

DAS BIS(TRIFLUOROMETHYL)-DIFLUOROBORAT-ANION *

G. PAWELKE, F. HEYDER und H. BÜRGER *

Anorganische Chemie, Fachbereich 9, Gesamthochschule, D-5600 Wuppertal (B.R.D.)

(Eingegangen den 3. April 1979)

Summary

The reaction of $(\text{CH}_3)_3\text{SnCF}_3$ with BF_3 in 3/1 ratio yields, along with the CF_3BF_3^- ion, as the main product, the hitherto unknown ion $(\text{CF}_3)_2\text{BF}_2^-$. The latter has been isolated as K and Cs salt and characterized by ^{19}F NMR, IR and Raman spectra.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCF}_3$ mit BF_3 im Verhältnis 3/1 ergibt neben dem CF_3BF_3^- -Ion das bisher unbekannte Ion $(\text{CF}_3)_2\text{BF}_2^-$ als Hauptprodukt. Dieses wurde als K- und Cs-Salz isoliert und durch ^{19}F -NMR sowie IR- und Raman-Spektren charakterisiert.

Einführung

Bisher war es nicht gelungen, mehr als eine einzige CF_3 -Gruppe an ein Bor-Atom zu binden [1]. Als Beispiele für CF_3B -Verbindungen sind das verhältnismässig instabile CF_3BF_2 [2] sowie das Anion CF_3BF_3^- [3] beschrieben worden.

Trifluoromethylbor-Verbindungen kommt eine wichtige Rolle in der Deutung des Einflusses der Fluorsubstitution bei Element-Kohlenstoff-Bindungen zu. Nach den bisher vorliegenden Untersuchungen wird eine $\text{CF}_3\text{-X}$ -Bindung im Vergleich zu einer $\text{CH}_3\text{-X}$ -Bindung umso kürzer und fester, je mehr die Elektronegativität von X den Wert von 2.5 übersteigt. Andererseits ist die $\text{CF}_3\text{-X}$ -Bindung gegenüber der $\text{CH}_3\text{-X}$ -Bindung umso mehr geschwächt, je weiter die Elektronegativität von X unter 2.5 sinkt [4,5]. CF_3B -Verbindungen stellen bis heute den Fall grösster relativer Schwächung der CX-Bindung bei Hauptgruppen-elementen X dar, und in einer voraufgegangenen Arbeit [6] haben wir uns

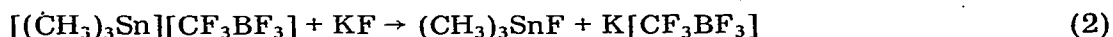
* Professor E.G. Rochow zum 70. Geburtstag gewidmet.

umgehend mit der Struktur und dem Schwingungsspektrum des CF_3BF_3^- befasst.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen an CF_3 -Derivaten elektropositiver Elemente ist es uns nun gelungen, eine Verbindung mit zwei B—C(F_3)-Bindungen zu isolieren. Wir berichten im folgenden über das Anion $(\text{CF}_3)_2\text{BF}_2^-$ und einige seiner Alkali-Salze.

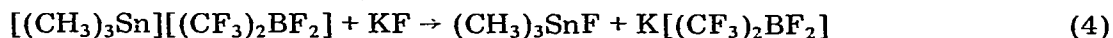
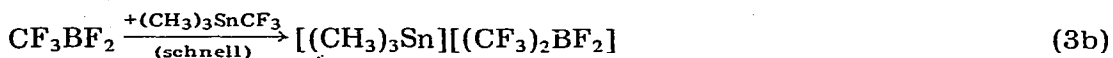
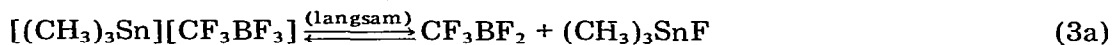
Synthese des $(\text{CF}_3)_2\text{BF}_2^-$ -Anions

Bei der Synthese von $\text{K}[\text{CF}_3\text{BF}_3]$ auf dem von Ref. 3 angegebenen Syntheseweg nach Gl. 1 und 2 beobachteten wir im ^{19}F -NMR-Spektrum bei 76.0 ppm



Hochfeld gegen CFCl_3 ein 1/1/1/1 Quartett, das auf das Vorliegen einer weiteren CF_3B -Verbindung hindeutet. Durch Variation von Reaktionszeit, Temperatur und Stöchiometrie liess sich die relative Intensität dieses Signals erhöhen. Gleichzeitig erschien ein 1/1/1/1 Quartett geringer Intensität bei 181.3 ppm, das offensichtlich zur gleichen Spezies gehörte. Durch 12-stündige Reaktion bei 60–70°C und ein Verhältnis $(\text{CH}_3)_3\text{SnCF}_3/\text{BF}_3$ von 3/1 erhielten wir nach mehrfacher fraktionierter Kristallisation aus H_2O oder Alkoholen, in denen $\text{K}[\text{CF}_3\text{BF}_3]$ schwerer löslich ist, $\text{K}[(\text{CF}_3)_2\text{BF}_2]$ in Form farbloser, hygroskopischer Plättchen in Ausbeuten bis zu 60%. Die Ausbeute hängt stark von der Reinheit des nach [3] dargestellten $(\text{CH}_3)_3\text{SnCF}_3$ ab. So wurde bei Verwendung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCF}_3$, das 10–20% $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ enthielt, kein $\text{K}[(\text{CF}_3)_2\text{BF}_2]$ gefunden.

Während die Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCF}_3$ mit BF_3 beim Auftauen des Reaktionsgemisches spontan einsetzt und zu einem farblosen, gallertartigen Niederschlag offensichtlich von $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}][\text{CF}_3\text{BF}_3]$ führt, bildet sich das Anion $(\text{CF}_3)_2\text{BF}_2^-$ langsam. Dabei färbt sich der Niederschlag schwarz und nimmt kristallinen Charakter an. $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}][\text{CF}_3\text{BF}_3]$ stellt nach unserer Auffassung auch das Edukt für das $(\text{CF}_3)_2\text{BF}_2^-$ -Anion dar, aus dem es sich durch erneute Trifluormethylierung (Gl. 3b) bildet.



Die ausbeutesenkende Wirkung des $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ könnte z.B. auf einer Alkylierung des CF_3BF_2 beruhen. Wir geben dem ionischen Reaktionsablauf vor einem Difluorcarben-Mechanismus den Vorzug, zumal Versuche mit anderen Difluorcarben-Quellen bisher kein $(\text{CF}_3)_2\text{BF}_2^-$ ergaben.

Eigenschaften

Zusammensetzung und Konstitution des $(\text{CF}_3)_2\text{BF}_2^-$ folgen aus Analysen, dem ^{19}F -NMR-Spektrum (Tabelle 1) und dem Schwingungsspektrum (Tabelle

TABELLE 1

 ^{19}F -NMR-DATEN DER IONEN $(\text{CF}_3)_n\text{BF}_{4-n}^-$

n	$\delta(\text{BF})$ (ppm) ^a	$^1J(\text{BF})$ (Hz)	$\delta(\text{CF})$ (ppm)	$^3J(\text{BF})$ (Hz)
0	154.5	4.2		
1 ^b	156.0	40.7	77.3	33.6
2	181.3	58.3	76.0	29.6

^a In wässriger Lösung, $\text{CF}_3\text{COONH}_4$ (76.55 ppm) als innerer Standard. Chemische Verschiebungen bezogen auf $\text{CFCl}_3 = 0$, positives Vorzeichen Hochfeld. ^b Nach Ref. 8 $\delta(\text{BF})$ 77.3 ppm, $^1J(\text{BF})$ 39 Hz, $\delta(\text{CF})$ -2.06 ppm, $^3J(\text{BF})$ 34 Hz, bezogen auf externen $\text{CF}_3\text{COOH} = 0$.

TABELLE 2

INFRAROT- UND RAMAN-SPEKTRUM VON $\text{K}[(\text{CF}_3)_2\text{BF}_2]$ (cm^{-1})

IR	Raman	Zuordnung		C_3F_8 [7]
	286mp	$\nu_s(\text{BC}_2)$	a_1	± 318
	304(sh)	$\rho(\text{CF}_3)$	a_2	± 347
313vw	312w dp	$\rho(\text{CF}_3)$	b_1	± 337
334w	334w p	$\rho(\text{CF}_3)$	a_1	383
	430vw dp	$\rho(\text{CF}_3)$	b_2	461
513w	515w p	$\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$	a_1	547
	564w dp	$\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$	b_2	618
595w	595w p	$\delta_s(\text{BF}_2)$	a_1	665
689s	690vw dp	$\delta_s(\text{CF}_3)$	b_1	731
725w	725vs p	$\delta_s(\text{CF}_3)$	a_1	781
880vs (^{11}B)		$\nu_{\text{as}}(\text{BF}_2)$	b_2	1155
904m (^{10}B)				
1009vs	~1010vw dp	$\nu_s(\text{BF}_2)$	a_1	1156
~1057vvs	~1057w dp	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$	b_1	1210
~1095vvs	~1095w dp	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$	a_1	1262
1321s	1319mp	$\nu_s(\text{CF}_3)$	a_1/b_1	1370/1350

2), das eine direkte Analogie zum C_3F_8 zeigt [7] und jenem des CF_3BF_3^- [6] ähnlich ist. Die Zuordnung wurde durch eine Normalkoordinatenanalyse gesichert.

Durch wässrige Säure, z.B. die H-Form eines Ionenaustauschers, kann die in wässriger Lösung beständige Säure $\text{H}[(\text{CF}_3)_2\text{BF}_2]$ erhalten werden. Sie ergibt z.B. mit CsOH das kristalline, in H_2O wesentlich schwerer als das K-Salz lösliche $\text{Cs}[(\text{CF}_3)_2\text{BF}_2]$.

Experimentelles

$(\text{CH}_3)_3\text{SnCF}_3$ wurde nach [3] dargestellt.

Kalium-bis(trifluoromethyl)-difluorborat. Auf 8.4 g (36.2 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCF}_3$ in 7 ml trockenem CCl_4 in einer Ampulle werden 12 mmol BF_3 kondensiert und die Ampulle abgeschmolzen. Nach 12 Stdn. Erwärmen auf 60°C wird die Ampulle aufgebrochen und mit 2.1 g (36.2 mmol) KF in 50 ml H_2O versetzt. Das ausgefallene $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$ wird abfiltriert, das Filtrat bei 50°C eingengt, die leicht löslichen Salze $\text{K}[\text{CF}_3\text{BF}_3]$ und $\text{K}[(\text{CF}_3)_2\text{BF}_2]$ in möglichst wenig H_2O aufgenommen und hierdurch vom schwerer löslichen $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$ abgetrennt.

$K[CF_3BF_3]$ und $K[(CF_3)_2BF_2]$ werden durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol/Diisopropyläther-Gemischen, in denen $K[(CF_3)_2BF_2]$ leichter löslich ist, getrennt, Ausbeute, bezogen auf BF_3 , ca. 60%.

Bis(trifluoromethyl)-difluoroborsäure. Eine verdünnte wässrige Lösung von $K[(CF_3)_2BF_2]$ wird über die H-Form des Ionenaustauschers Riedel Permutit SC 102 in die in wässriger Lösung beständige, freie Säure umgewandelt. Durch Titration mit wässrigem CsOH erhält man das in H_2O nur mässig lösliche $Cs[(CF_3)_2BF_2]$. Analysen: C_2BCsF_8 gef. (ber.) Cs 41.9 (41.57) % (nach Abrauchen mit H_2SO_4 als Cs_2SO_4); F 46.9 (47.54) % (nach Destillation des H_2SiF_6 über das Ag^+ -Äquivalent nach Volhard). *Spektren:* ^{19}F NMR, Varian EM 390; Raman, Cary 82, Anregung Kr^+ 6471 Å, 500 mW, gesättigte wässrige Lösung; IR, Beckman IR 12, KBr-Presslinge, 300–2000 cm^{-1} .

Dank

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise durch Mittel des Fonds der Chemie sowie des Ministeriums für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert.

Literatur

- 1 Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 25, Teil 4, Berlin, 1975, S. 116.
- 2 T.D. Parson, J.M. Self und L.H. Schaad, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 3046.
- 3 R.D. Chambers, H.C. Clark und C.J. Willis, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 5298.
- 4 A. Yokozeki und S.H. Bauer, Top. Curr. Chem., 53 (1975) 71.
- 5 H. Bürger, H. Niepel, G. Pawelke und H. Oberhammer, J. Mol. Struct., im Druck.
- 6 D.J. Brauer, H. Bürger und G. Pawelke, Inorg. Chem., 16 (1977) 2305.
- 7 H. Bürger und G. Pawelke, Spectrochim. Acta, im Druck.
- 8 R.D. Chambers, H.C. Clark, L.W. Reeves und C.J. Willis, Canad. J. Chem., 39 (1961) 258.