

FLUORTROPYLIUM-TETRAFLUOROBORAT UND 7,7-DIFLUOR-1,3,5-CYCLOHEPTATRIEN¹

Baldur Föhlisch* und Günther Welt

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität
Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Halogentropyliumsalze sind als persistente ambidente Carbeniumionen und wegen der Möglichkeit, Charge-Transfer-Komplexe und Gleichgewichte zwischen ionischen und kovalenten Strukturen einzugehen, von Interesse. Chlor- und Bromtropyliumsalze sind leicht zugänglich und in ihrer Struktur und Reaktivität untersucht worden²⁻⁵, nicht jedoch Fluortropyliumsalze. Wegen des unklaren Substituenteneffektes des Fluors in Carbeniumionen⁶ ist eine Untersuchung von Fluortropyliumsalzen interessant. Dewar und Landman⁷ errechneten mittels MINDO/3 eine besonders niedrige Bildungswärme für das Fluortropyliumkation ($\Delta H_f = 148.3$, unsubstituiertes Tropyliumion $\Delta H_f = 195.6$, Chlortropyliumion $\Delta H_f = 191.2$ kcal/mol).

Fluortropyliumsalze sollen sich durch Dehydrierung von Fluorocycloheptatrienen mit Triphenylcarbeniumsalzen gewinnen lassen, doch wurden keine experimentellen Details publiziert⁸. Die dazu benötigten Fluorocycloheptatriene müssen aus Fluorbenzol und Diazomethan synthetisiert werden, wobei ein Isomerenmischung aus 1-, 2- und 3-Fluorocycloheptatrien entsteht⁹. Die nicht ungefährliche Diazomethanreaktion und die schwierige Abtrennung der Fluorocycloheptatriene vom Fluorbenzol haben uns veranlaßt, nach einer einfacheren Synthese von Fluortropyliumsalzen zu suchen.

In der durch [15]-Krone-5¹⁰ oder Benzo-[15]-krone-5¹¹ katalysierten nukleophilen Substitution von Chlortropyliumchlorid² mit Natriumfluorid fanden wir einen leichten Zugang zum Fluortropyliumfluorid-Difluorocycloheptatrien-System (Schema 1). Die Reaktion wurde in Dichlormethan bei Raumtemperatur unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Licht durchgeführt.

Mit Bortrifluorid-Etherat ließ sich aus der filtrierten Dichlormethan-Phase Fluortropyliumtetrafluorborat als weißes Kristallpulver in ca. 65% Ausbeute ausfällen. Das Salz vom Schmp. 133-136°C hydrolysiert sehr leicht zu Tropon. Die Struktur des Salzes¹² wird durch das Massenspektrum, in dem bei 20 eV als Peak höchster Masse bei $m/e = 128$ das Molekülion eines Difluorocycloheptatriens angezeigt wird¹⁹, und besonders klar durch die ¹⁹F- und ¹³C-NMR-Spektren

bewiesen. Das ^{19}F -NMR-Spektrum¹³ zeigt 2 Signale bei $\delta = + 32.9$ und -67.8 ppm im Verhältnis 1:4 (Fluor am Ring und BF_4^- -Anion). Im ^{13}C -NMR-Spektrum¹⁴ sind 4 Dubletts (Kopplung ^{13}C - ^{19}F) bei $\delta = 143.6$ ($J = 30.5$ Hz), 154.8 ($J = 2.2$ Hz), 156.4 ($J = 21.1$ Hz) und 179.3 ($J = 280.5$ Hz) zu beobachten, die wir aufgrund der Abstufung der C-F-Kopplungskonstanten¹⁵ als die Resonanzen der Kohlenstoffatome C-2, C-4, C-3 und C-1 interpretieren. Die chemischen Verschiebungen korrelieren gut mit den MINDO/3-Ladungsdichten⁷ (Korrelationskoeffizient $r = 0.9938$). Auch die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome des Chlortropyliumhexachloroantimonats¹⁶ und des unsubstituierten Tropyliumions¹⁷ ordnen sich gut in die Korrelation ein ($r = 0.9912$, Abbildung 1), woraus die Beziehung $\delta = 52.5 q + 150.1$ zwischen chemischer Verschiebung und MINDO/3-Formalladung (q) aufgestellt werden kann.

Als Produkte der Reaktion von Chlortropyliumchlorid mit Natriumfluorid müssen neben Fluortropyliumfluorid (2) die Difluorcycloheptatriene 3-6 (Schema 1) und außerdem deren valenztautomere Norcaradiene diskutiert werden.

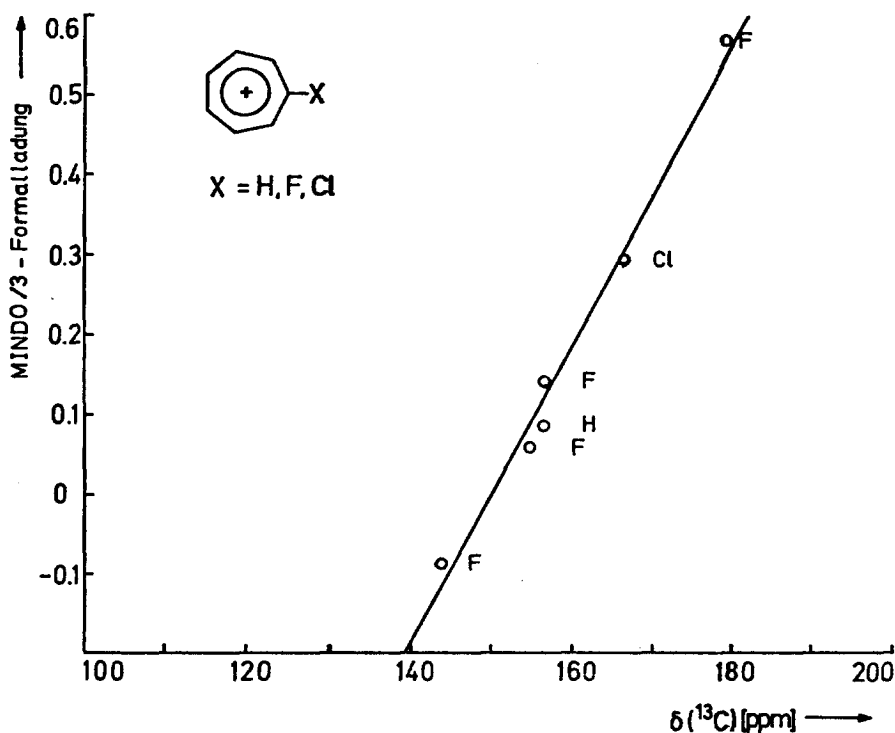
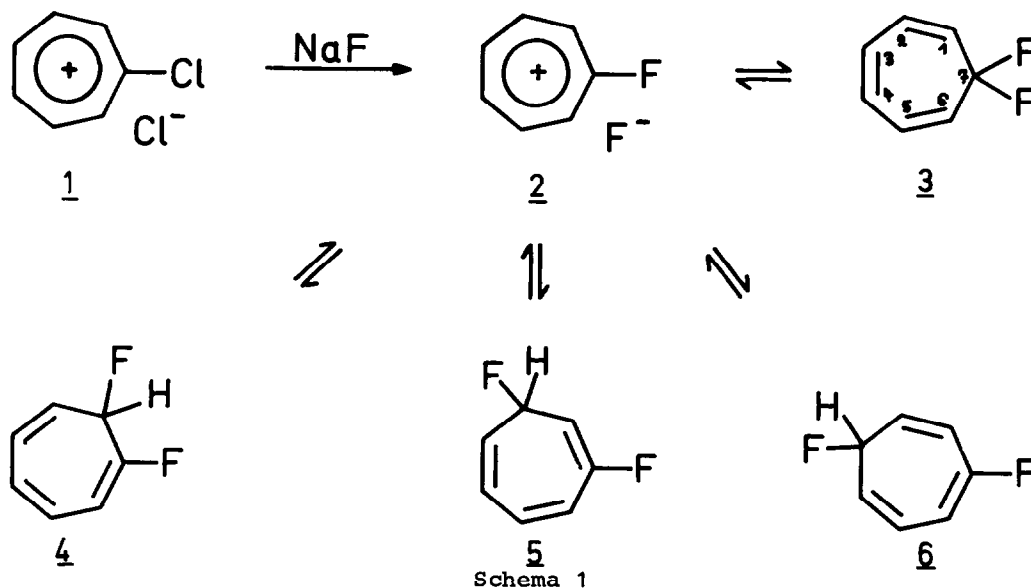


Abbildung 1. Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung (^{13}C) und der MINDO/3-Formalladung einiger substituierter Tropyliumionen.

Während Bromtropyliumbromid und Iodtropyliumiodid als Salze mit starkem Charge-Transfer zwischen Anion und Kation vorliegen⁵, lassen sich beim Chlortropyliumchlorid Gleichgewichte zwischen dem Salz und Dichlorcycloheptatrienen nachweisen^{2,16}.

Wegen der extremen Zersetzlichkeit (Hydrolyse) des Reaktionsproduktes aus Chlortropyliumchlorid und Natriumfluorid konnte das Fluortropyliumfluorid-Difluorcycloheptatrien-System bisher nur im Reaktionsgemisch $\text{CDCl}_3/\text{NaF}/15\text{-Krone-5}$ NMR-spektroskopisch untersucht werden. In diesem Medium ließ sich nur 7,7-Difluorcycloheptatrien (3) nachweisen.



Das ^{19}F -NMR-Spektrum¹³ des Reaktionsproduktes von Chlortropyliumchlorid mit $\text{NaF}/15\text{-Krone-5}$ in CDCl_3 zeigt ein symmetrisches Triplett bei $\delta = 5.05$ (Linienseparation 8.4 Hz). Im ^{13}C -NMR-Spektrum¹⁴ treten zwei Triplets bei $\delta = 124.1$ ($J = 36.3$ Hz) und 128.6 ($J = 10.2$ Hz) sowie ein Singulett bei $\delta = 130.4$ auf, die sich den Resonanzen der Kohlenstoffatome C-1/C-6, C-2/C-5 und C-3/C-4 des 7,7-Difluorcycloheptatriens (3) zuordnen lassen. Berücksichtigt man den entschirmenden Effekt des Fluors, so stimmen die beobachteten chemischen Verschiebungen gut mit denen des unsubstituierten Cycloheptatriens¹⁸ überein. Das Signal des C-7, welches ein stark aufgespaltenes Triplett liefern sollte, konnte im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht beobachtet werden; bei unseren Routineaufnahmen an verdünnten Lösungen bewirkte vermutlich die relativ lange Relaxationszeit des C-7-Kerns eine Sättigung seiner Spinübergänge, die auch keinen Intensitätsgewinn aus dem Kern-Overhauser-Effekt (NOE) ziehen können.

Über weitere Details, insbesondere die Reaktionen des Fluortropyliumkations und des 7,7-Difluorcycloheptatriens, werden wir später berichten.

Danksagung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Den Herren Dr. G. Heckmann, Dr. P. Fischer, H. Neubauer und J. Rebell danken wir für die NMR-Spektren.

Literatur und Anmerkungen

- 1 Tropyliumionen und Tropilidene, VIII; VII. Mitteilung: B.Föhlisch und E. Haug, J.Chem.Res., zur Publikation eingereicht.
- 2 B.Föhlisch, P.Bürgle und D.Krockenberger, Chem.Ber. 101, 2717 (1968).
- 3 B.Föhlisch und E.Haug, Chem.Ber. 104, 2324 (1971).
- 4 E.Haug und B.Föhlisch, Chem.Ber. 104, 2670 (1971).
- 5 K.M.Harmon in Carbonium Ions (Edit. G.A.Olah und P.v.R.Schleyer), Vol. 4, S. 1579, Wiley-Interscience, New York 1973.
- 6 H.Volz und H.J.Streicher, Tetrahedron 33, 3133 (1977); dort weitere Literatur.
- 7 M.J.S.Dewar und D.Landman, J.Am.Chem.Soc. 99, 7439 (1977).
- 8 K.M.Harmon, Ph.D. dissertation, University of Washington, Seattle, 1958; H.J.Dauben und W.R.Gresham, unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert bei Ref.⁵.
- 9 E.Müller, H.Kessler, H.Fricke und W.Kiedaisch, Liebigs Ann.Chem. 675, 63 (1964).
- 10 Produkt der Firma Fluka AG., Buchs (Schweiz).
- 11 C.J.Pedersen, J.Am.Chem.Soc. 89, 7017 (1967).
- 12 Analyse: $C_7H_6BF_5$ (195.9) Ber. C 42.91, H 3.09, Gef. C 42.78, H 2.96.
- 13 Meßfrequenz 75.26 MHz (WP 80 der Firma Bruker); Trifluoressigsäure in D_2O als externer Standard.
- 14 Meßfrequenz 22.63 MHz (HX 90E der Firma Bruker), Puls-Fourier-Transformations-Technik, Breitband- 1H -Entkopplung; Tetramethylsilan als interner Standard.
- 15 Vgl. Fluorbenzol: F.J.Weigert und J.D.Roberts, J.Am.Chem.Soc. 93, 2361 (1971).
Fluorpyridiniumionen: R.L.Lichter und R.E.Wasylishen, ibid. 97, 1808 (1975). Die Kopplungskonstante $^1J_{CF} = 280.5$ Hz ist als negativ anzunehmen.
- 16 M.Feigel und H.Kessler, Tetrahedron 32, 1575 (1976).
- 17 H.Spiesecke und W.G.Schneider, Tetrahedron Lett. 1961, 468.
- 18 H.Günther und T.Keller, Chem.Ber. 103, 3231 (1970); H.Günther und G.Jikeli, Chem.Ber. 106, 1863 (1973).
- 19 Die Dissoziation in Fluorcycloheptatrien und Bortrifluorid wurde auch beim Tropyliumtetrafluoroborat beobachtet: R.Gardner, Org.Mass Spectrom. 5, 83 (1971).

(Received in Germany 30 June 1978; received in UK for publication 22 August 1978)