

ORGANYLISOCYANIDDIFLUORIDE R-N=CF₂ DURCH DIREKTFLUORIERUNG
 VON ISOCYANIDEN

Ingo Ruppert

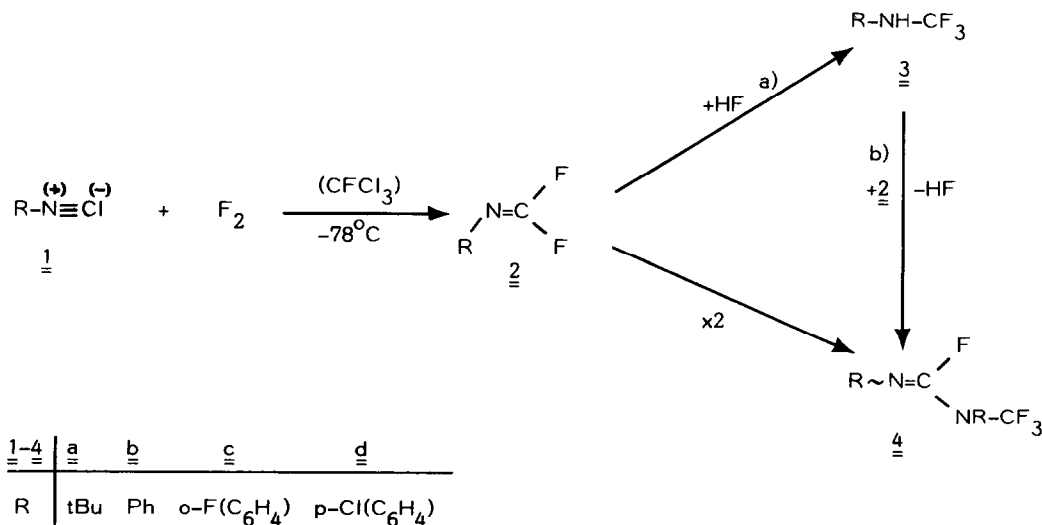
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1, FRG

Summary: Interaction of elemental fluorine with isocyanides yields predominantly isocyanide di-
 fluorides without destruction of the organic periphery. Their stereodynamic behaviour
 was studied by combined ¹⁹F- and ¹³C-NMR experiments.

Unsere systematischen Untersuchungen belegen erstmals anhand zahlreicher Beispiele, daß
 sich freies Fluor mit unerwartet hoher Produktselektivität an niedervalente Elementorganica der
 p-Elemente des Periodensystems addiert¹⁾.

Ein geeignetes Beispiel zur "oxidativen Direktfluorierung" aus der 4. Hauptgruppe stand jedoch
 bisher noch aus.

Isocyanide mit formal 3-bindigem, nucleophilem Kohlenstoff sollten eine vergleichbare Tendenz zur
 Koordinationsaufweitung um zwei Fluoratome aufweisen.

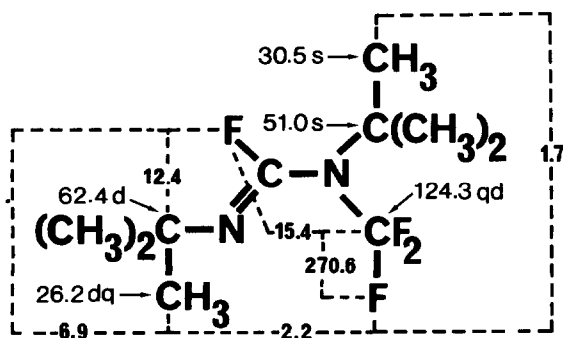
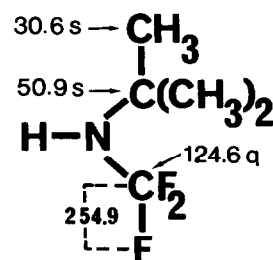


Wird in eine CFCl_3 -Lösung (ca. 150 ml) aus 50 mmol 1a-d ein verdünnter Fluorstrom von max. 20 ml F_2 auf 100 ml Inertgas (N_2 , Ar bzw. He) pro min geleitet, so lassen sich die entsprechenden Difluoride 2a-d in der Tat neben Spuren ihrer HF-Addukte 3a-d und Linear-Dimeren 4 mit der empfindlichen ^{19}F -NMR-Spektroskopie nachweisen, d.h. auch hier wird Elementarfluor primär regiospezifisch übertragen. Eine konkurrierende substitutive oder spaltende Fluorierung scheint unter den milden Bedingungen der Flüssigphasenfluorierung weder für das Alkylderivat 1a noch für die fluorresistenteren arylierten Edukte 1b-d gravierend.

Erst bei der destillativen Aufarbeitung in Glasgefäßen nimmt der Anteil an Organyltrifluoramin 3 und vor allem für 2a die Menge an Fluorformamidin 4 deutlich zu. Seine Entstehung dürfte auf eine HF-katalysierte Autodimerisation nach Teilschritt a) und b) zurückzuführen sein, zumal Spuren Fluorwasserstoff synthesebedingt und durch geringfügige Hydrolyse der extrem feuchtigkeitsempfindlichen Isocyaniddifluoride nicht völlig auszuschließen sind. Deshalb empfiehlt es sich auch, die Difluoride nicht in Reinsubstanz zu isolieren, sondern zu Kondensationsreaktionen, für die sich als "Aza-analoge" des Fluorphosgens anbieten, direkt in Lösung einzusetzen.

Die in Übereinstimmung mit den Befunden anderer Autoren beobachteten Verunreinigungen 3²⁾ lassen sich nach Verschiebungslage, die Dimeren 4 durch ihr charakteristisches Kopplungsmuster im ^{19}F -NMR-Spektrum identifizieren (s.Tab.). Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Experiment, z.B. an den tBu-Derivaten 3a bzw. 4a sichert mit den im Schema wiedergegebenen, strukturiagnostisch wichtigen Fluorkopplungen zusätzlich ihre Konstitution.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Bruker WH 90, 22.6 MHz, TMS int.) wurden in CDCl_3 bei Raumtemp. vermessen; den Verschiebungswerten folgen beobachtete Signalmultiplizität. Fluorwechselwirkungen (gestrichelt) sind nach Art und Betrag versuchsweise zugeordnet.



Die Fluorsubstitution in den Imiddifluoriden eignet sich hervorragend zum Studium des stereodynamischen Verhaltens der Organylimid-Funktion. Bei Raumtemperatur werden nur zwei Austauschberge für die Fluoratome beobachtet. Da das komplementäre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, z.B. im Phenyl-derivat 2b, eine scharfe Triplettaufspaltung für die C-1- ($\delta = 139.8$ ppm, $^3J(\underline{\text{FCNC}}-1) = 7.0$ Hz) und C-2-Aromatenkohlenstoffatome ($\delta = 123.3$ ppm, $^4J(\underline{\text{FCNC}}-1\text{C}-2) = 2.5$ Hz) zeigt, ist diese Signalverbreiterung nicht etwa Folge eines CF/HF-Austausches, sondern der langsamen Rotation um die Imidachse. Diese läßt sich im Tieftemperatur-Experiment einfrieren. Unterhalb -60°C wird das für eine starre Anordnung erwartete Doppeldublett zweier nichtäquivalenter Fluoratome registriert, das Triplettmuster für C-1 geht dementsprechend in ein Dublett mit Dublett-Substruktur über ($^3J(\underline{\text{F}}_{\text{trans}}\text{CNC}-1) = 10.0$ Hz, $^3J(\underline{\text{F}}_{\text{cis}}\text{CNC}-1) = 4.0$ Hz).

Durch Einführung einer zusätzlichen, orthoständigen Fluorsonde im Arylrest von 2c erfährt nur das Tieffeld-verschobene ^{19}F -Dublett nach Abb. eine weitere Feinaufspaltung.

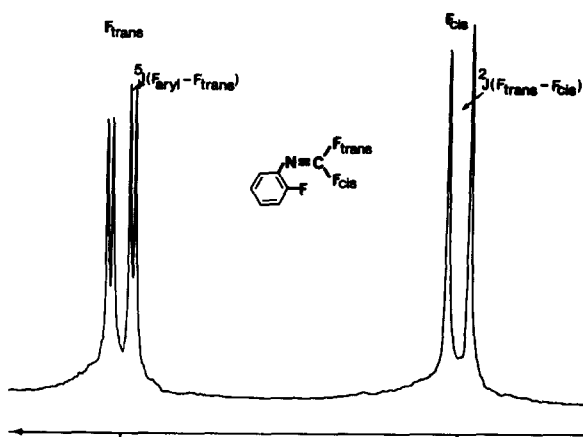


Abb. ^{19}F -NMR-Tieftempera-turaufnahme und Zuordnung des $(\text{N}=\text{CF}_2)$ -Teilspektrums von 2c (Aufnahmebedingungen s. Legende der Tab.)

Unter der Annahme, daß sich $^5J(\underline{\text{F}}_{\text{aryl}}\text{F}_{\text{trans}})$ beträchtlich größer als die cis-Kopplung auswirkt, muß dieses dem zum fixierten Organylliganden transoiden Fluor zugeordnet werden.

Der hier beschriebene, alternative Zugang zu Isocyaniddifluoriden ohne die zwangsläufige Bildung von Koppelprodukten kann mit literaturbekannten Verfahren, wie der Einwirkung von HgF_2 auf Isothiocyanate²⁾ oder dem Hochtemperatur-Cl/F-Austausch an den homologen Dichloriden³⁾ durchaus konkurrieren, zumal die Ausgangsverbindungen durch die "Markosza"(Phasentransfer)-Variante⁴⁾ der Hofmann'schen Carbylamin-Reaktion (primäres Amin/ CHCl_3 /Kalilauge) in letzter Zeit be-

sonders leicht zugänglich geworden sind.

Tab. ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten der Isocyaniddifluoride 2, ihrer Dimeren 4 und der Trifluormethylamine 3^{a)}

	F_{trans} ^{b)}	F_{cis} ^{b)}	$^2J(\underline{\text{FCF}})$		CF_3	CF	$^4J(\underline{\text{FCNCF}})$
<u>2a</u>	-42.3 d	-57.5 d	22.0	<u>3a</u>	-51.0 d ^{d)}		
<u>2b</u>	-48.5 d	-57.7 d	56.0	<u>3b</u>	-55.7 d		
<u>2c</u>	-43.3 dd ^{c)}	-55.8 d	62.0	<u>3c</u>	-56.7 s ^{e)}		
<u>2d</u>	-48.8 d	-57.7 d	54.4	<u>3d</u>	-57.3 s		
				<u>4a</u>	-67.5 d	-90.5 q	14.7
				<u>4b</u>	-56.2 d	-46.3 q	14.1

a) Sämtliche ^{19}F -NMR-Spektren (Varian EM 390 84.7 MHz, CFCl_3 int.) wurden bei ca. -60°C an frisch zubereiteten Proben in konz. CFCl_3 -Lösung erhalten; einheitlich gelten für Hochfeldverschiebungen (Beschirmung bezüglich des Standards) negative Vorzeichen.

b) Zuordnung der ^{19}F -Signale aufgrund ihrer Shift- und Kopplungsparameter in 2c.

c) Zusätzliche Fluoraromaten-Kopplung $^5J(\underline{\text{F}}_{\text{aryl}}\text{C}-2\text{C}-1\text{NCF}_{\text{trans}}) = 14.1$ Hz; Fluoraromaten-Signal $\delta = -125.0$ ppm (breit).

d) Dublett durch Protonenkopplung $^3J(\underline{\text{HNCF}}) = 7.0$ Hz.

e) Fluoraromaten-Signal $\delta = -132.2$ ppm (breit).

References:

Fluorierte Elementorganica: Oxidative Flüssigphasen-Direktfluorierung 9. Mitteil.;

8. Mitteil.: s. Lit. 1).

1) 7. Hauptgruppe: I. Ruppert, J. Fluorine Chem. 15, 173 (1980);

6. Hauptgruppe: I. Ruppert, Chem. Ber. 113, 1047 (1980); Angew. Chem. 91, 941 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 880 (1979); Nachr. Chem. Techn. Lab. 28, 66 (1980); Chem. Ber. 112, 3023 (1979); J. Fluorine Chem. 14, 81 (1979).

5. Hauptgruppe: I. Ruppert, Z. Naturforsch. B 34, 662 (1979); Angew. Chem. 90, 226 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 214 (1978); Angew. Chem. 89, 763 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 718 (1977).

2) W. A. Sheppard, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4438 (1965).

3) E. Kühle, B. Anders u. G. Zumach, Angew. Chem. 79, 663 (1967).

4) G. W. Gokel, R. P. Widera u. W. P. Weber, Org. Synth. 55, 96 (1975).

(Received in Germany 1 October 1980)