Über die Reaktion von CF_3OCl mit Lewis-Säuren und Br_2 und I_2

Reaction of CF_3OCl with Lewis Acids and with Br_2 and I_2

Rolf Minkwitz*, Detlef Konikowski

Universität Dortmund, Fachbereich Chemie, Anorganische Chemie, Postfach 500500, D-44221 Dortmund

Z. Naturforsch. **50b,** 1277–1279 (1995); eingegangen am 21. März 1995

Trifluoromethyl Hypochlorite Antimony Pentachloride and Pentafluoride Adduct, Trifluormethyl Hypochlorite Arsene Pentafluoride Adduct, Vibrational Spectra, NMR Spectra

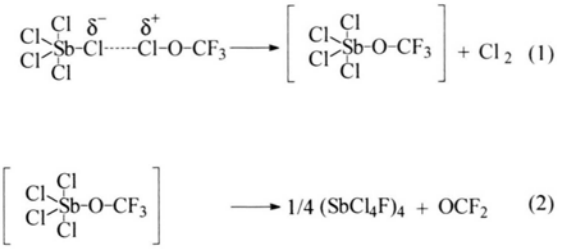
The reactions of CF_3OCl with SbX_5 (X = F, Cl) and AsF_5 at 195 K yield the adducts $CF_3OCl \cdot SbX_5$ and $CF_3OCl \cdot AsF_5$ respectively. At 213 K $CF_3OCl \cdot SbCl_5$ forms $SbCl_4F$, Cl_2 and OCF_2, while compounds $CF_3OCl \cdot MF_5$ (M = As, Sb) slowly decompose giving ClF, OCF_2 and mixed M(V) halides.

The formation of IF_5, OCF_2 and Cl_2 in the oxidative fluorination of I_2 with CF_3OCl at 293 K is described. Br_2 reacts with CF_3OCl to give BrF_3 under similar conditions.

Reaktionen mit CF_3OCl als Fluorierungmittel sind vereinzelt beschrieben worden [1–5]. Der eigentlichen Fluorierungsreaktion geht die Übertragung einer CF_3O-Gruppe voraus, die durch Komproportionierung [2] oder durch oxidative Addition von CF_3OCl [6–9] möglich ist. Häufig wird Zersetzung der CF_3O-Gruppen unter Fluorierung und OCF_2-Abspaltung beobachtet [2,4,10].

CF_3OCl bildet bei 203 K mit SbX_5 (X = F, Cl) und AsF_5 die Addukte $CF_3OCl \cdot SbX_5$ und $CF_3OCl \cdot AsF_5$, wobei CF_3OCl vermutlich wie im $CF_3OCl \cdot Cl_2$ [11] über schwache Cl–Cl- bzw. Cl–F-Kontakte mit den Pnikogen(V)-halogeniden koordiniert ist.

$CF_3OCl \cdot SbCl_5$ zersetzt sich oberhalb 213 K unter Bildung von Cl_2 und OCF_2. Das offenbar zunächst durch Komproportionierung gebildete Intermediat CF_3OSbCl_4 (Gl.(1)) reagiert unter OCF_2-Eliminierung zu tetramerem $SbCl_4F$ [12] (Gl.(2)).



$$\left[Cl_2Sb(Cl)\cdots Cl\text{-}O\text{-}CF_3 \right] \longrightarrow \left[Cl_2Sb(Cl)\text{-}O\text{-}CF_3 \right] + Cl_2 \quad (1)$$

$$\left[Cl_2Sb(Cl)\text{-}O\text{-}CF_3 \right] \longrightarrow 1/4\,(SbCl_4F)_4 + OCF_2 \quad (2)$$

$CF_3OCl \cdot SbF_5$ zerfällt bei 223 K langsam in ClF, OCF_2 und gemischte Antimon(V)-halogenide, die nicht näher charakterisiert wurden. Beim AsF_5-Addukt kann neben entsprechenden Zersetzungsprodukten $AsCl_4^+AsF_6^-$ [13,14] nachgewiesen werden, dessen Kristallstruktur bereits von uns bestimmt wurde [15].

Schwingungsspektroskopisch (Tab. 1) wird nach erfolgter Adduktbildung die Verschiebung von ν(CF) des CF_3OCl um etwa 150 cm^{-1} und von ν(OCl) um *ca.* 50 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet. Dagegen ist ν(CO) praktisch lagekonstant, was eine O–M-Koordination (M = As, Sb) der Addukte ausschließt. Die Frequenzverschiebung (Abb. 1) deutet zunächst auf die Aufweitung des OCl-Bindungsabstandes und somit auf eine Zunahme der Polarität der OCl-Bindung gegenüber der im reinen CF_3OCl hin, welche die intramolekulare Komproportionierung als Folgereaktion begünstigt. Gleichzeitig weist die ν(CF)-Verschiebung auf eine Aufweitung der CF-Bindungslängen hin, die den Zerfall der CF_3O-Gruppierung unter F^--Übertragung einleitet.

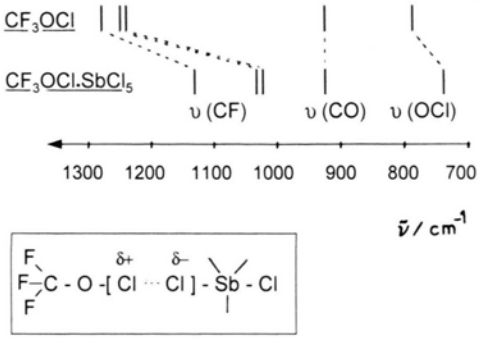


Abb. 1. Korrelation von ν(CF), ν(CO) und ν(OCl) in CF_3OCl und $CF_3OCl \cdot SbCl_5$.

Aufgrund der geringen Resonanzverschiebungen in den NMR-Spektren gegenüber den Aus-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Rolf Minkwitz.

0932–0776/95/0800–1277 $06.00 © 1995 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. All rights reserved.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. I. Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von CF_3OCl, $SbCl_5$ und MF_5 sowie von $CF_3OCl \cdot SbCl_5$ und $CF_3OCl \cdot MF_5$ (M = As, Sb).

$CF_3OCl \cdot SbCl_5$ IR	RA	$SbCl_5$ RA [16]	$CF_3OCl \cdot SbF_6$ IR	RA	SbF_5 RA [17]	$CF_3OCl \cdot AsF_5$ IR	RA	AsF_5 IR [18]	CF_3OCl RA [11]	Zuordnung [a]
1127 vs	1125		1140 m	1142		1130 m	1128		1271	ν(CF)
1036 vs	1036		1040 m	[c]		1037 m	1039		1190	ν(CF)
1021 vs	[c]		1025 m	1028		1015 m	[c]			ν(CF)
916 s	914		920 s	918		904 m	900		919	ν(CO)
739 s	740		745 s	741		715 vs	712		781	ν(OCl)
674 s	672		660 sh	665		668 sh	665		666	δ(CF)
652 m	652		[b]	654		[c]	637		611	δ(CF)
599 vs	600		[c]	597			571		561	δ(CF)
545 m	552		550 m	552		546 s	550			δ(CF)
									430	p(CF)
405 s	407			397			340		397	δ(COCl)
						230 br			220	p(CF)
									235	2τ(CF)
									122	τ(CF)
			715 s	726	724		736			ν(MX)
	355	357	698 vs	668	678		645			ν(MX)
	308	307				783 s		784		ν(MX)
365 m						410 s		400		ν(MX)
				270		[c]	815	811		ν(MX)
390 w	391	396	280 w	234	272	370	379	372		δ(MX)
[d]	178	175	240 w	199	236	[d]	129	128		δ(MX)
[d]	[d]	74	[d]	155	194		[c]	388		p(MX)
166		165			152					

[a] X = F, Cl; [b] verdeckt durch δ(CF); [c] nicht beobachtet; [d] nicht gemessen.

gangsverbindungen ist nicht zweifelsfrei zu klären, ob die Addukte auch in Lösung vorliegen.

CF_3SO_2OCl geht aufgrund der starken Polarität der OCl-Bindung und der vergleichsweise hohen thermodynamischen Stabilität der CF_3SO_2O-Gruppierung mit Halogenen oxidative Substitutionsreaktionen ein (Gl.(3)) [16].

$$2\,CF_3SO_2OCl + Br_2 \rightarrow 2\,CF_3SO_2OBr + Cl_2 \qquad (3)$$

Dagegen reagiert CF_3OCl bei 293 K mit Br_2 und I_2 zu BrF_3 bzw. IF_5 unter OCF_2-Eliminierung. Der Fluorierungsreaktion geht wahrscheinlich die oxidative Addition von CF_3OCl an das Halogen voraus. Die Bildung der vermutlich instabilen Hypohalogenite CF_3OBr und CF_3OI wird dabei nicht beobachtet.

Experimenteller Teil

CF_3OCl wird nach [20] hergestellt und gereinigt. AsF_5 wird durch Direktfluorierung von metallischem Arsen erhalten und wie SbX_5 (X = Cl, F) fraktionierend destilliert. Die Synthesen werden in einer Glasvakuumapparatur durchgeführt. Die Handhabung nicht flüchtiger Substanzen erfolgt unter Schutzgas (N_2) mittels Schlenktechnik.

IR-Spektren: (Bruker 113v) in kühlbarer Küvette zwischen NaCl- und TPX-Platten ohne Verreibungsmittel. RA-Spektren: (Coderg T 800, Ar+-Laser; λ = 514,5 nm) in kühlbarer Glasküvette. ^{19}F- und ^{13}C-NMR-Spektren: (Bruker AM 300) im abgeschmolzenen Glasröhrchen (∅ 8 mm) in 10-mm-Außenrohr mit d_6-Aceton als Locksubstanz und $(CH_3)_4Si$ bzw. $CFCl_3$ als externer Standard.

Darstellung von $CF_3OCl \cdot SbCl_5$

In einem 50-ml-Reaktionsgefäß mit fettfreiem Hahn werden 598 mg (2 mmol) $SbCl_5$ in 15 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 bei RT gelöst. Nach Aufkondensieren von 360 mg (3 mmol) CF_3OCl bei 77 K wird das Reaktionsgemisch langsam auf 195 K erwärmt. $CF_3OCl \cdot SbCl_5$ fällt beim Auftauen als schwach gelber Feststoff aus. Überschüssiges Lösungsmittel wird bei 195 K im dynamischen Vakuum entfernt.

Darstellung von $CF_3OCl \cdot MF_5$ (M = As, Sb)

In einem 50-ml-Reaktionsgefäß mit fettfreiem Hahn werden 2 mmol MF_5 vorgelegt. Nach Aufkondensieren von 480 mg (4 mmol) CF_3OCl bei 77 K wird das Reaktionsgemisch langsam auf 195 K erwärmt. $CF_3OCl \cdot MF_5$ fällt beim Auftauen als weißer Feststoff aus. Überschüssiges CF_3OCl wird bei 195 K im dynamischen Vakuum entfernt.

Umsetzung von CF_3OCl mit Y_2 (Y = I, Br)

In einer abschmelzbaren Glasampulle (V = 30 ml) werden 1 mmol Y_2 vorgelegt. Nach Aufkon-

densieren von 960 mg (8 mmol) CF_3OCl bei 77 K wird das Gemisch langsam auf RT erwärmt und 48 h zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Produktgemisch wird fraktioniert.

$CF_3OCl \cdot SbCl_5$: ^{19}F-NMR (in CH_2Cl_2, 203 K): $\delta = -62{,}7$ ppm (s);
^{13}C-NMR (in CH_2Cl_2, 203 K): $\delta = 123$ ppm (s).

$CF_3OCl \cdot SbF_5$: ^{19}F-NMR (in SO_2ClF, 203 K): $\delta = -63{,}0$ ppm (s), $\delta = -107$ ppm (s);
^{13}C-NMR (in SO_2ClF, 203 K): $\delta = 122{,}7$ ppm (s).

$CF_3OCl \cdot AsF_5$: ^{19}F-NMR (in SO_2ClF, 203 K): $\delta = -63{,}4$ ppm (s), $\delta = -65$ ppm (s);
^{13}C-NMR (in SO_2ClF, 203 K): $\delta = 121$ ppm (s).

CF_3OCl: $\delta(^{19}F) = -64$ ppm [20], $\delta(^{13}C) = 124{,}7$ ppm [21].

AsF_5: $\delta(^{19}F) = -66$ ppm [22].

SbF_5: $\delta(^{19}F) = -108$ ppm [22].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

[1] J. M. Shreeve, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **26**, 119 (1983).
[2] D. E. Young, L. R. Andersson, W. B. Fox, Inorg. Chem. **10**, 2810 (1971). [3] R. Winter, G. L. Gard, J. Fluor. Chem. **52**, 57 (1991).
[4] Q. W. Mir, K. A. Laurence, R. W. Shreeve, D. P. Babb, J. M. Shreeve, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5949 (1979).
[5] R. Bröchler, R. Minkwitz, H. Preut, Z. Anorg. Allg. Chem. im Druck.
[6] D. E. Young, L. R. Andersson, D. E. Gould, W. B. Fox, Tetrahedron Lett. **1969**, 723.
[7] T. Kitazume, J. M. Shreeve, Inorg. Chem. **17**, 2173 (1978).
[8] T. Kitazume, J. M. Shreeve, J. Am. Chem. Soc. **100**, 492 (1978).
[9] L. C. Duncan, G. H. Cady, Inorg. Chem. **3**, 850 (1964).
[10] D. D. Moldavskii, V. G. Temchenko, G. L. Antipenko, J. Org. Chem. USSR **7**, 44 (1971).
[11] J. C. Kuo, D. D. DesMarteau, W. G. Fateley, R. M. Hammaker, C. J. Marsden, J. D. Witt, J. Raman Spectros. **9**, 230 (1980).
[12] R. Minkwitz, D. Konikowski, H. Preut, Z. Naturforsch. **49b**, 1 (1994).
[13] F. Claus, R. Minkwitz, Z. Anorg. Allg. Chem. **501**, 19 (1983).
[14] F. Claus, M. Glaser, R. Minkwitz, Z. Anorg. Allg. Chem. **506**, 178 (1983).
[15] R. Minkwitz, J. Nowicki, H. Borrmann, Z. Anorg. Allg. Chem., **596**, 93 (1991).
[16] G. L. Carlson, Spectrochim. Acta **19**, 1291 (1963).
[17] R. Minkwitz, A. Kornath, H. Preut, Z. Anorg. Allg. Chem. **620**, 638 (1994).
[18] L. C. Hoskins, R. C. Lord, J. Chem. Phys. **46**, 2402 (1967).
[19] Y. Katsuhara, R. M. Hammaker, D. D. DesMarteau, Inorg. Chem. **19**, 607 (1980).
[20] C. J. Schack, W. Maya, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2902 (1969).
[21] R. Minkwitz, D. Konikowski, unveröffentlichte Ergebnisse.
[22] R. K. Harris, B. E. Mann, NMR and the Periodic Table, Academic Press, London, New York, San Francisco (1978).