

NOTIZEN

Darstellung von Säurefluoriden mit Methylen-Brücken

Synthesis of Methylene-bridged Acid Fluorides

WOLFGANG ALTHOFF und MANFRED FILD

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. 28b, 98–99 [1973]; eingegangen am 16. Oktober/7. November 1972)

Acid fluorides synthesis, ^{19}F — NMR; ^{31}P — NMR

Untersuchungen über die Reaktivität von Methylenprotonen in verschiedenen Kohlenstoff-Heteroatom-Systemen haben uns veranlaßt Säurefluoride mit Methylen-Brücken darzustellen. Über Verbindungen des Typs $\text{R-CH}_2\text{-R}$ (R , R = Säurefluoridgruppen) ist in der Literatur erst in einem Fall berichtet worden. So wurde Malonsäuredifluorid, $\text{CH}_2(\text{COF})_2$, aus der Reaktion von Malonsäure mit Schwefel tetrafluorid erhalten, aber nicht vollständig charakterisiert¹.

Die Säurefluoride lassen sich jedoch recht einfach durch Umsetzung von entsprechenden Säurechloriden mit Natriumfluorid in inerten Lösungsmitteln, oder mit Arsen- und Antimontrifluorid synthetisieren. In der Tab. I sind die von uns dargestellten Verbindungen zusammengestellt. Sie wurden durch Elementaranalyse, ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -Kernresonanzmessungen charakterisiert.

Tab. I. Säurefluoride.

Verbindung	Sdp. [°C/mm]	Schmp. [°C]	Reakt.-Bed. [°C/Stde.]	Ausbeute [% d. Th.]
$\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{F})_2$	56–58/15		120–140/5	78
$\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{F})\text{COF}$	60–62/20		100/2	74
$\text{CH}_2(\text{POF}_2)_2$		50–52	40/1	73
$\text{CH}_2(\text{POF}_2)\text{COF}$	32/0,2		20–40/1	56
$\text{CH}_2(\text{COF})_2$	42/45		50–60/5	62
$\text{CH}_2(\text{COF})\text{CN}$	41–42/1		80/4	80

Tab. II. Chemische Verschiebung des ^{19}F -Kernresonanzsignals.

Verbindung	$\delta_{\text{F-S}}$	$\delta_{\text{F-C}}$	$\delta_{\text{F-P}}$
$\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{F})_2$	–61,9		
$\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{F})\text{COF}$	–60,5	–49,0	
$\text{CH}_2(\text{POF}_2)_2$			+57,3
$\text{CH}_2(\text{POF}_2)\text{COF}$		–53,4	+61,8
$\text{CH}_2(\text{COF})_2$		–47,0	
$\text{CH}_2(\text{COF})\text{CN}$		–42,5	

Sonderdruckanforderungen an Dr. M. FILD, Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität, D–3300 Braunschweig, Pockelsstraße 4.

¹ W. R. HASEK, W. C. SMITH u. V. A. ENGELHARDT, J. Amer. chem. Soc. 82, 543 [1960].

Die ^{19}F chemischen Verschiebungen (in ppm, CFCl_3 als interner Standard) sind in der Tab. II aufgeführt. Wie zu erwarten erhält man für die verschiedenen gebundenen Fluoratome drei Absorptionsbereiche². Das Fluor-Kernresonanzspektrum von $\text{CH}_2(\text{POF}_2)_2$ besteht aus zwei Linien, deren Abstand 1120 Hz beträgt; wegen der Schwerlöslichkeit sind andere intensitätsschwache Linien des $[\text{A}(\text{X})_2]_2$ Spin-Systems dieser Verbindung nicht eindeutig zu identifizieren. Die chemische Verschiebung des ^{31}P -Kernresonanzsignals wurde zu –6,5 ppm (relativ zu H_3PO_4) bestimmt. In der gemischten Verbindung, $\text{CH}_2(\text{POF}_2)\text{COF}$, wird eine Absorption bei –11,7 ppm für den Phosphorkern und eine P-F-Kopplungskonstante von 1140 Hz beobachtet. Diese Werte sind typisch für Verbindungen mit vierkoordiniertem Phosphor.

Aus den Fluor-Kernresonanzspektren läßt sich weiterhin eine Kopplung des Fluorkernes der Fluorcarbonyl-Derivate zu den Methylenprotonen nachweisen, sie beträgt etwa 2 bis 3 Hz. In der Verbindung $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{F})\text{COF}$ tritt außerdem noch eine F-F-Kopplung von 15 Hz auf. Die ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzdaten sollen im Vergleich mit anderen Methylen-Verbindungen diskutiert werden³.

Die chemischen Eigenschaften der dargestellten Verbindungen ähneln denen anderer organisch-substituierter Säurefluoride. Durch Wasser werden sie rasch zu den entsprechenden Säuren hydrolysiert. Die Umsetzung mit Silylaminen und Silyläthern führt zu disubstituierten Amiden und Estern unter Abspaltung von Fluorsilan.

Während die schwefelhaltigen Säurefluoride thermisch stabil sind, zersetzen sich die Fluorcarbonyl- und Fluorphosphonyl-Derivate langsam bei Raumtemperatur, bei tiefen Temperaturen hingegen lassen sie sich mehrere Monate unzersetzt aufbewahren.

Die Phosphorylverbindung, $\text{CH}_2(\text{POF}_2)_2$, wurde auch als Zwischenprodukt bei der Hydrolyse des Fluorphosphorans, $\text{CH}_2(\text{PF}_4)_2$, erhalten⁴. Fluorcarbonylderivate der Malonsäure und Cyanessigsäure sind ebenfalls durch Reaktion der Siliciumsäureester mit Phosphor(V)fluoriden zugänglich⁴.

Experimentelles

Die Ausgangsprodukte wurden nach Literaturangaben dargestellt: $\text{CH}_2(\text{COCl})\text{CN}$ ⁵, $\text{CH}_2(\text{COCl})_2$ ⁶, $\text{CH}_2(\text{POCl}_2)_2$ ⁷, $\text{CH}_2(\text{POCl}_2)\text{COCl}$ ⁸, $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{Cl})\text{COCl}$ ⁹ und $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ ¹⁰. Zur Fluorierung wird Antimon-

² C. H. DUNGAN u. J. R. VAN WAZER, Compilation of reported ^{19}F NMR Chemical Shifts, Wiley-Interscience, New York 1970.

³ W. ALTHOFF u. M. FILD, Publikation in Vorbereitung.

⁴ H. KOOP u. R. SCHMUTZLER, persönliche Mitteilung.

trifluorid vorgelegt und das flüssige Chlorid unter Rühren langsam zugetroft. Die Mischung wird erwärmt und nach Beendigung der Reaktion (Bedingungen siehe Tab. I) fraktioniert destilliert. Im Falle der

festen Phosphonylverbindung, $\text{CH}_2(\text{POCl}_2)_2$, wird das Chlorid vorgelegt und die Fluorierung mit Arsen-trifluorid durchgeführt; die Isolierung erfolgt durch Sublimation.

⁵ G. SCHROEDER u. C. SEIDLER, J. prakt. Chem. 105, 165 [1922].

⁶ C. RAHA, Org. Synth. 33, 20 [1953].

⁷ L. MAIER, Helv. Chim. Acta 48, 133 [1965].

⁸ P. NYLEN, Chem. Ber. 57, 1023 [1924].

⁹ R. L. HINMAN u. L. LOCATELL, J. Amer. chem. Soc. 81, 5655 [1959].

¹⁰ H. GOLDWHITE, M. S. GIBSON u. C. HARRIS, Tetrahedron [London] 21, 2743 [1965].

Isocyanato-difluorschwefel(IV)-Hexafluorarsenat und Isocyanato-dichlorschwefel(IV)-Hexafluorarsenat

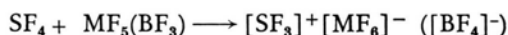
Isocyanato-difluorosulfur(IV)-hexafluoroarsenate and Isocyanato-dichlorsulfur(IV)-hexafluoroarsenate

R. MEWS

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen (Z. Naturforsch. 28b, 99–100 [1973]; eingegangen am 8. November 1972)

N-Fluoroformyl-sulfurdifluoride imide, *N*-fluoroformyl-sulfurdichloride imide, isocyanato-difluorosulfur(IV)-cation, isocyanato-dichlorsulfur(IV)-cation

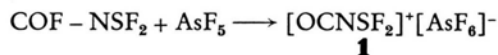
Während die Darstellung des Trifluorschwefel(IV)-kations schon vor längerer Zeit durch die Umsetzung von SF_4 mit Lewis-Säuren gelang^{1, 2}



wurde bisher als einziges Derivat dieses Ions die *S*-Trifluormethylverbindung beschrieben³:



Es wurde nun gefunden, daß COFNSF_2 ⁴ mit AsF_5 ein 1 : 1-Addukt bildet, wie durch quantitative Synthese und Elementaranalyse gezeigt werden konnte. Aus dem ¹⁹F-KMR- und dem Schwingungsspektrum geht hervor, daß die Fluorformyl-Gruppe als Fluoridionendonator wirkt:



Sonderdruckanforderungen an Dr. R. MEWS, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, D-3400 Göttingen, Hospitalstraße 8/9.

¹ N. BARTLETT u. P. L. ROBINSON, Chem. and Ind. 1956, 1351; Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 1957, 230; J. chem. Soc. [London] 1961, 3417.

² F. SEEL u. O. DETMER, Angew. Chem. 70, 163 [1958]; Z. anorg. allg. Chem. 301, 113 [1959].

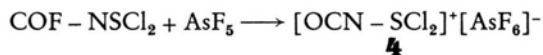
³ M. KRAMAR u. L. C. DUNCAN, Inorg. Chem. 10, 647 [1971].

Für das Kation der Verbindung **1** lassen sich zwei Grenzstrukturen **2**, **3** angeben:



Aufgrund des Schwingungsspektrums ist nur der Struktur **2** Gewicht beizumessen. Im Bereich von 4000 bis 1000 cm^{-1} zeigt das IR-Spektrum zwei Banden (2298 sst, 1380 m). Diese lassen sich zweifelsfrei der ν_{as} und ν_{sym} der Isocyanatgruppe zuordnen. Für das Acylium-Schwefeldifluoridimid-ion **3** wäre zwar auch eine Verschiebung von ν_{CO} gegenüber dem COFNSF_2 (ν_{CO} 1841 cm^{-1}) nach höheren Wellenzahlen zu erwarten⁵, ν_{SN} sollte jedoch nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben sein ($\nu_{\text{SN}}(\text{COFNSF}_2)$ 1325 cm^{-1}).

Das Isocyanatderivat des Trichlorschwefel(IV)-kations⁶ läßt sich analog zu **1** aus $\text{COF} - \text{NSCl}_2$ ⁷ und AsF_5 darstellen



Arbeitsvorschrift

a) $[\text{SF}_2\text{NCO}]^+ [\text{AsF}_6]^- \mathbf{1}$

Zu 7,3 g (56 mMol) COFNSF_2 wurde bei -80°C portionsweise ein Überschuß AsF_5 kondensiert und zwischendurch mehrere Male auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abziehen des überschüssigen AsF_5 blieb ein farblaser Festkörper zurück (16,9 g), Schmp. 72°C . Die Gewichtszunahme entspricht einem Verhältnis $\text{COFNSF}_2 : \text{AsF}_5 = 1 : 1,01$. **1** läßt sich im Hochvakuum sublimieren, ist stark feuchtigkeitsempfindlich und löst sich gut in SO_2 .

⁴ A. F. CLIFFORD u. C. S. KOBAYASHI, Inorg. Chem. 4, 571 [1965].

⁵ G. A. OLAH, S. J. KUHN, W. S. TOLGYESI u. E. B. BAKER, J. Amer. chem. Soc. 84, 2733 [1962].

⁶ L. KOLDITZ u. W. SCHÄFER, Z. anorg. allg. Chem. 315, 35 [1962].

⁷ H. W. ROESKY u. R. MEWS, Angew. Chem. 80, 235 [1968]; Internat. Edit. 7, 217 [1968].