4,8; $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^+$), 76 (3,3; C_6H_4^+).

para-Trifluormethylphenylbromtetrafluorid

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) $\delta = 8,27 \text{ ppm M}$

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , -20°C) δ /ppm:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$			$^{13}\text{C} - ^1\text{H}$
185,40	Qu	C_1	$^2\text{J}_{\text{CF}} = 6,4 \text{ Hz}$
135,43	Q	C_4	$^2\text{J}_{\text{CF}} = 33,7 \text{ Hz}$
128,76	Q	$\text{C}_{3,5}$	$^3\text{J}_{\text{CF}} = 3,5 \text{ Hz}$
122,59	Qu	$\text{C}_{2,6}$	$^3\text{J}_{\text{CF}} = 3,4 \text{ Hz}$
122,53	Q	C_7	$^1\text{J}_{\text{CF}} = 273,4 \text{ Hz}$
			$^1\text{J}_{\text{CH}} = 174,5 \text{ Hz}$
			$^1\text{J}_{\text{CH}} = 182,6 \text{ Hz}$

IR (AgCl) $\tilde{\nu}$ /cm $^{-1}$:

400 w, 490 sh, 540 s, br, 582 s, 618 s, 675 m, 710 m, 770 m, 800 sh, 830 s, 976 s, 1033 m, 1060 s, 1130 s, br, 1185 s, 1285 sh, 1325 s, 1407 s, 1470 m, 3100 m.

MS (EI, 70 eV, 53°C) m/e:

302/300 (1,4; M^+), 283/281 (0,2; $[\text{M} - \text{F}]^+$), 264/262 (0,5; $[\text{M} - 2\text{F}]^+$), 245/243 (2; $[\text{M} - 3\text{F}]^+$), 244/242 (2; $\text{C}_7\text{H}_3\text{BrF}_4^+$), 226/224 (59; $[\text{M} - 4\text{F}]^+$), 207/205 (8; $\text{C}_7\text{H}_4\text{BrF}_2^+$), 195/193 (0,3; $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrF}_2^+$), 194/192 (0,3; $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2^+$), 183 (0,4; $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_5^+$), 182 (0,4; $\text{C}_7\text{H}_3\text{F}_5^+$), 176/174 (4; $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrF}^+$), 164 (45; $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_4^+$), 145 (100; $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_3^+$), 126 (8; $\text{C}_7\text{H}_3\text{F}_2^+$), 125 (19; $\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_2^+$), 114 (21; $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2^+$), 95 (35; $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^+$), 75 (29; C_6H_3^+), 50 (21; CF_2^+).

Phenylbromtetrafluorid

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , -20°C) δ /ppm: 8,10 - 8,43 M, 2H
7,66 - 7,91 M, 3H

 ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , -40°C) δ /ppm:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$			$^{13}\text{C} - ^1\text{H}$
184,90	Qu	C_1	$^2\text{J}_{\text{CF}} = 5,9 \text{ Hz}$
134,13	S	C_4	$^1\text{J}_{\text{CH}} = 165,1 \text{ Hz}$
			$^2\text{J}_{\text{CH}} = 7,3 \text{ Hz}$
131,20	S	$\text{C}_{3,5}$	$^1\text{J}_{\text{CH}} = 167,1 \text{ Hz}$
121,19	Qu	$\text{C}_{2,6}$	$^3\text{J}_{\text{CF}} = 3,3 \text{ Hz}$
			$^1\text{J}_{\text{CH}} = 174,9 \text{ Hz}$

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 W. Breuer und H. J. Frohn, *J. Fluorine Chem.*, 34 (1987) 443.
- 2 H. J. Frohn und M. Giesen, *J. Fluorine Chem.*, 24 (1984) 9.
- 3 J. A. Berry, G. Oates und J. M. Winfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 509.
- 4 V. V. Bardin, G. G. Furin und G. G. Yakobson, *J. Fluorine Chem.*, 23 (1983) 67.
- 5 H. J. Frohn, *Chem.-Ztg.*, 108 (1984) 146.
- 6 J. P. Guertin und M. Onyszchuk, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 1275.