

Eigenschaften und Reaktionen von Tris(2,6-difluorphenyl)bismut(III)- und Tris(2,6-difluorphenyl)bismut(V)-Verbindungen

T. Lewe, D. Naumann*, G. Nowicki, H. Schneider und W. Tyrra

Köln, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1996.

Professor Joseph Grobe zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. (2,6-F₂C₆H₃)₃BiF₂ und (2,6-F₂C₆H₃)₃BiCl₂ werden durch Oxidation von (2,6-F₂C₆H₃)₃Bi mit XeF₂ bzw. Cl₂ dargestellt, während die Direktfluorierung zu einer Oxidation des aromatischen Systems führt. (2,6-F₂C₆H₃)₃BiCl₂ wird auch durch die Umsetzung von (2,6-F₂C₆H₃)₃BiF₂ mit (CH₃)₃SiCl erhalten. Oxidationsversuche von (2,6-F₂C₆H₃)₃Bi mit Br₂, I₂ und ICl ergeben (2,6-F₂C₆H₃)X und BiX₃ (X = Br, I; X' = Cl, Br, I). Die Umsetzung von (2,6-F₂C₆H₃)₃Bi mit IF₅ führt zur Bildung von BiF₃ und (2,6-

F₂C₆H₃)IF₄. (2,6-F₂C₆H₃)₃Bi(OCOCF₃)₂ bzw. (2,6-F₂C₆H₃)₃Bi(OSO₂CF₃)₂ werden durch Ligandenaustauschreaktionen von (2,6-F₂C₆H₃)₃BiF₂ mit (CH₃)₃SiOR oder von (2,6-F₂C₆H₃)₃BiCl₂ mit AgOR gebildet (R = COCF₃, SO₂CF₃). Die Syntheseverfahren und Eigenschaften der neuen Verbindungen werden beschrieben. Durch Transmetallierungsreaktionen von (2,6-F₂C₆H₃)₃Bi mit Te und Sb werden (2,6-F₂C₆H₃)₃Sb und (2,6-F₂C₆H₃)₂Te dargestellt.

Properties and Reactions of Tris(2,6-difluorophenyl)bismuth(III) and Tris(2,6-difluorophenyl)bismuth(V) Derivatives

Abstract. (2,6-F₂C₆H₃)₃BiF₂ and (2,6-F₂C₆H₃)₃BiCl₂ are prepared oxidizing (2,6-F₂C₆H₃)₃Bi with XeF₂ or Cl₂, respectively, while direct fluorination effects the oxidation of the aromatic system. The reaction of (2,6-F₂C₆H₃)₃BiF₂ with (CH₃)₃SiCl yields (2,6-F₂C₆H₃)₃BiCl₂. Attempts to oxidize (2,6-F₂C₆H₃)₃Bi with Br₂, I₂, and ICl give (2,6-F₂C₆H₃)X and BiX₃ (X = Br, I; X' = Cl, Br, I). The reaction of (2,6-F₂C₆H₃)₃Bi with IF₅ gives BiF₃ and (2,6-F₂C₆H₃)IF₄. (2,6-F₂C₆H₃)₃Bi(OCOCF₃)₂ and (2,6-F₂C₆H₃)₃Bi(OSO₂CF₃)₂ are formed via ligand exchange reactions of (2,6-F₂C₆H₃)₃BiF₂

with (CH₃)₃SiOR or of (2,6-F₂C₆H₃)₃BiCl₂ with AgOR (R = COCF₃, SO₂CF₃). The preparations and properties of the new compounds are described. (2,6-F₂C₆H₃)₃Sb and (2,6-F₂C₆H₃)₂Te are prepared by the transmetalation reactions of (2,6-F₂C₆H₃)₃Bi with Sb and Te.

Keywords: tris(2,6-difluorophenyl)bismuth dihalides, tris(2,6-difluorophenyl)bismuth bis(trifluoromethanesulfonate), tris(2,6-difluorophenyl)bismuth bis(trifluoroacetate), 2,6-difluorophenyl iodine tetrafluoride, synthesis, NMR

Einleitung

Während Triaryl-bismut(III)- und -(V)-Derivate mit verschiedenen Substituenten zum Teil bereits vor Be-

ginn dieses Jahrhunderts synthetisiert wurden [1, 2], sind Derivate mit per- und polyfluorierten Arylgruppen bisher nur unzureichend untersucht worden. Tris(pentafluorphenyl)bismut, (C₆F₅)₃Bi, wurde durch Metathesereaktionen ausgehend von Bismuthalogeniden und Mg(C₆F₅)Br [3, 4] oder Cd(C₆F₅)₂ · Diglyme [5] dargestellt. Untersuchungen zur Oxidierbarkeit von (C₆F₅)₃Bi ergaben, daß nur XeF₂ [6, 7] und [FXe][MF₆] (M = As, Sb, Ta) [7] einen selektiven Zugang zu Tris(pentafluorphenyl)bismut(V)-Derivaten erlauben. Umsetzungen von (C₆F₅)₃Bi mit den Halo-

* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. D. Naumann
Institut für Anorganische Chemie
Universität Köln
Greinstr. 6
D-50939 Köln

genen Chlor, Brom und Iod sowie den Interhalogenverbindungen ICl [7] und IF₅ [7, 8] führen zu Halogenpentafluorbenzolen beziehungsweise C₆F₅IF₄ sowie den entsprechenden Bismuthalogeniden. Dies steht im Kontrast zu den Ergebnissen zur einfachen Oxidierbarkeit von (R-C₆H₄)₃Bi [1] und den leichteren Homologen, (C₆F₅)₃As und (C₆F₅)₃Sb [9–12].

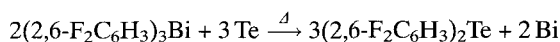
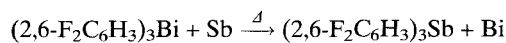
Basierend auf unseren Ergebnissen zur Darstellung von Fluorphenylbismut(III)-Derivaten [13] wird hier das Reaktionsverhalten von (2,6-F₂C₆H₃)₃Bi an einigen Beispielen beschrieben.

Ergebnisse

Transmetallierungsreaktionen mit (2,6-F₂C₆H₃)₃Bi

(C₆H₅)₃Bi und (C₆F₅)₃Bi reagieren mit einer Reihe von Metallen und Nichtmetallen zu den jeweiligen Phenyl- bzw. Pentafluorphenyl-Verbindungen und elementarem Bismut [4, 14–17]. (CF₃)₃Bi überträgt in Abhängigkeit von den Donatoreigenschaften des Lösungsmittels den Trifluormethylgruppen mit hohem Umsatz auf Zink, Cadmium, Gallium, Indium, Zinn und Tellur unter Bildung der jeweiligen Trifluormethylelement-Verbindungen und elementaren Bismuts [18].

Die Möglichkeit, auch (2,6-F₂C₆H₃)₃Bi als Transmetallierungsreagenz einzusetzen, wird exemplarisch an Umsetzungen mit elementarem Antimon und Tellur demonstriert. (2,6-F₂C₆H₃)₂Te und (2,6-F₂C₆H₃)₃Sb werden durch Erhitzen der Elemente mit (2,6-F₂C₆H₃)₃Bi bei 150 °C nach 4 Tagen (Sb) bzw. 160 °C nach 11 Tagen (Te) erhalten. Die Verbindungen werden isoliert und durch Zumischen der reinen Verbindungen ¹⁹F-NMR-spektroskopisch identifiziert. Neben den Signalen der F_{2,6}-Atome des Edukts ((2,6-F₂C₆H₃)₃Bi) und der Produkte ((2,6-F₂C₆H₃)₂Te; (2,6-F₂C₆H₃)₃Sb) werden in den ¹⁹F-NMR-Spektren Signale geringer Intensität (<1%) beobachtet, die nicht zugeordnet werden können. Das Auftreten von 2,2',6,6'-Tetrafluorbiphenyl und fluorierter Polyphenyl-Verbindungen wird nicht beobachtet.



Oxidationsreaktionen von (2,6-F₂C₆H₃)₃Bi

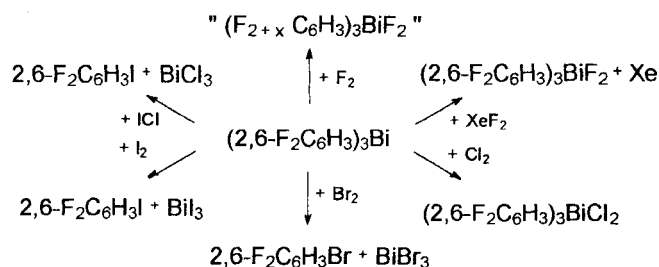
Verbindungen des Typs (C₆H₅)₃BiX₂ (mit X = F, Cl, Br) lassen sich durch Oxidation von (C₆H₅)₃Bi mit den Halogenen darstellen [1]. Dagegen wird (C₆F₅)₃Bi von den Halogenen Cl₂, Br₂, I₂ oder von Interhalogen-Verbindungen nicht oxidiert [7]. Stattdessen wird in einer polaren Reaktion der Pentafluorphenylligand bevorzugt auf das positiviert Halogenatom übertragen. Erst bei Einsatz eines starken Fluorierungsmittels wie XeF₂ oder [FXe][MF₆] (M = As, Sb, Ta) wird (C₆F₅)₃BiF₂ gebildet [6, 7]. Eine direkte Oxidation

von (C₆F₅)₃Bi zu (C₆F₅)₃BiF₂ mit elementarem Fluor, wie sie für (C₆F₅)₃As und (C₆F₅)₃Sb beschrieben wird [12], gelingt unter vergleichbaren Bedingungen nicht, sondern führt zu einer Oxidation des aromatischen Systems [19]. (C₆F₅)₃BiCl₂ wird durch die Reaktion von (C₆F₅)₃BiF₂ mit (CH₃)₃SiCl dargestellt [20].

(2,6-F₂C₆H₃)₃Bi zeigt bei Umsetzungen mit verschiedenen Oxidationsmitteln ein ähnliches Reaktionsverhalten wie (C₆F₅)₃Bi [7, 8]. Die Reaktionen mit Halogenen und Interhalogen-Verbindungen, wie Br₂, I₂ oder ICl, führen in Abhängigkeit von dem Verhältnis der eingesetzten Edukte zur Bildung der jeweiligen 1-Halogen-2,6-Difluorbenzole und der entsprechenden Bismut(III)-halogenide. Werden die Halogene bzw. Interhalogen-Verbindungen im Unterschluß zugesetzt, werden spektroskopische Hinweise auf die Bildung gemischter Fluorphenylbismut(III)-halogenide gefunden.

Die Umsetzung mit elementarem Fluor (F₂/N₂-Verhältnis 1:20, –78 °C, CCl₃F) führt nicht zu einer selektiven Bildung des Triaryl-bismutdifluorids. Bei der Fluorierung kommt es neben der Oxidation von (2,6-F₂C₆H₃)₃Bi zu (2,6-F₂C₆H₃)₃BiF₂ zu einer Fluorierung des Phenylringes und zur Aufhebung des aromatischen Charakters. In den ¹⁹F-NMR-Spektren sind im Bereich um –80,0 ppm und von –107,0 ppm bis –112,0 ppm mehrere Multipletts zu erkennen, die auf teilfluorierte Cyclohexadienyl- und Cyclohexyl-Derivate hindeuten. Auch im Bereich der Resonanzen der F_{2,6}-Atome von (2,6-F₂C₆H₃)₃Bi und (2,6-F₂C₆H₃)₃BiF₂ treten mehrere Signale auf. Dies weist auf Bi–C-Bindungsspaltungen unter Bildung von (2,6-F₂C₆H₃)_{3–x}BiF_x hin.

Die selektive Oxidation von (2,6-F₂C₆H₃)₃Bi gelingt dagegen bei der Fluorierung mit Xenondifluorid bzw. bei der Chlorierung mit elementarem Chlor (Cl₂/N₂-Verhältnis 1:5, –40 °C, CCl₃F).

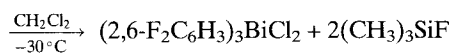


(2,6-F₂C₆H₃)₃BiF₂ entsteht bei der Umsetzung von (2,6-F₂C₆H₃)₃Bi in CH₃CN oder CH₂Cl₂ mit einem Überschuß an XeF₂ als licht-, luft- und hydrolyseunempfindlicher Feststoff in 78,6%iger Ausbeute. Die Reaktion ist innerhalb von 10 Tagen bei Raumtemperatur beendet. Tris(2,6-difluorphenyl)bismutdifluorid löst sich gut in CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃CN, DMF, Toluol, CH₃NO₂ und THF. In n-Hexan und anderen länger-kettigen Alkanen liegt die Löslichkeit unterhalb der

^{19}F -NMR-spektroskopischen Erfassungsgrenze. Bei der thermischen Zersetzung oberhalb 207°C entstehen BiF_3 , $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$, $(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3$ und Bi . Im Massenspektrum wird der Molpeak beobachtet.

$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiCl}_2$ entsteht bei der Chlorierung von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ mit elementarem Chlor bei -40°C in CCl_3F in 4 Stunden in nahezu quantitativer Ausbeute (94,2%). Tris(2,6-difluorphenyl)bismutdichlorid löst sich gut in aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol, Nitrobenzol und Benzol, hingegen nur mäßig in Solventien wie CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3CN und THF. In DMSO wird eine Zersetzung zu $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ und Chlor beobachtet. Als Feststoff zersetzt sich $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiCl}_2$ oberhalb von 131°C in BiCl_3 , $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$, $(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ und Bi . Im Massenspektrum wird als Peak größter Masse der von $[(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiCl}]^+$ gefunden. Die Verbindung ist extrem hydrolyseempfindlich. Bei Zugabe einer äquimolaren Menge an H_2O erfolgt schnelle und quantitative Hydrolyse zu $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiO}$ und HCl .

Eine alternative Darstellungsmethode für $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiCl}_2$ ist die Umsetzung von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiF}_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in CH_2Cl_2 :



Im ^{19}F -NMR-Spektrum von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiF}_2$ in CD_3CN wird ortho-Fluor bei $-98,0$ ppm, Fluorid bei $-75,5$ ppm detektiert. Die Resonanz der ortho-Fluor-Atome von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BiF}_2$ ($\delta(\text{F}_{2,6})$ $-126,9$ ppm, CH_3CN [7]) ist um ca. 10 ppm gegenüber der von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Bi}$ ($\delta(\text{F}_{2,6})$ $-117,5$ ppm, CH_3CN [5, 8]) zu höherem Feld verschoben. Ein vergleichbarer Shifteffekt wird auch für die Resonanzen der F2,6-Atome von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiF}_2$ ($\delta(\text{F}_{2,6})$ $-98,0$ ppm, CD_3CN) und $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ ($\delta(\text{F}_{2,6})$ $-89,9$ ppm, CD_3CN [13]) gefunden. Hier ist die Resonanz der F2,6-Atome des $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiF}_2$ verglichen mit der des $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ um ca. 8 ppm zu hohem Feld verschoben.

Die ^{19}F -NMR-Verschiebungen von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BiF}_2$ zeigen in Abhängigkeit von der Donatorstärke des Lösungsmittels signifikante Änderungen. Mit zunehmender Donatorzahl wird die BiF_2 -Resonanz von $-64,1$ ppm (CDCl_3 , DN = 0 [21]) über $-59,0$ ppm (CH_3CN , DN = 14,1 [21]) zu $-51,1$ ppm (DMF-d_7 , DN(DMF) = 24,0 [21]) zu tiefem Feld verschoben. Gleichzeitig wird eine Hochfeldverschiebung der F2,6-Resonanzen mit zunehmender Donatorstärke des Lösungsmittels beobachtet. Dieser Effekt wird ebenfalls bei $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiF}_2$ in abgeschwächter Form beobachtet (s. Tabelle 1) und kann als Hinweis auf die geringere Lewis-Acidität von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiF}_2$ verglichen mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BiF}_2$ gewertet werden. Die ^{19}F -NMR-Verschiebung der beiden ortho-Fluor-Atome von Tris(2,6-difluorphenyl)bismutdichlorid wird mit $\delta = 98,7$ ppm (CD_3CN) in demselben Bereich beobachtet. Eine signifikante Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Art des Lösungsmittels wird für das Dichlorid nicht beobachtet (s. Tabelle 1).

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiF}_2$ wird das ipso-Kohlenstoff-Atom bei 129,5 ppm (DMF-d_7) detektiert. Es erscheint damit etwa 4 ppm zu tieferem Feld verschoben als das C1-Atom von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ ($\delta(\text{C}1)$ 125,3 ppm, THF-d_8). Die Resonanz des C1-Atoms von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiCl}_2$ wird vermutlich aufgrund des hohen Quadrupolmomentes des Bi-Atoms ($Q = -0,4 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ [22]) und der geringen Löslichkeit der Verbindung in CDCl_3 nicht beobachtet.

Darstellung und Charakterisierung von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{IF}_4$

Pentavalente Aryliod-Verbindungen sind seit Ende des vergangenen Jahrhunderts bekannt und auf unterschiedlichen Wegen synthetisiert worden [23]. Für die Synthese von Aryliodtetrafluoriden wurden drei prinzipielle Wege beschrieben:

1. die Fluorierung eines Iodbenzols mit ClF_3 oder XeF_2 ;
2. die Fluorierung von Iodylbenzolen mit SF_4 ;
3. die Substitutionsreaktionen an IF_5 mit Arylsilicium-Verbindungen [24].

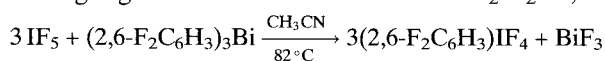
Tabelle 1 Vergleich der ^{19}F -NMR-chemischen Verschiebungen einiger Bismut(V)-Verbindungen

Verbindung	$\delta(\text{F}_{2,6})/\text{ppm}$	$\delta(\text{BiF}_2)/\text{ppm}$	Lsgm.	Lit.
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BiF}_2$		$-158,7$	CH_2Cl_2	[8]
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BiF}_2$	$-129,9$	$-51,1$	DMF-d_7	[7]
	$-126,9$	$-59,0$	CH_3CN	[7]
	$-125,8$	$-64,1$	CDCl_3	[7]
$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiF}_2$	$-99,4$	$-74,1$	DMF-d_7	
	$-98,0$	$-75,5$	CD_3CN	
	$-97,9$	$-81,3$	CDCl_3	
$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiCl}_2$	$-99,1$		DMF-d_7	
	$-98,7$		CD_3CN	
	$-98,4$		CDCl_3	
$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}(\text{OCOCF}_3)_2^{\text{a}}$	$-96,8$		CDCl_3	
$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2^{\text{b}}$	$-98,8$		THF-d_8	

^a) $\delta(\text{CF}_3)$ $-75,7$ ppm; ^b) (CF_3) $-78,7$ ppm

Eine weitere Möglichkeit der Darstellung von Fluor-aryliodtetrafluoriden bildet die nukleophile Fluor-Aryl-Substitution an IF_5 durch Arylbismut-Derivate. 1986 und 1989 wurde bereits über die Bildung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ durch die Umsetzung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Bi}$ mit Iodpentafluorid berichtet [5, 7]. Die Kristallstruktur von $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ wurde von Frohn et al. bestimmt [25].

Analog zu den Umsetzungen von $(\text{CF}_3)_3\text{Bi}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Bi}$ mit IF_5 zu CF_3IF_4 bzw. $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ und BiF_3 [5, 7] reagiert $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ in siedendem Acetonitril innerhalb von 8 Stunden mit IF_5 quantitativ zu $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{IF}_4$ und BiF_3 . In den ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionsmischung werden keine Fluorphenylbismutfluoride vom Typ $\text{R}_n\text{BiF}_{3-n}$ (mit $n = 1$ oder 2) detektiert. Die Ausbeute an $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{IF}_4$ beträgt nach Reinigung und Umkristallisation aus CH_2Cl_2 88,3%.



$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{IF}_4$ zersetzt sich bei 113°C spontan in elementares Iod, 1-Iod-2,6-difluorbenzol und weitere Zersetzungsprodukte, die nicht eindeutig identifiziert werden können. Differentialthermoanalyse/Thermogravimetrie-Messungen von 2,6-Difluorphenyliodtetrafluorid zeigen bei dieser Temperatur ein exothermes Maximum.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind die Signale der F2,6-Atome bei $\delta -107,2$ ppm (CDCl_3 , 21°C) als Dublett eines Multipletts ($^4J(^{19}\text{F}\text{--}^{19}\text{F}) = 24$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}\text{--}^1\text{H}) = 5$ Hz) zu erkennen. Verglichen mit den beiden ortho-Fluor-Atomen des Pentafluorphenyl-iodtetrafluorids ($\delta(\text{F}_{2,6}) -130,1$ ppm, CD_2Cl_2 , 21°C [8, 25]) kommt es wie erwartet zu einem Tieffeldshift der Signale. Direkt an Iod gebundenes Fluor wird bei $\delta -18,5$ ppm als Triplett ($^4J(^{19}\text{F}\text{--}^{19}\text{F}) = 24$ Hz) gefunden (vgl. $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ $\delta(\text{IF}_4) -9,0$ ppm). Im EI-Massenspektrum (20 eV, 150°C) wird bei $m/z = 316$ (2%) der Molpeak von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{IF}_4$ beobachtet. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{IF}_4$ erscheinen im Massenspektrum neben den charakteristischen Fragmenten für $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{IF}_4$ auch die Ionen $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{IOF}_2^+$ und $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{IOF}^+$.

Tabelle 2 ^{13}C -NMR-Daten von Triarylbismut-Verbindungen

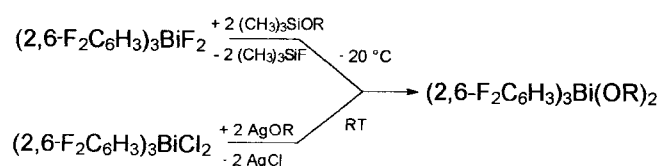
Verbindung	C1	C2,6	C3,5	C4	CF_3	Lsgm.
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bi}$ ^{a)} , ^{b)}	156,6	138,2	131,2	128,4		CD_3CN
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BiCl}_2$ ^{a)} , ^{b)}	157,4	135,1	132,9	132,8		CD_3CN
$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ ^{b)} , ^{c)}	125,3	166,9	111,4	132,5		THF-d_8
$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiF}_2$ ^{b)}	129,5	162,0	113,4	137,0		DMF-d_7
$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiCl}_2$ ^{b)}	^{g)}	161,0	113,2	135,0		CDCl_3
$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}(\text{OCOCF}_3)_2$ ^{b)}	131,2	161,9	113,4	136,2	114,8 ^{h)}	CDCl_3
$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ ^{b)}	130,8	161,0	113,3	137,0	120,6	DMF-d_7
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Bi}$ ^{d)} , ^{e)}	119,8	138,8	148,1	142,9		CH_3CN
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BiF}_2$ ^{e)} , ^{f)}	126,5	139,8	146,8	146,2		CH_3CN
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BiCl}_2$ ⁱ⁾ , ^{j)}	132,2	138,2	145,6	145,1		CDCl_3

^{a)} siehe [42]; ^{b)} $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum; ^{c)} siehe [13]; ^{d)} siehe [8]; ^{e)} ^{13}C -NMR-Spektrum; ^{f)} siehe [7]; ^{g)} wird nicht detektiert; ^{h)} $\delta(\text{CO}_2)$ 160,2 ppm; ⁱ⁾ $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum; ^{j)} siehe [20]

Ligandenaustauschreaktionen an $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiX}_2$

Verschiedene Wege zur Darstellung von Triphenylbismutdiacetaten wurden bereits beschrieben [26, 27]. Die Darstellung erfolgt zum Beispiel durch Umsetzung von Triphenylbismutdichloriden mit Silberacetaten [27]. Für die Darstellung von Triarylbismutdiorganosulfonaten wurde die Umsetzung von Triarylbismutcarbonaten mit Aryl- bzw. Alkylsulfonsäuren beschrieben. So stellten Rüther et al. 1986 u. a. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ dar [28]. Alternative Synthesewege wurden in jüngster Zeit von Niyogi et al. [29] und Jiang et al. [30] veröffentlicht.

Tris(2,6-difluorphenyl)bismutbis(trifluoracetat) und -bis(trifluormethansulfonat) werden durch die Reaktionen von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiF}_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$ oder $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiCl}_2$ mit AgOR ($\text{R} = \text{COCF}_3$, SO_2CF_3) dargestellt.



Die Umsetzungen verlaufen bei -20°C (Silylester) bzw. bei Raumtemperatur (Silbersalze) quantitativ. Die Reinigung und die Isolierung der Reaktionsprodukte gelingt problemlos durch Abkondensation des Lösungsmittels und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ im Hochvakuum bei Raumtemperatur bzw. nach Filtration des AgCl und Abkondensation des Solvens.

$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}(\text{OCOCF}_3)_2$ ist ein farbloser, licht-stabiler Feststoff. Bei Zusatz äquimolarer Mengen Wasser stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Trifluoracetat sowie $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiO}$ und HOCOCF_3 ein. Die Verbindung löst sich gut in polaren organischen Lösungsmitteln. In unpolaren Lösungsmitteln wird nur eine geringe Löslichkeit beobachtet. Tris(2,6-difluorphenyl)bismutbis(trifluoracetat) zersetzt sich ab 151°C in $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$, $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiO}$, $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, Bi und weitere Zersetzungsprodukte, die nicht eindeutig identifiziert werden können.

$(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ wird als farbloser, luftstabiler, aber feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff erhalten. Eine gute Löslichkeit wird in vielen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wie CH_2Cl_2 , CH_3CN , Toluol, CH_3NO_2 und THF, beobachtet. Tris(2,6-difluorphenyl)bismutbis(trifluormethansulfonat) zersetzt sich ab 119°C in $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiO}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$, Bi und weitere Zersetzungsprodukte, die nicht eindeutig identifiziert werden können.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden die Signale der F2,6-Atome bei $\delta -96,8$ ppm (CDCl_3 , $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}(\text{OCOCF}_3)_2$) bzw. $\delta -98,8$ ppm (THF-d_8 , $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$) detektiert. Die Resonanz der Trifluoracetat-Gruppe wird bei $\delta(\text{CF}_3) -75,7$ ppm, die der Trifluormethansulfonat-Gruppe bei $\delta(\text{CF}_3) -78,7$ ppm detektiert (s. Tabelle 1). Das ipso-Kohlenstoff-Atom des $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}(\text{OCOCF}_3)_2$ wird bei $131,2$ ppm und das des $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ bei $130,8$ ppm in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beobachtet.

Experimentelles

Alle Arbeiten werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer trockenen Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die eingesetzten Lösungsmittel werden nach bekannten Methoden getrocknet [31]. Folgende Verbindungen werden nach Literaturvorschriften dargestellt: $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}$ (für Zumischversuche) und $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ [13], $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Te}$ (für Zumischversuche) [32], XeF_2 [33] und $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ [34]. IF_5 [35] wurde aus den Elementen dargestellt. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (Merck-Schuchardt), $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCOCF}_3$ (Aldrich), $1,3\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$ und $2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}$ (ABCR) werden vor dem Einsatz frisch destilliert. Alle anderen Chemikalien werden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

NMR-Spektren. Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern AMX 300 und AC 200 der Firma Bruker, Karlsruhe, registriert. Meßfrequenzen und externe Standardsubstanzen: ^1H : $300,1$ MHz bzw. $200,1$ MHz (TMS), ^{13}C : $75,5$ MHz bzw. $50,3$ MHz (TMS) und ^{19}F : $282,4$ MHz bzw. $188,3$ MHz (CCl_3F). Die chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben. Negative Vorzeichen bedeuten eine Verschiebung zu hohem Feld bzw. niedriger Frequenz.

Massenspektren. Die Massenspektren wurden mit einem modifizierten Massenspektrometer CH5 der Firma Varian MAT, Bremen, aufgenommen. In den Spektren ist für jede Signalgruppe der Peak mit der größten Intensität aufgeführt.

IR-Spektren. Die Schwingungsspektren wurden mit einem Infrarot-Gitterspektrographen 580 B der Firma Perkin-Elmer, Überlingen, angefertigt. Die Aufnahme erfolgte durch Vermessen der Substanz als KBr-Preßling bzw. zwischen Nujol-Platten.

Elementaranalysen. Die Analysen wurden nach folgenden Literaturvorschriften durchgeführt: Sb [36], Bi [37], S [38], I [39], F [40] und Cl [41].

Molmassenbestimmungen. Die Molmassenbestimmungen erfolgten mit Hilfe eines Dampfdruck-Osmometers der Firma Knauer, Bad Homburg.

DTA/TG-Messungen. Die DTA/TG-Messungen erfolgten mit einem Thermoanalyser TA1 der Firma Mettler.

Transmetallierungsreaktionen – Darstellung von (2,6-

$\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}$ (A) und $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Te}$ (B). $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ ($0,5$ g, $0,91$ mmol) wird mit $0,1$ g ($0,82$ mmol) Sb (A) bzw. $0,1$ g ($0,78$ mmol) Te (B) in einem Bombenrohr eingeschmolzen und 4 d bei 150°C (A) bzw. 11 d (160°C) (B) in einem Röhrenofen erhitzt. Nach Ende der Reaktion wird die Reaktionsmischung in CH_3CN aufgenommen, der metallische, unlösliche Rückstand abfiltriert und mit HNO_3 aufgeschlossen. (A) bzw. (B) werden NMR-spektroskopisch durch Zumi-schen der reinen Verbindungen [13, 32] identifiziert.

^{19}F -NMR-spektroskopische Daten (CH_3CN , 21°C): $\delta(\text{F}_{2,6}) -93,0$ ppm (s, $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}$); $\delta(\text{F}_{2,6}) -89,5$ ppm (s, $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Te}$).

Darstellung von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiF}_2$. Eine Suspension von $0,3$ g ($1,8$ mmol) XeF_2 in 5 ml CH_3CN wird bei -40°C mit einer Lösung von $0,7$ g ($1,3$ mmol) $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ in 30 ml CH_3CN versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 10 d gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert. $0,6$ g ($78,6\%$ Ausbeute, bezogen auf $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$) $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiF}_2$ werden als weißer, licht-, luft- und feuchtigkeitsunempfindlicher Feststoff isoliert, der sich oberhalb von 207°C in Bi, $(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$, BiF_3 , $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3$ und $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ zersetzt. Weitere Zersetzungsprodukte können nicht eindeutig identifiziert werden.

Spektroskopische Daten und Analysendaten von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiF}_2$ (in Klammern sind die berechneten Werte angegeben, die ^{19}F -NMR-Daten wurden in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen (s. Tabelle 1)): DTA/TG: 207°C (Zers.). Molmassenbestimmung $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{F}_8\text{Bi}$ (CHCl_3): $492,0$ g/mol ($586,2$ g/mol). Elementaranalyse: Bi, $35,6\%$ ($35,7\%$); F, $25,6\%$ ($25,9\%$). ^1H -NMR (CDCl_3 , 21°C): $\delta(\text{H}_4)$ $7,8$ ppm (m, 3H), $\delta(\text{H}_{3,5})$ $7,5$ ppm (m, 6H). ^{19}F -NMR (CD_3CN , 21°C): $(\text{BiF}_2) -75,5$ ppm (m, 2F), $(\text{F}_2\text{F}_2) -98,0$ ppm (m, 6F). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMF-d_7 , 21°C): $\delta(\text{C}_{2,6})$ $162,0$ ppm (dd, $^1\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 249$ Hz, $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 8$ Hz), $\delta(\text{C}_4)$ $137,0$ ppm (t, $^3\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 8$ Hz), $\delta(\text{C}_1)$ $129,5$ ppm (s, $A_{1/2} = 23$ Hz), $\delta(\text{C}_{3,5})$ $113,4$ ppm (d, $^2\text{J}(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 27$ Hz). MS (EI, 20 eV, 190°C , m/z, nur ^{209}Bi -haltige Fragmente): 586 ($<1\%$, $[(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiF}_2]^+$), 567 ($<1\%$, $[(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiF}]^+$), 548 (2% , $[(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}]^+$), 435 (17% , $[(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Bi}]^+$), 341 (8% , $[(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{BiF}]^+$), 322 (100% , $[(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Bi}]^+$), 209 (66% , $[\text{Bi}]^+$). IR (KBr, cm^{-1}): 3250 m, 3041 m, 3010 w, 1660 w, 1624 m, 1590 s, 1578 sh, 1529 w, 1411 s, 1270 w (br), 1236 s, 1229 s, 1161 w, 1151 m, 1080 w, 1029 w, 1017 w, 991 s, 984 s, 972 w, 889 vw, 778 s, 748 m, 689 m, 496 w, 449 s, 441 sh.

Darstellung von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiCl}_2$. Methode A: Durch eine Suspension von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ ($2,0$ g, $3,7$ mmol) in 70 ml CCl_3F wird bei -40°C 4 h ein Cl_2/N_2 -Strom (Verhältnis $1:5$) geleitet; danach wird überschüssiges Cl_2 mit N_2 ausgetrieben und das Lösungsmittel und Cl_2 -Reste im Ölpumpenvakuum bei 0°C abdestilliert. $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiCl}_2$ wird als weißer, lichtunempfindlicher Feststoff in $94,2\%$ iger Ausbeute ($2,2$ g) bezogen auf $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ erhalten. Oberhalb 131°C zersetzt sich die Verbindung in Bi, BiCl_3 , $(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ und $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$. Weitere Zersetzungsprodukte können nicht eindeutig identifiziert werden. Bei der Reaktion mit äquimolaren Mengen H_2O erfolgt Zersetzung zu $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiO}$ und HCl .

Methode B: $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiF}_2$ ($0,1$ g, $0,2$ mmol) wird in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei -30°C mit $0,1$ g ($0,12$ ml, $0,9$ mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ versetzt. Nach zweistündigem Rühren

wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel und Fluorotrimethylsilan im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Die Gesamtausbeute beträgt 0,09 g (72,6%) (bezogen auf $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiF}_2$).

Spektroskopische Daten und Analysendaten von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiCl}_2$ (in Klammern sind die berechneten Werte angegeben, die ^{19}F -NMR-Daten wurden in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen (s. Tabelle 1)): DTA/TG: 131 °C (Zers.). Molmassenbestimmung $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{F}_6\text{Cl}_2\text{Bi}$ (THF): 639,2 g/mol (619,2 g/mol). Elementaranalyse: Bi, 33,8% (33,7%); Cl, 11,5% (11,5%); F, 18,1% (18,4%). ^1H -NMR (CD_3CN , 21 °C): $\delta(\text{H}_4)$ 7,7 ppm (m, 3 H), $\delta(\text{H}_{3,5})$ 7,4 ppm (m, 6 H). ^{19}F -NMR (CD_3CN , 21 °C): $\delta(\text{F}_{2,6})$ -98,7 ppm (m). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 21 °C): $\delta(\text{C}_{2,6})$ 161,0 ppm (dd, $^1J(^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}) = 251$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}) = 7$ Hz), $\delta(\text{C}_4)$ 135,0 ppm (t, $^3J(^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}) = 8$ Hz), $\delta(\text{C}_{3,5})$ 113,2 ppm (d, $^2J(^{19}\text{F}\text{-}^{13}\text{C}) = 24$ Hz). Die Cl-Resonanz wird nicht detektiert. MS (EI, 15 eV, 135 °C, m/z, nur ^{209}Bi -haltige Fragmente): 583 (<1%, $[(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiCl}]^+$), 548 (2%, $[(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}]^+$), 435 (24%, $[(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Bi}]^+$), 357 (9%, $[(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{BiCl}]^+$), 322 (100%, $[(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Bi}]^+$), 279 (4%, $[\text{BiCl}_2]^+$), 244 (71%, $[\text{BiCl}]^+$), 209 (64%, $[\text{Bi}]^+$). IR (Nujol, cm^{-1}): 1660 vw, 1595 s, 1575 m, 1240 s, 1235 s, 1030 w, 995 s, 985 m, 800 m, 795 m, 780 m, 690 w, 555 w, 505 w.

Umsetzung von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ mit F_2 . Durch eine Suspension von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ (0,5 g, 0,9 mmol) in 10 ml trockenem CCl_3F wird bei -78 °C 2 h ein F_2/N_2 -Strom (Verhältnis 1:20) geleitet. Anschließend wird überschüssiges F_2 mit einem N_2 -Strom ausgetrieben und das Lösungsmittel sowie F_2 -Reste im Ölpumpenvakuum bei 0 °C abdestilliert. In den ^{19}F -NMR-Spektren (CH_3CN , 21 °C) werden neben den Signalen von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ ($\delta(\text{F}_{2,6})$ -90,3 ppm) mehrere Multipletts von Fluorierungsprodukten im Bereich um -80,0 ppm und von -107,0 ppm bis -112,0 ppm detektiert. Das anhand des ^{19}F -NMR-Spektrums bestimmte Verhältnis von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiF}_2$ zu $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ beträgt 15:1. Versuche, durch Variation von F_2/N_2 -Verhältnis, Temperatur und/oder Lösungsmittel selektiv zu $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiF}_2$ zu gelangen, scheiterten.

Umsetzungen von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ mit Br_2 (A), I_2 (B) und ICl (C). Eine Suspension von 0,5 g (0,9 mmol) $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ in 20 ml trockenem $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wird bei -78 °C mit 0,5 g (3,1 mmol) Br_2 (A), 0,7 g (2,8 mmol) I_2 (B) bzw. 0,5 g (3,1 mmol) ICl (C) versetzt. Während die Reaktionen mit Br_2 und I_2 bereits bei -78 °C quantitativ ablaufen, muß für einen quantitativen Umsatz mit ICl auf -40 °C erwärmt werden. Die Reaktionsgemische werden 2 h gerührt, dann die überstehenden Lösungen abdestilliert, wobei ein gelber (A), roter (B) bzw. weißer (C) Feststoff erhalten werden. Die Feststoffe aus den Umsetzungen (A) bis (C) werden aufgrund der Elementaranalyse als BiBr_3 (A), BiI_3 (B) und BiCl_3 (C) identifiziert. Die bei den Reaktionen gebildeten 1-Halogen-2,6-difluorbenzole werden durch Zumischen der jeweiligen Reinsubstanzen ^{19}F -NMR-spektroskopisch identifiziert. Die Ausbeuten an den jeweiligen 1-Halogen-2,6-Difluorbenzolen betragen 0,3 g (74,3%) $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{I}$ (A), 0,4 g (75,3%) $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{Br}$ (B) bzw. 0,2 g (70,4%) $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{I}$ (C) (jeweils bezogen auf $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$).

Darstellung von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{IF}_4$. $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}$ (2,0 g, 3,6 mmol) werden in 40 ml CH_3CN gelöst, mit 2,4 g (0,7 ml, 10,8 mmol) IF_5 versetzt und unter Rühren auf 82 °C

(Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach 8 h wird die Suspension auf Raumtemperatur gekühlt, zentrifugiert und die Mutterlauge im Vakuum bis zur Trockene eingengt. $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{IF}_4$ wird als beiger, lichtunempfindlicher Feststoff erhalten, der aus CH_2Cl_2 umkristallisiert wird. Die Ausbeute beträgt 88,3% (3,0 g) bezogen auf IF_5 . Bei Zugabe äquimolarer Mengen von H_2O zerfällt die Verbindung in HF , $1,3\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4$ und $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{IO}_2$. Unter Druck zersetzt sich $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{IF}_4$ unter Bildung von elementarem Iod und verschiedenen Fluorarylderivaten. Die Verbindung zersetzt sich oberhalb von 113 °C in I_2 , $1\text{-I-}2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3$ und weitere Zersetzungsprodukte, die nicht eindeutig identifiziert werden können.

Spektroskopische Daten und Analysendaten von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{IF}_4$ (in Klammern sind die berechneten Werte angegeben): DTA/TG: 113 °C (Zers.). Oxidationsstufe: 4,9 (5,0); Molmassenbestimmung $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_6\text{I}$ (CH_3CN): 395,5 g/mol (316,0 g/mol). Elementaranalyse: I, 39,7% (40,2%); F, 36,3% (36,1%); ^1H -NMR (CDCl_3 , 21 °C): $\delta(\text{H}_4)$ 7,4 ppm (m, 1 H), $\delta(\text{H}_{3,5})$ 7,0 ppm (m, 2 H). ^{19}F -NMR (CDCl_3 , 21 °C): $\delta(\text{IF}_4)$ -18,5 ppm (t, $^4J(^{19}\text{F}\text{-}^{19}\text{F}) = 24$ Hz, 4 F), $\delta(\text{F}_{2,6})$ -107,2 ppm (dm, $^4J(^{19}\text{F}\text{-}^{19}\text{F}) = 24$ Hz, $^3J(^{19}\text{F}\text{-}^1\text{H}) = 5$ Hz, 2 F). Masse (EI, 20 eV, 150 °C, m/z, nur ^{127}I -haltige Fragmente): 316 (2%, $[(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{IF}_4]^+$), 297 (1%, $[(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{IF}_3]^+$), 294 (21%, $[(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{IOF}_2]^+$), 278 (2%, $[(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{IF}_2]^+$), 275 (19%, $[(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{IOF}]^+$), 259 (8%, $[(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{IF}]^+$), 240 (100%, $[(\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{I}]^+$), 203 (10%, $[\text{IF}_4]^+$), 181 (6%, $[\text{IOF}_2]^+$), 162 (12%, $[\text{IOF}]^+$), 127 (16%, $[\text{I}]^+$). IR (KBr, cm^{-1}): 3084 w, 2115 vw, 1710 w (br), 1600 m, 1591 m, 1588 m, 1529 m, 1472 s, 1465 m, 1270 m, 1239 m, 1170 vw, 1165 vvw, 1082 w, 1035 vw, 1000 s, 860 m, 835 m, 795 m, 789 sh, 752 m, 749 sh, 530 sh, 505 w (br), 495 w.

Darstellung von $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{COCF}_3$ (A) und SO_2CF_3 (B)). Methode I: Eine Suspension von 0,6 g (1,0 mmol) $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiF}_2$ in 15 ml CH_2Cl_2 wird bei -20 °C mit 0,5 g (0,4 ml, 2,7 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCOCF}_3)$ (A) bzw. 0,5 g (0,4 ml, 2,4 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ (B) versetzt und 5 d bei -20 °C gerührt. Danach wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel sowie alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Die weißen Feststoffe werden aus CHCl_3 umkristallisiert. $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}(\text{OCOCF}_3)_2$ (A) wird als weißer, lichtunempfindlicher Feststoff in 84,2%iger Ausbeute (0,6 g) erhalten, der sich unter Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit in $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiO}$ und CF_3COOH zersetzt. $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (B) wird als weißer licht-, luft- und feuchtigkeitsunempfindlicher Feststoff in 82,7%iger Ausbeute (0,7 g) isoliert. Die Ausbeuten sind auf $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiF}_2$ bezogen.

Methode II: $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiCl}_2$ (0,6 g, 1,0 mmol) wird in 70 ml Toluol gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren langsam mit einer Lösung von 0,4 g (1,8 mmol) AgOCOCF_3 (A) bzw. 0,5 g (2,0 mmol) $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ (B) in 50 ml Toluol versetzt. Die Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, ausgefallenes AgCl unter Schutzgas abfiltriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Reinigung und Charakterisierung erfolgt wie für Methode I beschrieben. Die Ausbeuten betragen 0,7 g (98,2%) (A) und 0,6 g (70,9%) (B) bezogen auf $(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{BiCl}_2$.

Spektroskopische Daten und Analysendaten von (A) (in Klammern sind die berechneten Werte angegeben): DTA/TG: 151 °C (Zers.). Molmassenbestimmung $\text{C}_{22}\text{H}_9\text{O}_4\text{F}_{12}\text{Bi}$

(CHCl₃): 764,0 g/mol (774,3 g/mol). Elementaranalyse: Bi, 25,9% (27,0%); F, 30,2% (29,5%). ¹H-NMR (CDCl₃, 21 °C): δ(H4) 7,6 ppm (m, 3 H), δ(H3,5) 7,3 ppm (m, 6 H). ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 21 °C): δ(CF₃) -75,7 ppm (m, 6 F), δ(F2,6) -96,8 ppm (m, 6 F). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 21 °C): δ(C2,6) 161,9 ppm (d, ¹J(¹⁹F-¹³C) = 254 Hz), δ(CO₂) 160,2 ppm (q, ²J(¹⁹F-¹³C) = 39 Hz), δ(C4) 136,2 ppm (t, ³J(¹⁹F-¹³C) = 9 Hz), δ(C1) 131,2 ppm (t, ²J(¹⁹F-¹³C) = 38 Hz, $\Delta_{1/2}$ = 18 Hz), δ(CF₃) 114,8 ppm (q, ¹J(¹⁹F-¹³C) = 290 Hz), δ(C3,5) 113,4 ppm (m). MS (EI, 20 eV, 210 °C, m/z, nur ²⁰⁹Bi-haltige Fragmente): 660 (<1%, [(F₂C₆H₃)₃Bi(OCOCF₃)]⁺), 548 (5%, [(F₂C₆H₃)₃Bi]⁺), 435 (53%, [(F₂C₆H₃)₂Bi]⁺), 322 (86%, [(F₂C₆H₃)Bi]⁺), 209 (30%, [Bi]⁺). IR (KBr, cm⁻¹): 3045 m, 2980 m, 1718 m, 1680 s, 1595 m, 1570 m, 1470 w, 1449 m, 1382 w, 1261 m, 1240 m, 1218 s, 1209 s, 1179 m, 1140 m, 1100 sh, 1021 m, 998 m, 973 m, 913 m, 840 m, 803 s, 787 m, 779 m, 749 w, 722 m, 691 w, 669 vw, 660 vvw, 605 vvw, 579 vvw, 542 vvw, 518 vvw, 500 vw, 385 w (br).

Spektroskopische Daten und Analysendaten von (B) (in Klammern sind die berechneten Werte angegeben): DTA/TG: 119 °C (Zers.). Molmassenbestimmung C₂₀H₉O₆F₁₂S₂Bi (CHCl₃): 868,6 g/mol (846,4 g/mol). Elementaranalyse: Bi, 24,0% (24,7%); S, 7,5% (7,6%); F, 27,4% (26,9%). ¹H-NMR (CDCl₃, 21 °C): δ(H4) 7,8 ppm (m, 3 H), δ(H3,5) 7,5 ppm (m, 6 H). ¹⁹F-NMR (THF-d₈, 21 °C): δ(CF₃) -78,7 ppm (m, 6 F), δ(F2,6) -98,8 ppm (m, 6 F). ¹³C{¹H}-NMR (DMF-d₇, 21 °C): δ(C2,6) 161,0 ppm (dd, ¹J(¹⁹F-¹³C) = 248 Hz, ³J(¹⁹F-¹³C) = 8 Hz), δ(C4) 137,0 ppm (t, ³J(¹⁹F-¹³C) = 8 Hz), δ(C1) 130,8 ppm (t, ²J(¹⁹F-¹³C) = 22 Hz, $\Delta_{1/2}$ = 15 Hz), δ(CF₃) 120,6 ppm (q, ¹J(¹⁹F-¹³C) = 323 Hz), δ(C3,5) 113,3 ppm (d, ²J(¹⁹F-¹³C) = 27 Hz). MS (EI, 16 eV, 210 °C, m/z, nur ²⁰⁹Bi-haltige Fragmente): 697 (8%, [(F₂C₆H₃)₃Bi(OSO₂CF₃)]⁺), 620 (<1%, [(F₂C₆H₃)₃Bi(OSO₂CF₃)₂]⁺), 583 (<1%, [(F₂C₆H₃)₂Bi(OSO₂CF₃)]⁺), 548 (2%, [(F₂C₆H₃)₃Bi]⁺), 471 (4%, [(F₂C₆H₃)₂Bi(OSO₂CF₃)]⁺), 435 (23%, [(F₂C₆H₃)₂Bi]⁺), 358 (26%, [Bi(OSO₂CF₃)]⁺), 322 (86%, [(F₂C₆H₃)Bi]⁺), 209 (26%, [Bi]⁺). IR (KBr, cm⁻¹): 3550 vw (br), 2980 vvw, 1600 m, 1585 m, 1570 m, 1565 sh, 1469 m, 1449 s, 1288 sh, 1260 s (br), 1218 m, 1208 m, 1178 m, 1035 s, 1033 sh, 997 m, 975 m, 962 m, 801 m (br), 786 m, 777 m, 745 vw, 691 vw, 690 sh, 651 m, 640 m, 580 vw, 520 w.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. T. Lewe dankt der Konrad-Adenauer-Stiftung für ein Stipendium.

Literatur

- [1] Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Bd. 47, Bismut-Organische Verbindungen*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1977) und dort zitierte Literatur.
- [2] A. Michaelis, A. Polis, *Rev. Deut. Chem. Ges.* **1887**, 20, 54.
- [3] a) P. Royo, R. Osón, *Rev. Acad. Cienc. Exactas, Fis.-Quim. Natur.*, Zaragoza, **1969**, 24, 119, C. A. **1972**, 77, 101 807p; b) A. Schmuck, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 803.
- [4] G. B. Deacon, I. K. Johnson, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1972**, 8, 271, 927.
- [5] D. Naumann, W. Tyrre, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 323.
- [6] A. Schmuck, D. Leopold, S. Wallenhauer, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 761.
- [7] W. Tyrre, D. Naumann, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1949.
- [8] H. J. Frohn, H. Maurer, *J. Fluorine Chem.* **1986**, 34, 129.
- [9] B. A. Nevett, A. Perry, *Spectrochim. Acta* **1975**, 31 A, 101.
- [10] A. Otero, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 154, 13.
- [11] G. S. Harris, A. Khan, I. Lennon, *J. Fluorine Chem.* **1987**, 37, 247.
- [12] R. Kasemann, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **1988**, 41, 321.
- [13] T. Lewe, D. Naumann, G. Nowicki, H. Schneider, W. Tyrre, T. Gilles, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 2009.
- [14] W. J. Considine, J. J. Ventura, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 3, 420.
- [15] F. Kh. Solomakhina, *Trudy. Tashkent. Farm. Inst.* **1957**, 1 321, C. A. **1961**, 55, 15389.
- [16] S. Hilpert, G. Grüttner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, 46, 1675.
- [17] R. A. G. Marshall, D. R. Pollard, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 27, 149.
- [18] R. Schlengermann, *Dissertation*, Universität zu Köln 1994.
- [19] W. Tyrre, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] T. Lewe, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] a) V. Gutmann, *Chimia* **1977**, 31, 1; b) V. Gutmann, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 858.
- [22] J. Emsley, *The Elements*, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford 1991.
- [23] a) A. Vargolis, *The Organic Chemistry of Polycordinated Iodine*, VCH New York, Weinheim, Cambridge **1992**, S. 379 ff; b) G. F. Koser, *Hypervalent Halogen Compounds*, in S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *The Chemistry of Functional Groups*, Supplement D, J. Wiley and Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore **1983**, S. 721 ff.
- [24] I. I. Maletina, V. V. Orda, L. M. Yagupolskii, *Russ. Chem. Rev.* **1989**, 58, 544 und dort zitierte Literatur.
- [25] H. J. Frohn, S. Görg, G. Henkel, M. Läge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1251.
- [26] H. Gilman, H. L. Yale, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 4470.
- [27] R. G. Goel, H. S. Prasad, *Can. J. Chem.* **1970**, 48, 2488.
- [28] R. Rütther, F. Huber, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 539, 110.
- [29] D. G. Niyogi, S. Singh, R. D. Verma, *J. Fluorine Chem.* **1995**, 70, 237.
- [30] L.-M. Jiang, Z.-Z. Huang, X. Huang, *J. Chem. Eng. Data* **1995**, 27, 579.
- [31] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd Ed., Pergamon Press Oxford, New York, Seoul, Tokyo 1988.
- [32] L. Ehmanns, *Dissertation*, Universität zu Köln 1993.
- [33] L. V. Streng, A. G. Streng, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1370.
- [34] T. Gramstad, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1956**, 173.
- [35] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, **1975**, I, F. Enke Verlag, Stuttgart, S. 174.
- [36] G. Jander, K. F. Jahr, H. Knoll, *Maßanalyse*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **1973**, S. 315.
- [37] R. Pribil, *Komplexone in der chemischen Analyse*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1961.
- [38] G. Jander, E. Blasius, *Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*, 10. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1977**, S. 284.
- [39] W. Schöninger, *Mikrochim. Acta* **1955**, 123.
- [40] A. D. Campbell, P. A. Dawson, *Mikrochim. Acta* **1983**, 489.
- [41] G. Jander, K. F. Jahr, H. Knoll, *Maßanalyse*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **1973**, S. 300.
- [42] N. V. Kirij, S. V. Pasenok, Y. L. Yagupolskii, D. Naumann, W. Tyrre, *J. Fluorine Chem.* **1994**, 66, 75.