

Received: September 18, 1979

SHORT COMMUNICATION

Arylioddifluoride durch Direktfluorierung von Iodaromaten

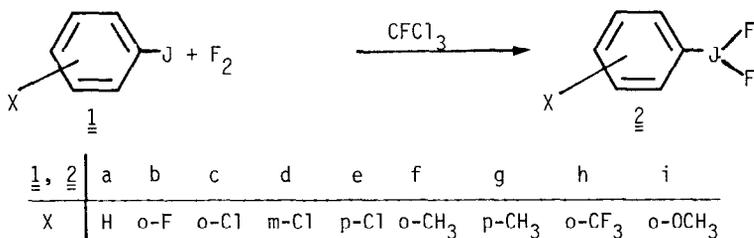
INGO RUPPERT

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1 (F.R.G.)

Arylioddifluoride erfahren in jüngster Zeit wieder zunehmendes Interesse als nichtmetallische Transfluorierungsreagenzien [1-3]. Diese schon seit 1931 bekannte Stoffklasse wurde erstmals aus Jodosoaromaten und Fluorwasserstoff [4], später, modifiziert, in 46%igem HF/Eisessig erhalten [5]. Eine ebenfalls in wäßrigem Milieu vorgeschlagene Synthesemethode beruht auf dem Chlor/Fluor-Austausch an Arylioddichloriden unter HgO-Zusatz [6]. Feste, definierte Präparate scheinen jedoch nur unter striktem Feuchtigkeitsausschluß darstellbar zu sein. So führt die Elektrolyse einer AgF/Iodbenzol-Lösung in Acetonitril [7], die SF₄-Einwirkung auf Aryliodoxide bzw. Diacetate [8] und schließlich die Fluorübertragung von XeF₂ auf Iodaromaten [9] ebenfalls zur Verbindungsklasse der Iod(III)difluoride.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die produktselektive Elementarfluorierung ungeschützter, d.h. nicht im Organylsubstituenten perfluorierter, niedervalenter Elementorganica [10] fanden wir jetzt einen hinsichtlich der Reaktanten vorteilhafteren direkten Zugang.

Fluorierte Elementorganica: Oxidative Flüssigphasen-Directfluorierung, 8. Mitteilung - 7. Mitteilung s. Lit. [10].



Wird in eine CFCl_3 -Lösung der Aryliodide 1a-i ein mit Inertgas verdünnter, vorgekühlter Fluorstrom geleitet, so fallen die schwerer löslichen Ioddifluoride 2a-i direkt aus und entziehen sich damit weitgehend einer erneuten F_2 -Addition zu den entsprechenden Tetrafluoriden, solange noch Ausgangsmaterial in der Suspension angeboten wird. Durch anschließende Tieftemperaturfiltration lassen sich 2a-i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nur gering verunreinigt in 70-90%iger Ausbeute als gelbliche Festsubstanzen direkt isolieren. Im Filtrat können jeweils wechselnde, aber geringe Mengen der Aryliodtetrafluoride im Verschiebungsbereich -15 bis -25 ppm mit der empfindlichen ^{19}F -NMR-Spektroskopie erfaßt werden [11], eine Isolierung dieser selbst in CFCl_3 -Lösung thermolabiler Verbindungen schlug jedoch bislang fehl. Die hier beschriebene Direktfluorierung war unseres Wissens bislang ausschließlich auf die schwerer zugänglichen Perfluororganyliodide beschränkt [12,13].

Die apparative Handhabung von Fluorgas vorausgesetzt, hat diese Alternativmethode gegenüber den eingangs aufgezählten Verfahren den Vorteil, daß

- 1) einstufig von den wohlfeilen Iodaromaten ausgegangen werden kann, die zudem im Vergleich mit den Iodosverbindungen unbegrenzt lagerfähig sind;
- 2) keine Kopplungsprodukte die wasserfreie Aufarbeitung erschweren;

3) freies Fluor im Gegensatz zu SF_4 und vor allem XeF_2 , das selbst erst auf Fluorbasis gewonnen werden muß, als billiges Synthesereagenz die Ansatzgröße nicht limitiert.

Ihre Variationsbreite wird durch den Befund verdeutlicht, daß Art und Position der Zweitsubstitution (X) unter den angewandten, milden Bedingungen (Kühlung und Verdünnung der Reaktanten) kaum störenden Einfluß auf die Bildung der Difluoride zeigt.

Da das eingeleitete Fluor nur zum Teil addiert wird, eine unkontrollierte Überfluorierung jedoch auf Kosten der Ausbeute die Entstehung der Tetrafluoride, Aromatensubstitution und Abspaltung favorisiert, wurde der Grad der Umsetzung mit Hilfe der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Diese ermöglicht nicht nur eine einfache Erkennung des Reaktionsproduktes, sondern erlaubt aufgrund der Triplettaufspaltung des iodgebundenen Kohlenstoffatoms auch eine sichere Strukturzuordnung als kovalent aufgebaute Organyldifluoriodinane [14], die zusätzlich noch durch die signifikante Hochfeldverschiebung des Fluorsignals bestätigt wird [s.Tab.]. Jedoch nicht in allen Fällen ist die (FJC-1)-Kopplung zu beobachten. Wegen der schweren Erfassbarkeit des (C-1)-Atoms an sich und der hieraus resultierenden langen Aufnahmezeit an nur schwach konzentrierten Proben, muß während des NMR-Experiments eine geringe Zersetzung der schon in Chloroform-Lösung bei Raumtemperatur thermolabilen Joddifluoride in Kauf genommen werden. Diese bedingt ein Kollabieren des (C-1)-Multipletts durch HF-Austausch, der durch Tieftemperatur-Messung und/oder NaF-Zugabe in teflonausgekleideten Röhrchen zum Teil unterdrückt werden konnte. Neben Beispielen aus der N- und O-Subgruppe [15] vermag die Direktfluorierung von Aryliodiden das Vorurteil der geringen Produktselektivität beim Einsatz von freiem Fluor abzubauen und seine Anwendungsbreite als billiges, alternatives Fluorierungsreagenz desweiteren zu unterstreichen.

Tab. ^{19}F - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der dargestellten Aryliod(III)difluoride $2a-i^a$

^{19}F -NMR IF ₂ c)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR b)						
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	CH ₃
a	-175.9	124.0 ^d t (10.0)	130.2 ^c	131.4 ^c	131.4		
b	-165.0	-97.0	115.9 dt (13.8; 22.8)	158.3 d (255.6)	116.7 d (22.0)	135.8 d (8.1)	126.6 d (3.4) 135.7 ^e
c	-175.0		125.6 ^e	136.1	130.1	137.4	129.2 134.6
d	-175.7		123.1 ^e	129.6	137.4	131.8	132.1 127.8
e	-178.2		120.7 t (10.5)	131.1 t (4.4)	131.5	138.0	
f	-167.0		133.4 ^e	140.1	136.3	133.7	128.9 131.5 25.0
g	-176.6		120.9 t (12.0)	130.5	132.2	142.5	139.7 133.9 21.1
h	-159.7	-60.3	124.0 ^e	f)	128.5 q (5.0)	135.6	133.9
i	-167.3		120.1 t (13.0)	154.8	112.3	137.0	123.1 136.4 57.1

a) Die ^{19}F - (Varian EM 390, 84.7 MHz, CFCl_3 int.) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Bruker WH 90, 22.6 MHz, TMS int.) wurden an frisch hergestellten Substanzproben in konz. CDCl_3 -Lösung aufgenommen; zur Unterdrückung des HF-Austausches s. Text. Einheitlich gelten für Tieffeldverschiebungen (Entschirmung bezüglich des Standards) positive Vorzeichen und umgekehrt.

b) Die Indizierung erfolgt jeweils vom iodgebundenen Aromaten-C-1 ausgehend auf dem kürzesten Weg zur Zweit(X)-Substitution. Die Zuordnung der ^{13}C -Signale wurde außer über Fluorkopplungen unter Berücksichtigung der Verschiebungsinstrumente für die IF₂-Gruppe bzw. den X-Rest getroffen.

c) Durch HF-Austausch verbreitert. - d) Dem Shiftwert [ppm] folgen Multiplizität sowie Betrag der (F-I-C)- und/oder Fluoraromaten-Kopplung [Hz]. - e) Keine ^{19}F -Kopplung beobachtet. - f) C-2 konnte aus Intensitätsgründen nicht erfasst werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Aryliodidfluoride

2a-i :

In eine klare Lösung von 50 mmol Aryliodid in der jeweils zur Homogenisierung ausreichenden Menge CFCl_3 (ca. 150-200 ml) wird unter Magnetrührung bei -78°C ein verdünnter und vorgekühlter (Metallspirale in einem ca. -115°C Ethanol-Slush-Bad) Fluorstrom von max. 20 ml F_2 auf 100 ml N_2 pro min geleitet. Als Reaktionsgefäß fungiert hierbei ein Quarzrundkolben mit Tefloneinleitungsrohr und aufgesetzter, tiefgekühlter (-80°C -Kryostat-Umlaufkühlung) Umkehrfritte, die während des Fluorierungsprozesses als Rückflußkühler die Verdampfung des leicht flüchtigen CFCl_3 verhindert. Nur 1e und 1i werden aus Gründen der Löslichkeit bei Raumtemperatur fluoriert. Nach kurzer Induktionsperiode fallen 2a-i zunehmend aus. Wie die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Kontrolle durch Probennahme zeigt, ist die Umsetzung erst nach Zugabe des 2 - 3-fachen Fluorüberschusses (Dosierung über ein Rotametersystem) vollständig.

Anschließend wird die Suspension unterhalb -40°C abfiltriert, mit wenig CFCl_3 unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit nachgewaschen, bei -20 bis 0°C im Vakuum der Hg-Dampfstrahlpumpe von restlichen leicht flüchtigen Anteilen befreit und bis zur weiteren Verwendung bei ca. -78°C gelagert.

Ein geringer Anteil von 2a (25°C) bzw. 2b (40°C) wurde zur Gewinnung analysenreiner Substanzproben zusätzlich im Feinvakuum der Hg-Dampfstrahlpumpe sublimiert:

2a: Fp = 36°C ; Gef.: C 29.78 H 2.03 F 15.85

Ber.: C 29.78 H 2.08 F 15.70

2b: Fp = 81°C ; Gef.: C 27.40 H 1.56 F 22.09

Ber.: C 27.72 H 1.55 F 21.92

DANK

Meinen Mitarbeitern Frau B. Kenda und I. Kurth danke ich für Ihre sorgfältige präparative Unterstützung.

LITERATUR

- 1 P.G. Holton, A.D. Cross, A. Bowers, *Steroids*, 2 (1963), 71.
- 2 A. Gregorcic, M. Zupan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50 (1976), 517; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1977), 1446.
- 3 M. Zupan, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 42 (1977), 266.
- 4 O. Dimroth, W. Bockemüller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 64 (1931), 522.
- 5 B.S. Garvey, L.F. Halley, C.F. Allen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59 (1937), 1827.
- 6 W. Carpenter, *J. Org. Chem.*, 31 (1966), 2688.
- 7 H. Schmidt, H. Meinert, *Angew. Chem.*, 72 (1960), 109.
- 8 V.V. Lyalin, V.V. Orda, L.A. Alekseeva, L.M. Yagupolskii, *Zh. Org. Khim.* (1970), 329 [*C.A.* 72 (1970) 110915w]
- 9 M. Zupan, A. Pollak, *J. Fluorine Chem.*, 7 (1976), 445.
- 10 I. Ruppert, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 11 Vergleiche hierzu entsprechende ¹⁹F-Daten in C.S. Rondestvedt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969), 3054.
- 12 M. Schmeisser, E. Scharf, *Angew. Chem.*, 71 (1959), 524.
- 13 M. Schmeisser, K. Dahmen, P. Sartori, *Chem. Ber.*, 103 (1970), 307
- 14 Zur Nomenklatur vergleiche: R.L. Amey, J.C. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978), 300.
- 15 I. Ruppert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977), 718. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978), 214; *J. Fluorine Chem.*, 14 (1979), 81; *Chem. Ber.*, 112 (1979), 3023.