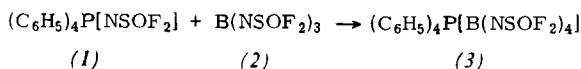


Tetraphenylphosphonium-tetrakis(difluorooxoschwefelimidato)borat^[**]

Von Rainer Eisenbarth und Wolfgang Sundermeyer^[*]

Als erste Koordinationsverbindung mit nur NSOF₂-Gruppen als Liganden konnten wir jetzt das Tetraphenylphosphonium-Salz des Tetrakis(difluorooxoschwefelimidato)borats (3) darstellen. Neben Li[B(N₃)₄]^[1] und Li[B(NCS)₄]^[2] ist (3) zugleich ein weiteres Beispiel eines über Stickstoff gebundenen tetrakoordinierten Pseudohalogenkomplexes des Bors.



Kondensiert man in einer Glasfalle zu 0.44 g (1.0 mmol) Tetraphenylphosphonium-difluorooxoschwefelimidat (1)^[3] 2 g (6.4 mmol) Bor-tris(difluorooxoschwefelimidat) (2)^[4], läßt während 12 h von -80°C auf Raumtemperatur auftauen, rührt noch 5 bis 6 h und pumpt den Überschuß an (2) ab (48 h), so erhält man (3) mit quantitativer Ausbeute als weißen, kristallinen Festkörper, der von (1) abweichende Reflexe im Röntgendiagramm zeigt und sich bei der Elementaranalyse als reines (3) erweist. Das ¹H-NMR-Spektrum stimmt mit dem von (1) sowie von (C₆H₅)₄PCl überein; das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei δ = -51.8 (in Acetonitril, rel. CFCl₃ ext.). Neben dem IR-Spektrum (3028 w, 1590 m, 1450 vs, 1342 w, 1320 w, 1260 s, 1192 m, 1113 s, 1003 m, 940 vs, 785 vs, 756 m, 728 vs, 695 s, 590 m, 560 m und 530 s cm⁻¹; KBr-Preßling) gibt vor allem das ¹¹B-NMR-Spektrum mit einem Signal bei δ = 7.96 (in [D₃]-Acetonitril, rel. BF₃·OEt₂ ext.) Aufschluß über die Tetrakoordination des Bors. Dieser Meßwert entspricht der Erwartung nach einem Schema der chemischen Verschiebung als Funktion der Elektronegativität der Ligandatome X in BX₄⁻-Komplexen^[5].

Eingegangen am 30. Januar 1978 [Z 915]

[*] Prof. Dr. W. Sundermeyer, Dipl.-Chem. R. Eisenbarth
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. G. Heckmann, Stuttgart, danken wir für Messung und Interpretation des ¹¹B-NMR-Spektrums.

- [1] E. Wiberg, H. Michaud, Z. Naturforsch. B9, 499 (1954).
- [2] F. Klanberg, Z. Anorg. Allg. Chem. 316, 197 (1962).
- [3] H. W. Roesky, O. Glemser, A. Hoff, W. Koch, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3, 39 (1967).
- [4] Ch. Jäckh, A. Roland, W. Sundermeyer, Z. Naturforsch. B27, 1102 (1972).
- [5] H. Nöth, H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 1049 (1966).

Difluorarsorane und homologe Verbindungen R₂RE₂ (E = As, Sb, Bi) durch oxidative Direktfluorierung von Organoarsanen, -stibanen und -bismutanen^[**]

Von Ingo Ruppert und Volker Bastian^[*]

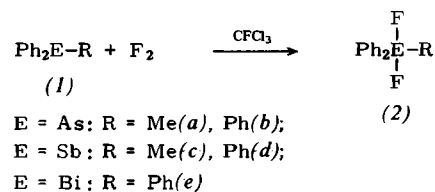
Selektive Gasfluorierungen elementorganischer Verbindungen sind dem präparativ arbeitenden Chemiker wenig ver-

[*] Dr. I. Ruppert^[*], Dr. V. Bastian
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[*] Korrespondenzautor.

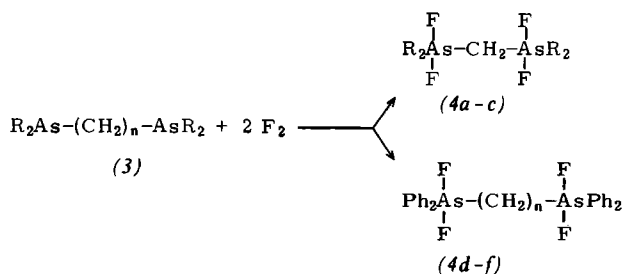
[**] Fluorierte Elementorganica: Oxidative Flüssigphasen-Direktfluorierung, 3. Mitteilung. - 2. Mitteilung: I. Ruppert, Chem. Ber., im Druck.

traut^[1]. Die an tertiären Phosphanen beobachtete oxidative Fluorierung des Phosphors^[2] ohne nennenswerte Bildung von Nebenprodukten konnte jetzt erstmals auf seine höheren Homologen übertragen werden.



Daß sich neben der stets konkurrierenden Seitenkettenhalogenierung unter den milden Versuchsbedingungen auch die fluorierende Spaltung der Element-Kohlenstoff-Bindung weitgehend unterdrücken läßt^[3], überrascht angesichts einer Abnahme der E-C-Bindungsstärke in der Gruppe von P bis Bi.

Die direkte Fluorierung vereinfacht den konventionell zweistufigen Chlor/Fluor-Austausch mit Metallfluoriden [(2d)^[4a], (2e)^[4b]] und ist der nur für (2b) beschriebenen Druckeinwirkung von Schwefeltetrafluorid^[4c] im präparativen Aufwand vergleichbar. Ihre große Anwendungsbreite soll am Beispiel der Bis(difluorarsorane) als bisher unbekannter Substanzklasse verdeutlicht werden.

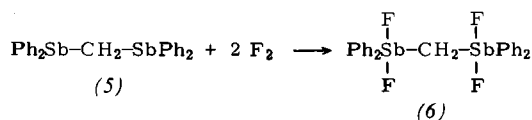


n = 1: R = Me(a), Et(b), iPr(c), Ph(d);

n = 2: R = Ph(e);

n = 3: R = Ph(f)

Sowohl phenylierte als auch gegen Substitution weniger resistente alkylierte, ditertiäre Bisarsane (3) mit verschiedenen langen Methylenbrücken lassen sich mit einem durch Inertgas verdünnten Fluorstrom in hoher Ausbeute in ihre Tetrafluoride umwandeln. Ähnlich gut reagiert das Bisstiban (5).

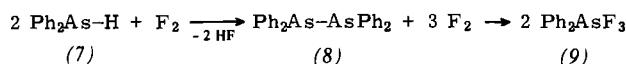


Da in Abhängigkeit von der Substrat-Reaktivität und vom Löslichkeitsverhalten der partiell fluorierten Zwischenstufen das eingeleitete Fluor nur zum Teil addiert wird, eine unkontrollierte Überfluorierung jedoch unspezifisch den Alkylteil angreift^[5], ist genaue Dosierung erforderlich.

Der Reaktionsablauf ist ¹H-NMR-spektroskopisch wegen des hohen Phenylanteils oder komplexer Alkyl-Signale von (3b) sowie (3c)^[6] schwierig zu überwachen. Edukt, Difluorid-Zwischenstufe^[7] und Produkt lassen sich jedoch durch ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie gut erfassen; sie garantiert nicht nur sichere Erkennung des Reaktionsendpunktes (Verschiebungsparameter in Tabelle 1), sondern ermöglicht auch eine einfache Strukturdiagnose aufgrund der Fluor-Kohlenstoff-Kopplungen. So beweisen das Pseudotriplett der α-Alkyl- oder das Triplett der α,β-Phenyl-C-Atome und die Quintettauf-

spaltung für die Monomethylenbrücke, daß jeweils zwei F-Atome jedes As-Zentrum koordinieren. Diese Konstitution gilt auch – zumindest in Lösung – für die methylierte Stammverbindung (4a), obgleich deren physikalische Eigenschaften (hoher Schmelzpunkt, geringere Löslichkeit) beim Vergleich mit (4b–d) erstaunen^[8]. Ein durch Spuren Fluorwasserstoff hervorgerufener Fluoraustausch, der die signifikanten Kopplungen zu einem breiten Singulett verschmiert, kann durch Tieftemperaturmessung oder, einfacher, durch Zugabe von wenig Triethylamin unterdrückt werden.

Versuche, die Arsane (7) oder (8) unter Erhaltung der As—H- bzw. As—As-Bindung zu fluorieren, mißlingen. Stattdessen wurde aus dem Hydrid über die isolierbare Zwischenstufe (8) Trifluordiphenylarsoran (9)⁽⁹⁾ erhalten.



siedendem *n*-Heptan [(2*b*, *e*), (4*d*–*f*)], Benzol [(4*a*)] oder Cyclohexan [(6)] unter Schutzgas umkristallisiert.

Eingegangen am 26. Januar 1978 [Z 916]

- [1] Zur Problematik der Elementarfluorierung vgl. E. K. S. Liu, R. J. Lagow, J. Am. Chem. Soc. 98, 8270 (1976).
- [2] I. Ruppert, V. Bastian, Angew. Chem. 89, 763 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 718 (1977).
- [3] Im Gegensatz hierzu werden Alkylarsane schon bei mäßigen Temperaturen durch Cl_2 , Br_2 oder I_2 gespalten; diese „Halometallierung“ des Alkylrestes wurde kürzlich zu einem neuen Syntheseverfahren entwickelt: T. Kauffmann, H. Fischer, A. Woltermann, Angew. Chem. 89, 52 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 53 (1977).
- [4] a) G. O. Doak, G. G. Long, L. D. Freedman, J. Organomet. Chem. 4, 82 (1965); b) F. Challenger, J. F. Wilkinson, J. Chem. Soc. 121, 91 (1922); c) W. C. Smith, J. Am. Chem. Soc. 82, 6176 (1960).
- [5] Daher sind in den Massenspektren von (4a-c) auch höhere Fragmentationen geringer Intensität zu beobachten, die sich von Molekülionen $M^+ + n \cdot 18$ ($= M^+ - n \cdot \text{H} + n \cdot \text{F}$; $n = 1, 2$) ableiten.
- [6] Diese werden durch zusätzliche ^1H - ^1H -Kopplungen diastereotoper Methylen- [$3(b)$] und Methylprotonen [$3(c)$] verursacht.

Tabelle 1. Präparative und NMR-spektroskopische Daten [a] der dargestellten Verbindungen.

	Ausb. [b] [%]	Fp [°C] Kp [°C/Torr]	¹⁹ F-NMR [c]	¹³ C{ ¹ H}-NMR [c]						
				R = Alkyl C—EF ₂	C—CEF ₂	Brücke F ₂ E—C	C ¹	Phenyl C ²	C ³	C ⁴
(2a)	75	96	— 78.0 q (7.0) [d]	22.7 t (21.5)			136.9 t (16.1)	132.7 t (6.6)	129.0 s	131.9 s
(2b)	93	135	— 88.9 s				137.4 t (18.3)	133.0 t (7.0)	129.1 s	131.9 s
(2c)	74	92	—137.1 q (5.0)	11.0 t (16.7)			133.6 t (13.8)	135.3 t (5.0)	129.5 s	132.2 s
(2d)	88	116	—153.2 s				134.3 t (15.4)	135.4 t (4.9)	129.6 s	132.2 s
(2e)	78	158	—161.3 s				153.7 s [e]	134.3 s	131.4 s	131.9 s
(4a)	82	166	— 46.3 s	23.0 pt (18.0) [f]		45.5 quint (22.0)				
(4b)	82	106/0.001	— 72.2 s	32.1 pt (15.5)	8.0 s	40.7 quint (22.5)				
(4c)	40	118/0.001	— 89.0 s	42.9 pt (15.0)	18.5 t	36.9 quint (23.4)				
(4d)	73	134	— 74.1 t (10.0)			48.9 quint (25.6)	136.7 t (15.5)	133.3 t (7.8)	128.9 s	132.0 s
(4e)	88	144	— 89.9 s			34.8 tt (20.7, 4.8)	135.8 t (16.0)	133.4 t (7.5)	129.1 s	132.1 s
(4f)	63	108	— 88.8 t (10.0)		19.1 s	40.3 t (18.0)	133.3 t (15.0)	133.3 t (6.0)	129.0 s	131.9 s
(6)	91	153	—127.7			27.4 quint (21.0)	134.1 t (13.5)	135.1 t (4.5)	129.6 s	132.3 s

[a] Die ^{19}F - (Varian A 56/60, 56.4 MHz, CFCl_3 int.) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Bruker WP 60, 15.08 MHz, TMS int.) wurden in konzentrierter CDCl_3 -Lösung aufgenommen. Die weniger informativen ^1H -NMR-Spektren, die im Alkylteil ^{13}C -analoge Fluorkopplungen zeigen, sind auf Anfrage vom Autor erhältlich. [b] Analysenreines Produkt; mit Ausnahme von (2e) verlaufen alle Umsetzungen nahezu quantitativ (^{13}C -NMR). [c] δJ [Hz]. [d] Übergeordnete ^1H - ^{19}F -Kopplung der Alkyl(en)-Protonen in Hz; die als Singulett (s) angegebenen Fluorsignale sind durch Kernquadrupol- und komplexe Protonenwechselwirkung verbreitert. [e] Trotz Hochauflösung kein Triplett beobachtbar. [f] Pseudotriplett (pt) durch $^2J(\text{F}-\text{As}-\text{C})$ und $^4J(\text{F}-\text{AsCAs}-\text{C})$, Kopplungskonstante nach 1. Ordnung abgelesen.

Arbeitsvorschrift

In eine Lösung von 30 mmol (1*a-e*), (3*a-f*) oder (5)^[10] in 150–200 ml wasserfreiem CFCl₃ (Solidex-Glaskolben mit Einleitungsrohr und aufgesetztem Intensivkühler, –90°C Umlaufkühlung) wird unter Magnetrührung ein verdünnter Fluorstrom (max. 20 ml F₂ zu 100 ml Ar pro min) geleitet. Nur im Falle von (3*a-c*) wird die Reaktionslösung zusätzlich auf –78°C gekühlt. Wie die ¹³C{¹H}-NMR-Kontrolle zeigt, ist die Umsetzung erst nach Zugabe eines 2- bis 2,5fachen Fluorüberschusses vollständig; weitergehende Überfluorierung muß vor allem bei der Darstellung der alkylierten Bis(difluorarsorane) (4*a-c*) vermieden werden. Die Aufarbeitung der Produkte hängt von ihrer Löslichkeit in CFCl₃ ab: Bei (4*b, c*) wird CFCl₃ abgezogen und der viskose Rückstand im Vakuum der Quecksilberdampfstrahlpumpe destilliert. Bei (2*a, c, d*) wird von wenig festem Nebenprodukt abfiltriert, CFCl₃ abgezogen und der Rückstand aus heißem *n*-Hexan umkristallisiert [(2*a, d*)] oder aus *n*-Pentan ausgefroren [(2*c*)]. In allen übrigen Fällen wird die farblose Suspension zunächst im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus

- [7] Außer durch das erwartete $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit einem Triplet für die α -C-Atome des Difluorarsonar-Teils bei leichter Entschirmung des Dialkylarsan-Teils läßt sich die Difluorid-Zwischenstufe an ihrem gegenüber ($4a-d$) um ca. 5 ppm hochfeldverschobenen ^{19}F -NMR-Signal erkennen.
- [8] Diese Befunde deuten auf eine isomere Fluorarsonium-Trifluorarsenat-Struktur im festen Zustand hin.
- [9] (9) zeigt bei Raumtemperatur trigonal-bipyramidal unterschiedlich fixierte Fluoratoe: ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -72.3$ [d, $J(\text{F}_e-\text{F}_a) = 73$ Hz, F_e], -94.9 [t, F_e], wie bereits von E. L. Muettterties, W. Mahler, K. J. Packer, R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 1298 (1964), aufgefunden. Neuere Angaben über einen nicht einfrierbaren Ligandenaustausch [L. B. Littlefield, G. O. Doak, J. Am. Chem. Soc. 98, 7881 (1976)] können somit nicht bestätigt werden.
- [10] Darstellung der Ausgangsverbindungen: (1a): G. J. Burrows, E. E. Turner, J. Chem. Soc. 1920, 1373; (1b): R. L. Shriner, C. N. Wolf, Org. Synth. Coll. Vol. IV, 910 (1963); (1c): analog K. Bowden, E. A. Braude, J. Chem. Soc. 1952, 1068 [$\text{Kp}_{0.01} = 98^\circ\text{C}$]; (1d, e): H. E. Ramsden, Brit. Pat. 824944 (1959), Metal and Thermit Corp. [Chem. Abstr. 54, P 17238 d (1960)]; (3a-d): Grignardierung von Methylenbis(dichlorars) (F. Popp, Chem. Ber. 82, 152 (1949)) in Ether (RBR: $(\text{Cl}_2\text{As})_2\text{CH}_2 = 5:1$) [(3a): $\text{Kp}_{14} = 56^\circ\text{C}$ (64% Ausb.), (3b): $\text{Kp}_{14} = 117^\circ\text{C}$ (85%), (3c): $\text{Kp}_{0.01} = 74^\circ\text{C}$ (63%), (3d): A. J. Titor, B. B. Lewin, Chem. Abstr. 49, 4504h (1955)]; (3e, f): A. Tzschach, W. Lange, Chem. Ber. 95, 1360 (1962); (5): Y. Matsumura, R. Okawara, J. Organomet. Chem. 25, 439 (1970).