

Received: February 20, 1986; accepted: May 20, 1986

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES IODPENTAFLUORIDS
TEIL V. IF₅ ALS OXIDATIVES FLUORIERUNGSMITTEL FÜR ELEMENT-
ORGANIKA DES ARSENS, ANTIMONS UND BISMUTS: SELEKTIVITÄT UND
METHODISCHE GRENZEN

H.J. FROHN und H. MAURER

Fachbereich 6 - Fachgebiet Anorganische Chemie - Universi-
tät -GH- Duisburg, Lotharstr. 1, D 4100 Duisburg 1 (BRD)

SUMMARY

The reactions of organometallic compounds R₃E, R₂EC1, and RECl₂ (R = C₆F₅, C₆H₅, p-FC₆H₄, p-CF₃C₆H₄, and n-Bu, E = As, Sb, and Bi) with IF₅ are studied. While triaryl- and trialkylarsines and stibines can be transformed into the corresponding arsoranes and stiboranes in good yields bismuthines show different types of products depending on the organic group: a) oxidation to difluorobismuthoranes, b) nucleophilic displacement of fluorine by aryl-groups in IF₅, and c) formation of fluorobismuthines by alkylfluoride elimination from unstable difluorobismuthoranes. By reacting elementorganic chlorides R_nEC1_{3-n} with IF₅ the corresponding tri- and tetrafluoroorganometallic compounds of As and Sb are principally obtainable. With IF₅ as an oxidising fluorinating-agent the preparation of (C₆F₅)_nAsF_{5-n} (n=1-3) and (C₆F₅)₃SbF₂ and similar new compounds are described. Significant solvent- and temperature-dependences are observed for the reactions of EC1₃ and EF₃ with IF₅.

EINLEITUNG

Organoelement(V)fluoride R_nEF_{5-n} (n ≤ 3) des Arsens, Antimons und Bismuts lassen sich prinzipiell auf zwei unterschiedlichen Wegen erhalten [1-8]:

- a) durch oxidative Fluorierung von Organoelement(III)-Verbindungen mit Fluorierungsmitteln wie XeF_2 , F_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{IF}_2$, SF_4 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SF}_2$, Perfluorpiperidin und elektrolytisch in Gegenwart von Fluorid-Donatoren oder
- b) durch Metathese an Organoelement(V)chloriden, -oxiden oder -carboxylaten mit KF , AgF , AgBF_4 oder SF_4 .

Da bislang keine Organo-Bismutfluoride des Typs R_2BiF_3 und RBiF_4 bekannt sind und die Pentafluorphenylderivate des AsF_5 , SbF_5 und BiF_5 vollständig fehlen, verbanden wir die sich daraus ergebende präparative Aufgabe mit der methodischen Frage der Selektivität und der Einsatzgrenzen von IF_5 als oxidativem Fluorierungsmittel für Organoelement(III)Verbindungen des As, Sb und Bi.

IF_5 stellt im Vergleich zu BrF_5 , ClF_5 , BrF_3 und ClF_3 ein moderates Fluorierungs- und Oxidationsmittel dar. Bei seiner Hydrolyse vermag es als einziges der obigen Halogenfluoride O(-II) nicht zu O_2 zu oxidieren.

Im Falle der Organofluorophosphorane konnten wir zeigen, daß diese durch selektive oxidative Fluorierung von Organophosphanen mit IF_5 leicht zugänglich sind [9].

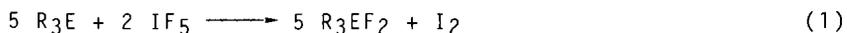
DISKUSSION DER ERGEBNISSE

In einer vergleichenden Untersuchung wurden Organoelement(III)-Verbindungen des Typs R_3E , R_2ECl und RECl_2 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-FC}_6\text{H}_4$, $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, C_6F_5 und $n\text{-Bu}$) in CH_2Cl_2 oder CH_3CN unterhalb Raumtemperatur mit IF_5 umgesetzt. Zu Vergleichszwecken wurden die Elementfluoride und -chloride unter analogen Bedingungen mit IF_5 zur Reaktion gebracht.

Reaktion von R_3E -Verbindungen mit IF_5

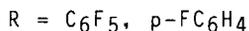
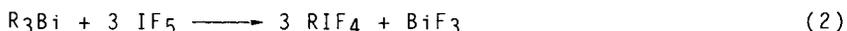
Um den Einfluß des organischen Restes R auf die Reaktion von R_3E mit IF_5 zu untersuchen, wurden aus dem Bereich der aromatischen Reste die Phenylgruppe, die $p\text{-FC}_6\text{H}_4$ -Gruppe mit -I- und +M-Effekt, die $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ -Gruppe nur mit -I-Effekt und die C_6F_5 -Gruppe gegenübergestellt. Als aliphatischer Rest wurde die sterisch nicht belastete n-Butylgruppe ausgewählt.

Im Falle von E = As reagieren die Systeme glatt bei stöchiometrischem Umsatz zu den gewünschten Triorganodifluorarsen(V)-Verbindungen ab.

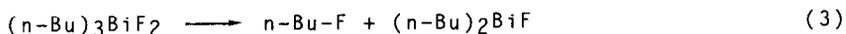


Nebenreaktionen mit dem Coprodukt Iod oder mit <IF> (aus 2 I₂ und IF₅) werden nicht beobachtet.

In analoger Weise reagierten auch R₃Sb-Verbindungen zu den entsprechenden Difluorstiboranen ab. Dagegen ändert sich die Produktpalette beim Übergang zu den Verbindungen des Bismuts. Während sich (C₆H₅)₃Bi in schneller Reaktion – vergleichbar mit den vorherigen Systemen – quantitativ zu (C₆H₅)₃BiF₂ umsetzt, tritt im Falle von (C₆F₅)₃Bi und (p-FC₆H₄)₃Bi anstelle der Oxidationsreaktion die Fluor-Aryl-Austauschreaktion [10].



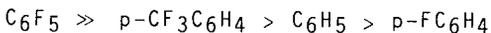
(p-CF₃C₆H₄)₃Bi nimmt eine Mittelstellung ein. Oxidationsreaktion und Austauschreaktion konkurrieren. Beide sind langsam und erfordern – um gute Umsätze zu erhalten – hohe Reaktionstemperaturen. Wieder ein anderes Produktbild wird mit (n-Bu)₃Bi beobachtet. Schon bei -30°C bildet sich neben Iod (n-Bu)₃BiF₂ mit einer ¹⁹F-NMR-Verschiebung der BiF₂-Gruppe von -172,01 ppm (Singulett). Jedoch bei -30°C zersetzt sich (n-Bu)₃BiF₂ bereits unter Bildung von n-Bu-Fluorid (δ/ppm = -217,51; Multipllett) und Feststoff, der analytisch ein Gemisch aus R₂BiF, RBiF₂ und BiF₃ darstellt. Primär läuft eine Eliminierung gemäß Gleichung (3) ab.



Von Verbindungen des Typs R₃EHal₂ ist bekannt, daß sie bei Hal = I leicht R-Hal eliminieren, dagegen wesentlich schwerer bei Hal = F [11].

Berücksichtigt man, daß einerseits die Oxidierbarkeit der Elemente innerhalb der V. Hauptgruppe mit höherer Ordnungszahl erschwert wird und andererseits, daß die Stabilität der Element-Kohlenstoff-Bindung (Bindungsdissoziationsenergien: As-C 280 kJ mol⁻¹, Sb-C 267 kJ mol⁻¹ und Bi-C 200 kJ mol⁻¹ [12]) zum schwereren Element hin abnimmt, so ist die Änderung des Produktbildes beim Übergang von Sb nach Bi plausibel. Die Abnahme der Stabilität der Element-Aryl-Bindung wird u.a. bedingt durch eine Abnahme der p_π-d_π-Rückbindung des Aromaten vom Phosphor zum Bismut hin. Diese Tendenz äußert sich auch schon bei den Edukten, so beobachtet man bei den (C₆F₅)₃E-Verbindungen beim Übergang von P nach Bi (siehe Tabelle 1) eine absolute als auch eine relative Hochfeldverschiebung des p-Fluoratoms. Damit einher gehen auch die tieffeldigsten Lagen der ¹³C-Verschiebungen für das ipso-C-Atom innerhalb einer Reihe von Ar₃E-Verbindungen mit gleichem Ar-Rest jeweils bei den Bismut-Aryl-Verbindungen Ar₃Bi (siehe Tabelle 2).

Bei den tbp-gebauten Difluortriarylelementverbindungen beobachtet man einen systematischen Gang der ¹⁹F-NMR-Verschiebungen für die axialen Fluoratome mit folgender Reihenfolge der Entschirmung:



Diese Reihenfolge besagt, daß hier die p_π-d_π-Rückbindung zwischen Aromat und Zentralatom eine untergeordnete Rolle spielt im Vergleich zum induktiven Effekt der Arylgruppe (siehe Tabelle 3). Parallel mit stärkerer Entschirmung der axialen Fluoratome, die auch als Maß für die p_π-d_π-Rückbindung des axialen F-Atoms zum Zentralatom gedeutet werden kann, geht die energiereichere Lage der asymmetrischen EF₂-Valenzschwingung (siehe Tabelle 3).

Reaktionen von R₂EC1-Verbindungen mit IF₅

Wie im Falle der Phosphor-Verbindungen R₂PCl gezeigt wurde, können Element-Chlor-Verbindungen mittlerer Oxidationsstufe durch IF₅ in Element-Fluor-Verbindungen höherer

TABELLE 1

 ^{19}F -NMR-Verschiebungswerte δ/ppm für $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{E}$ -Verbindungen

Verbindung	(o- C_6F_5)	(p- C_6F_5)	(m- C_6F_5)
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}$	-130,17	-148,89	-160,72
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{As}$	-128,56	-150,17	-160,61
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Sb}$	-122,11	-150,56	-160,67
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Bi}$	-117,25	-152,00	-160,03

Lösungsmittel: CH_3CN

TABELLE 2

 ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte δ/ppm von Ar_3E - Verbindungen

Verbindung	ipso-C	o - C	p - C	m - C	CF_3
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	137,15	133,69	128,62	128,46	
(p- FC_6H_4) $_3\text{P}$	132,50	135,42	163,43	115,88	
(p- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$) $_3\text{P}$	140,43	134,00	131,64	125,65	123,87
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}$	104,92	137,94	143,36	147,85	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$ [13]	139,58	133,65	128,37	128,59	
(p- FC_6H_4) $_3\text{As}$	134,63	135,28	163,41	116,01	
(p- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$) $_3\text{As}$	143,00	133,99	131,47	125,73	123,93
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{As}$	105,80	137,66	143,06	147,67	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$ [13]	138,33	136,16	128,51	128,79	
(p- FC_6H_4) $_3\text{Sb}$	132,94	137,71	163,50	116,23	
(p- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$) $_3\text{Sb}$	142,25	136,39	131,68	125,92	124,18
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Sb}$	104,23	137,77	143,85	148,58	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bi}$	155,16	137,55	127,74	130,49	
(p- FC_6H_4) $_3\text{Bi}$	149,59	139,14	162,85	117,97	
(p- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$) $_3\text{Bi}$	160,10	137,78	130,61	127,35	124,18
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Bi}$	119,82	138,75	142,94	148,08	

TABELLE 3

 ^{19}F -NMR-Verschiebungs- und Valenzschwingungswerte der EF_2 - Gruppe in Ar_3EF_2 - Verbindungen

Verbindung	δ/ppm	Lsgsm.	$\nu_{\text{as}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{s}}/\text{cm}^{-1}$
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}_2$	1,83	CH_3CN	771	590
(p- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$) $_3\text{PF}_2$	-36,12	CH_2Cl_2	720	a)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PF}_2$	-39,45	CH_2Cl_2	675	548
(p- FC_6H_4) $_3\text{PF}_2$	-43,12	$\text{CH}_2\text{Cl}_2^{\text{b)}$	623	538
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{AsF}_2$	-21,96	CH_3CN	600	560
(p- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$) $_3\text{AsF}_2$	-82,71	CH_3CN	530	505
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsF}_2$	-86,10	CH_2Cl_2	513	520
(p- FC_6H_4) $_3\text{AsF}_2$	-86,60	CH_2Cl_2	498	493
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SbF}_2$	-79,67	CH_3CN	588	545
(p- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$) $_3\text{SbF}_2$	-147,59	CH_3CN	522	498
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbF}_2$	-145,33	CH_3CN	503	495
(p- FC_6H_4) $_3\text{SbF}_2$	-148,47	$\text{CH}_2\text{Cl}_2^{\text{b)}$	495	500
(p- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$) $_3\text{BiF}_2$	-153,79	CH_2Cl_2	420	a
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BiF}_2$	-158,72	CH_2Cl_2	405	a

a Raman - Effekt durch Fluoreszenz überlagert

b Meßtemperatur -30°C

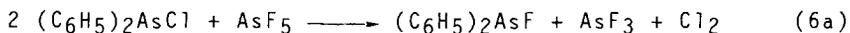
Oxidationsstufe überführt werden [9]. Als Coprodukte fallen dabei Iod und Chlor an.



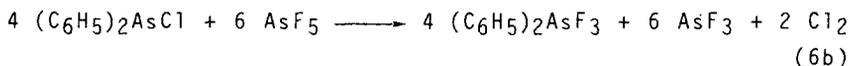
$(C_6F_5)_2AsCl$ reagiert gemäß Gleichung (4) mit IF_5 in CH_3CN bei $-30^\circ C$ zum bislang nicht beschriebenen $(C_6F_5)_2AsF_3$ ab, welches in Lösung das ^{19}F -NMR-Spektrum einer *tbp*-gebauten Verbindung mit 2 Fluoratomen in axialer Position zeigt. $(C_6F_5)_2AsF_3$ läßt sich in 73,7 %iger Ausbeute isolieren. Analog verlief anfänglich auch die Reaktion mit $(C_6H_5)_2AsCl$. Jedoch mit fortschreitender Reaktion bildete sich AsF_5 und AsF_3 ; die Konzentration an $(C_6H_5)_2AsF_3$ nahm ab und $(C_6H_5)_3AsF_2$ fiel aus. Am Ende der Reaktion wurde bei einem Ansatz gemäß Gleichung (4) in Lösung neben AsF_3 , AsF_5 nur noch IF_5 gefunden. $(C_6H_5)_2AsF_3$ war dismutiert zum unlöslichen $(C_6H_5)_3AsF_2$ und AsF_5 :



Die beobachtete AsF_3 -Bildung führen wir auf eine Konkurrenz-Oxidation des Edukts mit AsF_5 zurück.



oder



Beim Übergang zu $(C_6H_5)_2SbCl$ beobachtet man eine deutlich höhere Reaktivität aber schlechtere Selektivität. Selbst bei $-78^\circ C$ erfolgt in CH_2Cl_2 neben der oxidativen Fluorierung des $Sb(III)$ C-Sb-Bindungsspaltung, wofür die Bildung von SbF_5 spricht. Isolieren läßt sich nur ein nicht analysenreines $(C_6H_5)_2SbF_3$, dessen Identität massenspektrometrisch abgesichert wurde (Molekulation und typische Fragmentierung). Weniger reaktiv erweist sich $(C_6H_5)_2BiCl$. Bei Raumtemperatur werden in CH_2Cl_2 Iod und Chlor gebildet. Eine $Bi(V)$ -Verbindung läßt sich in Lösung weder nachweisen noch isolieren. Nach Aufarbeitung sprechen die Analysendaten des erhaltenen Feststoffes für das Vorliegen eines Ge-

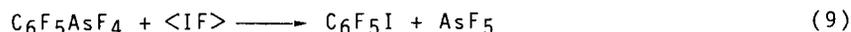
misches aus $(C_6H_5)_2BiF$, $C_6H_5BiF_2$ und BiF_3 . Deren Bildung läßt sich durch C-Bi-Bindungsspaltung mittels $\langle IF \rangle$ erklären, da C_6H_5I als Coprodukt gefunden wird. Hier ist also die Grenze des Einsatzes von IF_5 als oxidativem Fluorierungsmittel überschritten.

Reaktionen von $RECl_2$ -Verbindungen mit IF_5

Die Umsetzung von $C_6H_5AsCl_2$ mit IF_5 in CH_3CN bei $0^\circ C$ ergab gemäß Gleichung (7) das Zielprodukt $C_6H_5AsF_4$.



Im Falle des Eduktes $C_6F_5AsCl_2$ trat bei $-78^\circ C$ in CH_2Cl_2 spontan die gewünschte Reaktion ein. In Lösung beobachtete man das für $C_6F_5AsF_4$ zu erwartende ^{19}F -NMR-Spektrum: δ /ppm - 25,06 (- AsF_4 , Singulett, rel. Int. 4, Halbwertsbreite 123,1 Hz); -130,44 (o- C_6F_5 , rel. Int. 2); -146,76 (p- C_6F_5 , rel. Int. 1) und -159,53 (m- C_6F_5 , rel. Int. 2). Dieses neue Produkt konnte jedoch nicht isoliert werden. Insbesondere beim Aufwärmen trat Zersetzung ein; zum einen bildete sich AsF_3 und C_6F_6 zum anderen AsF_5 und C_6F_5I :

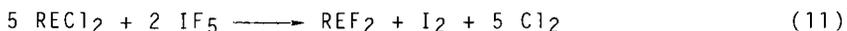


Angemerkt sei jedoch, daß deutlich mehr AsF_5 als C_6F_5I gebildet wurde und zusätzlich noch 2 Pentafluorphenyl-Verbindungen (δ /ppm: - 129,66; - 147,22; - 160,77 und - 132,92; - 154,83; - 160,10) als Zersetzungsprodukte anfielen, die jedoch nicht zugeordnet werden konnten. Um C-As-Bindungsspaltung durch $\langle IF \rangle$ zu vermeiden, wurde $C_6F_5AsCl_2$ alternativ mit einem "gezähmten" IF_5 ; $C_6F_5IF_4$ umgesetzt. Bei $-50^\circ C$ erfolgte quantitativer Umsatz zu $C_6F_5AsF_4$.



$C_6H_5SbCl_2$ und $C_6H_5BiCl_2$ lassen sich nicht mit IF_5 in die

entsprechenden Tetrafluoride überführen. Es erfolgt primär Oxidation des negativ polarisierten Chlors:



REF_2 unterliegt dann teilweise durch $\langle \text{IF} \rangle$ -Einwirkung einer E-C-Bindungsspaltung unter Bildung von RI und EF_3 . Im Falle des Eduktes $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_2$ erfolgte in untergeordnetem Maße Oxidation zu einer nicht isolierbaren Sb(V) -Fluor-Verbindung, die ein breites Multiplett (Halbwertsbreite 6264 Hz) bei -120 ppm aufwies.

Daß das Coprodukt Cl_2 und die Wahl des Lösungsmittels: CH_3CN oder CH_2Cl_2 auf die Produktpalette Einfluß nehmen können, ließ sich an der Vergleichsreaktion von EF_3 bzw. ECl_3 mit IF_5 in CH_3CN bzw. CH_2Cl_2 oder ohne Lösungsmittel aufzeigen. Allgemein moderiert das koordinierende Lösungsmittel CH_3CN die Oxidationsreaktion (1) und fördert die Austauschreaktion (2).

PF_3 und PCl_3 werden sowohl in CH_3CN als auch in CH_2Cl_2 zu PF_5 oxidiert. AsF_3 wird in CH_3CN nicht oxidiert, AsCl_3 in CH_3CN nur zu AsF_3 umgesetzt, in CH_2Cl_2 und ohne Lösungsmittel jedoch zu AsF_5 oxidiert. SbF_3 wird von siedendem IF_5 nicht angegriffen. SbCl_3 reagiert dagegen bei 0°C in Abwesenheit eines Lösungsmittels zu $\text{IF}_4^+\text{SbF}_6^-$. BiCl_3 wird in siedendem IF_5 nur zu BiF_3 umgesetzt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitstechniken, Analysenmethoden und -geräte wurden in der vorangehenden Arbeit beschrieben [9].

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die oxidative Fluorierung von Organoelement-Verbindungen des Typs R_3E , R_2ECl und RECl_2 mit IF_5 .

Zu einer ca. 10%igen IF_5 -Lösung (Ansatzgrößen: 0,8 bis 8 mmol IF_5) tropft man bei 0°C eine kalte, gesättigte Lösung der Organoelement-Verbindung (stöchiometrischer Ansatz). Momentan bildet sich Iod und das Produkt fällt aus. Nach

Filtration wird der Feststoff iodfrei gewaschen, im Hochvakuum getrocknet, bei vermindertem Druck fraktioniert sublimiert und/oder umkristallisiert.

Edukte, Lösungsmittel, Reaktionstemperaturen und weitere Umsetzungsdetails sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Difluortris(pentafluorphenyl)arsoran

$C_{18}AsF_{17}$ M/gmol⁻¹ 614,09

Smp.: 176 - 176,5°C

Analysen:	C	35,51 %	(35,21 %)
	H	0,00 %	(0,00 %)
	As	11,86 %	(12,20 %)
	F	52,49 %	(52,59 %)

(berechnet für $C_{18}AsF_{17}$)

IR (KBr-Preßling): $\bar{\nu}$ /cm⁻¹

1642 vs, 1600 w, 1520 vs, 1490 vs, 1480 sh, 1412 sh, 1405 s, 1380 m, 1358 m, 1302 s, 1278 sh, 1262 w, 1205 vw, 1158 w, 1130 s, 1120 s, 1105 vs, 1099 sh, 1061 w, 1048 w, 1020 s, 993 vs, 985 sh, 843 s, 764 m, 725 m, 658 w, 632 s, 600 s [$\nu_{As}(AsF_2)$], 588 sh, 552 vw, 505 m, 445 vw, 406 s, 393 m, 368 s, 325 s, 309 s, 275 vw, 260 vw.

Ra (Feststoff in Glaskapillare): $\bar{\nu}$ /cm⁻¹

1647 w, 1525 vw, 1418 vw, 1408 w, 1165 w, 1160 w, 1105 vw, 830 w, 783 vw, 660 vw, 635 m, 595 s, 560 vs [$\nu_S(AsF_2)$], 506 s, 453 vs, 415 s, 395 s, 355 m, 333 vw, 328 w, 320 w, 313 w, 283 m, 270 m, 230 s, 212 m, 151 s, 145 m, 137 m, 120 m, 100 vs.

MS (EI: 70 eV, T = 108°C): m/e (rel. Int.)

614 (75,0), 595 (37,0), 576 (5,3), 447 (100), 334 (31,3), 280 (21,0), 261 (75,0), 242 (2,9), 94(15,0).

¹⁹F-NMR (CH₃CN): δ /ppm

- 21,96 (Hept., -AsF₂, ⁴J_{FF} 12,6 Hz); - 131,27 (o-C₆F₅);
-144,44 (p-C₆F₅); -157,48 (m-C₆F₅).

Difluortri(p-fluorphenyl)arsoran

$C_{18}H_{12}AsF_5$ M/gmol⁻¹ 398,21

Smp.: 134-5°C

IR (KBr-Preßling): $\bar{\nu}$ /cm⁻¹

3108 w, 3068 vw, 1590 ssh, 1585 vs, 1490 vs, 1455 wsh, 1398

TABELLE 4

Oxidative Fluorierungsreaktionen von Organoelement-Verbindungen des As, Sb und Bi mit IF₅

Edukt	Lösungsm.	T oC	Produkt Literatur	Isolierung/Reinigung Ausbeute	Smp./Sdp. oC
(C ₆ H ₅) ₃ As	CH ₃ CN	0	(C ₆ H ₅) ₃ AsF ₂ [1]	Subl. 125oC/13 Pa 68,4%	136-9
(C ₆ F ₅) ₃ As	CH ₃ CN	20	(C ₆ F ₅) ₃ AsF ₂	Subl. 90oC/10 Pa; C ₆ H ₆ 90,0%	176-176,5
(p-FC ₆ H ₄) ₃ As	CH ₂ Cl ₂	0	(p-FC ₆ H ₄) ₃ AsF ₂	CH ₃ CN 32,1%	134-5
(p-CF ₃ C ₆ H ₄) ₃ As	CH ₃ CN	-10	(p-CF ₃ C ₆ H ₄) ₃ AsF ₂	a: -25oC 30,8%	107
(n-Bu) ₃ As	CH ₃ CN	-35	(n-Bu) ₃ AsF ₂ [14]	b/ flüssig 64,4%	64-5/40 Pa
(C ₆ H ₅) ₃ Sb	CH ₃ CN	0	(C ₆ H ₅) ₃ SbF ₂ [1,8,15,17]	Subl. 90oC/10 Pa 56,3%	115-7
(C ₆ F ₅) ₃ Sb	CH ₃ CN	0	(C ₆ F ₅) ₃ SbF ₂ 9	Subl. 95oC/10 Pa 68,4%	155-7
(p-FC ₆ H ₄) ₃ Sb	CH ₃ CN	0	(p-FC ₆ H ₄) ₃ SbF ₂ [16]	MeOH (100%) 76,2%	75
(p-CF ₃ C ₆ H ₄) ₃ Sb	CH ₃ CN	-10	(p-CF ₃ C ₆ H ₄) ₃ SbF ₂	a: -40oC 32,8%	109-110
(n-Bu) ₃ Sb	CH ₃ CN	-35	(n-Bu) ₃ SbF ₂ [6]	b/ flüssig 70,9%	95/47 Pa
(C ₆ H ₅) ₃ Bi	CH ₃ CN CH ₂ Cl ₂	20	(C ₆ H ₅) ₃ BiF ₂ [1,17,18]	CH ₂ Cl ₂ 46,8%	125 (Zers.)
(C ₆ F ₅) ₃ Bi	CH ₃ CN	Sdp. 1,5 h	C ₆ F ₅ IF ₄ (BiF ₃) [10]	c 76,6%	73
(p-FC ₆ H ₄) ₃ Bi	CH ₃ CN	Sdp. 27 h	p-FC ₆ H ₄ IF ₄ (BiF ₃)	c 25% Umsatz/7,7%	92-3

(p-CF ₃ C ₆ H ₄) ₃ Bi	CH ₂ Cl ₂	$\frac{\text{Sdp.}}{29 \text{ h}}$	(p-CF ₃ C ₆ H ₄) ₃ BiF ₂	d	Zers.
(n-Bu) ₃ Bi	CH ₃ CN	-30	p-CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₄ (BiF ₃) (n-Bu) ₃ BiF ₂	e	40% Umsatz/18,9% e: Zers. zu n-Bu -F
(C ₆ H ₅) ₂ AsCl	CH ₃ CN	-25	(C ₆ H ₅) ₃ AsF ₂ f		Cyclohexan 134 78,0%
(C ₆ F ₅) ₂ AsCl	CH ₃ CN	-30	(C ₆ F ₅) ₂ AsF ₃		Cyclohexan 104-6 73,7%
(C ₆ H ₅) ₂ SbCl	CH ₂ Cl ₂	-78	(C ₆ H ₅) ₂ SbF ₃		CH ₂ Cl ₂
(C ₆ H ₅) ₂ BiCl	CH ₂ Cl ₂	20	(C ₆ H ₅) _n BiF _{3-n} Gemisch: n ≤ 2		21,4% (nicht analysenrein)
C ₆ H ₅ AsCl ₂	CH ₃ CN	0	C ₆ H ₅ AsF ₄	e	
C ₆ F ₅ AsCl ₂	CH ₂ Cl ₂	-78	[17,19] C ₆ F ₅ AsF ₄		g: Zers. beim Aufwärmen
C ₆ H ₅ SbCl ₂	CH ₂ Cl ₂	0	SbF ₃ (C ₆ H ₅ I)		Subl. 88,6%
C ₆ H ₅ BiCl ₂	CH ₂ Cl ₂	20	C ₆ H ₅ BiF ₂ + BiF ₃		

a Isolierung und Reinigung des Produktes durch Tieftemperaturkristallisation.

b Iod mit (C₆H₅)₃P ausgefällt; Mutterlauge fraktioniert destilliert.

c Mutterlauge zur Trockne eingeengt und Produkt fraktioniert sublimiert (FEP).

d aus der Mutterlauge mit CCl₃F ausgefällt.

e im Reaktionsansatz ¹⁹F-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

f Primär wird in Lösung (C₆H₅)₂AsF₃ beobachtet: δ/ppm -67,1 D, Fax: -91,8 T, Feq:

²JF(ax)F(eq) = 64,4 Hz [17]. Dismutierung bei 200°C liefert (C₆H₅)₃AsF₂ und AsF₅.

g Über die Darstellung von (C₆F₅)₃SbF₂ berichteten parallel zu uns (P 8) R. Kase-

mann, G. Klein u. D. Naumann (B 16) beim 11. Intern. Fluorsymp., Ostberlin 1985.

m, 1300 m, 1245 ssh, 1230 vs, 1215 msh, 1159 vs, 1095 wsh, 1089 m, 1079 m, 1035 vw, 1025 vw, 1011 m, 844 s, 838 s, 829 vs, 813 s, 702 w, 627 w, 518 s, 510 vs, 498 vs [$\nu_{\text{as}}(\text{AsF}_2)$], 422 s, 379 vs, 350 w, 330 m, 320 m.

Ra (Feststoff in Glaskapillare): $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$

3080 s, 1593 s, 1588 s, 1500 w, 1300 w, 1238 m, 1168 m, 1163 m, 1125 vw, 1082 s, 955 vw, 827 s, 818 vs, 635 vs, 613 vw, 590 s, 520 m, 493 vs [$\nu_{\text{s}}(\text{AsF}_2)$], 422 vw, 418 vw, 379 m, 330 m, 320 m, 268 m, 260 m, 251 m, 242 m, 204 vs.

MS (EI: 70 eV, T = 102°C): m/e (rel. Int.)

398 (1,1), 379 (6,9), 360 (20,8), 303 (5,6), 284 (64,9), 265 (5,2), 189 (45,3), 170 (71,9).

^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): δ/ppm

- 86,60 (S, $-\text{AsF}_2$); -108,10 (S, p- FC_6H_4).

Difluortris(p-trifluormethylphenyl)arsoran

$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{AsF}_{11}$ M/gmol $^{-1}$ 548,23

Smp.: 107°C

IR (KBr-Preßling): $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$

3100 w, 3060 vw, 2960 vw, 2920 vw, 1930 w, 1812 vw, 1792 vw, 1670 vw, 1605 s, 1400 vs, 1325 vs, 1225 vw, 1195 msh, 1170 vs, 1130 vs, 1110 vs, 1060 vs, 1015 vs, 960 m, 850 s, 835 vs, 728 w, 698 vs, 632 m, 595 s, 530 vs [$\nu_{\text{as}}(\text{AsF}_2)$], 500 vs, 453 m, 410 msh, 393 s, 325 vs.

Ra (Feststoff in Glaskapillare): $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$

3090 w, 1605 m, 1325 m, 1195 vw, 1090 vw, 1063 s, 780 vs, 695 w, 688 m, 630 s, 505 m [$\nu_{\text{s}}(\text{AsF}_2)$], 400 vw, 390 vw, 348 vw, 293 m, 248 vs.

MS (EI: 70 eV, T = 108°C): m/e (rel. Int.)

548 (0,2), 529 (3,7), 384 (21,6), 239 (1,9), 238 (15,9), 145 (29,5), 126 (11,4).

^{19}F -NMR (CD_3CN): δ/ppm

- 82,71 (S, $-\text{AsF}_2$); - 62,46 (S, p- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$).

Difluortris(pentafluorphenyl)stiboran

$\text{C}_{18}\text{F}_{17}\text{Sb}$ M/gmol $^{-1}$ 660,92

Smp.: 155 - 157°C

Analysen: Sb 18,72 % (18,47 %)

(berechnet für $\text{C}_{18}\text{F}_{17}\text{Sb}$)

IR (KBr-Preßling): $\bar{\nu}$ /cm⁻¹

1643 s, 1515 sh, 1490 vs, 1400 s, 1378 m, 1343 m, 1300 s, 1158 w, 1150 w, 1105 vs, 1088 vs, 1030 vw, 1011 m, 980 vs, 822 s, 755 m, 722 m, 620 w, 588 s [$\nu_{as}(\text{SbF}_2)$], 545 vw, 498 w, 374 m.

Ra (Feststoff in Glaskapillare): $\bar{\nu}$ /cm⁻¹

1640 w, 1520 vw, 1405 vw, 1155 w, 1100 vw, 614 w, 585 s, 545 vs [$\nu_s(\text{SbF}_2)$], 498 vs, 445 s, 392 s, 383 m, 353 m, 345 m, 314 m, 280 w, 243 m, 235 vs, 220 w, 170 m, 160 m, 135 vs, 120 s, 99 vs.

MS (EI: 70 eV, T = 114°C): m/e (rel. Int.)

660/662 (37,4/27,6), 641/643 (13,1/11,1), 622/624 (4,0/3,6), 493/495 (100/83,7), 326/328 (22,0/18,0), 308/310 (17,4/14,2), 159/161 (28,2/22,9).

¹⁹F-NMR (CH₃CN): δ /ppm

-79,67 (S, -SbF₂); -126,00 (o-C₆F₅); -144,50 (p-C₆F₅); -157,19 (m-C₆F₅).

Difluortri(p-fluorphenyl)stiboran

C₁₈H₁₂F₅Sb M/gmol⁻¹ 445,04

Smp.: 75°C

IR (KBr-Preßling): $\bar{\nu}$ /cm⁻¹

3095 w, 3070 vw, 3050 vw, 1585 ssh, 1580 s, 1510 vw, 1486 vs, 1455 vw, 1395 s, 1303 m, 1240 ssh, 1228 vs, 1160 vs, 1093 vw, 1070 ssh, 1065 m, 1013 m, 948 vw, 836 vs, 828 vs, 810 m, 588 w, 503 vs, 495 m [$\nu_{as}(\text{SbF}_2)$], 420 m, 333 s, 305 vw.

Ra (Feststoff in Glaskapillare): $\bar{\nu}$ /cm⁻¹

3085 w, 3070 vw, 1595 m, 1240 vw, 1175 vw, 1165 vw, 1070 vw, 825 m, 815 s, 630 s, 583 m, 515 w, 510 vw, 500 m [$\nu_s(\text{SbF}_2)$], 345 vw, 340 vw, 320 vw, 245 vw, 240 s, 215 w, 200 vs, 100 vvs.

MS (EI: 70 eV, T = 81°C): m/e (rel. Int.)

444/446 (2,9/2,6), 425/427 (2,0/1,4), 406/408 (1,7/1,4), 349/351 (39,9/29,5), 330/332 (10,7/8,9), 235/237 (38,1/28,5), 216/218 (27,9/20,2), 140/142 (5,1/2,9), 95 (28,3).

¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂, -30°C): δ /ppm

-148,47 (S, -SbF₂); -107,80 (S, p-FC₆H₄).

Difluorotris(p-trifluormethylphenyl)stiboranC₂₁H₁₂F₁₁Sb M/gmol⁻¹ 595,06

Smp.: 109 - 110°C

IR (KBr-Preßling): $\bar{\nu}$ /cm⁻¹

3090 m, 3080 m, 3050 m, 2910 vw, 1933 m, 1815 vw, 1790 vw,
1670 vw, 1600 m, 1395 s, 1320 vs, 1195 ssh, 1165 vs, 1125
vs, 1105 vs, 1075 s, 1050 vs, 1010 s, 960 w, 853 s, 830 vs,
775 w, 725 m, 685 vs, 670 msh, 629 m, 593 s, 522 vs
[$\nu_{as}(\text{SbF}_2)$], 490 vs, 420 vw, 405 m, 380 ssh, 370 vs, 360
ssh.

Ra (Feststoff in Glaskapillare): $\bar{\nu}$ /cm⁻¹

3075 m, 1605 m, 1320 m, 1190 w, 1052 s, 1015 w, 835 vw, 802
vs, 725 vw, 688 m, 685 s, 630 s, 595 vw, 590 vw, 525 m, 498
s [$\nu_s(\text{SbF}_2)$], 402 w, 370 vw, 268 vw, 213 w, 185 s, 145 vs.

MS (EI: 70 eV, T = 129°C): m/e (rel. Int.)

594/596 (0,3/0,2), 575/577 (3,7/2,7), 449/451 (80,8/61,5),
430/ 432 (2,4/1,7), 409/411 (3,7/3,1), 285/287 (26,9/20,8),
271 (100), 145 (88,5), 126 (24,9).

¹⁹F-NMR (CD₃CN): δ /ppm-147,59 (S, -SbF₂); - 62,44 (S, p-CF₃C₆H₄).Bis(pentafluorphenyl)trifluorarsoranC₁₂AsF₁₃ M/gmol⁻¹ 512,86IR (KBr-Preßling): $\bar{\nu}$ /cm⁻¹

1650 msh, 1640 s, 1520 vs, 1480 vs, 1410 s, 1380 m, 1355 m,
1305 s, 1255 vw, 1165 w, 1155 w, 1125 m, 1095 vs, 1055 w,
1020 m, 990 vs, 975 vs, 935 w, 845 m [$\nu \text{AsF}(\text{eq})$], 790 vs
[$\nu_{as} \text{AsF}(\text{ax})_2$], 760 w, 725 m, 655 msh, 645 msh, 635 s, 615
s, 590 w [$\nu_s \text{AsF}(\text{ax})_2$], 505 s, 400 s, 385 m, 375 s, 335 s,
330 msh, 312 m, 300 s, 295 msh, 280 vw.

Ra (Feststoff in Glaskapillare): $\bar{\nu}$ /cm⁻¹

1660 w, 1430 vw, 1070 vw, 845 m [$\nu \text{AsF}(\text{eq})$], 795 w [ν_{as}
 $\text{AsF}(\text{ax})_2$], 730 vw, 640 w, 600 s [$\nu_s \text{AsF}(\text{ax})_2$], 585 vs, 508
s, 455 vs, 420 w, 415 w, 403 s, 343 w, 295 w, 268 w, 205 m,
155 s, 100 s.

MS (EI: 70 eV, T = 84°C): m/e (rel. Int.)

466 (25,2), 447 (33,3), 428 (12,2), 409 (0,1), 299 (40,7),
280 (51,9), 261 (55,6), 186 (48,1), 167 (100), 113 (96,3).

¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂, -60°C): δ /ppm

TABELLE 5

^{19}F -NMR-kontrollierte Umsetzung von E Hal_3
($\text{E} = \text{P, As, Sb und Bi}$; $\text{Hal} = \text{F und Cl}$) mit IF_5

Edukt	Lösungsm.	T/°C	Produkt
PCl_3	CH_3CN	-35	PF_5 ^a
PCl_3	CH_2Cl_2	-60	PF_5 ^a
PF_3	CH_3CN	-20	PF_5 ^a
AsCl_3	CH_2Cl_2	-50	AsF_5 ^b
AsCl_3	CH_3CN	-50	AsF_3 ^c
AsCl_3	ohne	-78	AsF_5 ^b
AsF_3	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$	35	keine Reaktion
AsF_3	CH_3CN	20	keine Reaktion
SbCl_3	ohne	0	$\text{IF}_4^+ \text{SbF}_6^-$
SbF_3	ohne	Sdp.	keine Reaktion
BiCl_3	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{ROR}$	20	BiF_3 ^d
BiCl_3	ohne	Sdp.	BiF_3 ^d

^a Nachweis nach Addukt-Bildung mit HF :

^{19}F : δ /ppm -71,25; $^1\text{J}_{\text{PF}}$ 702,2 Hz.

^b Nachweis nach Addukt-Bildung mit HF :

^{19}F : δ /ppm -63,90; $^1\text{J}_{\text{AsF}}$ 933,0 Hz.

Nachweis nach Addukt-Bildung mit CH_3CN :

^{19}F : δ /ppm -39,14 (D; 4; AsF_4), -81,57 (Quint.; 1; AsF);

$^2\text{J}_{\text{FF}}$ 111 Hz [20]

^c ^{19}F : δ /ppm -45,49.

^d identifiziert durch IR-Vergleich und Elementaranalyse.

-11,93 (D, $\text{AsF}(\text{ax})_2$); -88,53 (T, $\text{AsF}(\text{eq})$, $^2\text{J}_{\text{F}(\text{ax})\text{F}(\text{eq})}$ 72,4 Hz); -130,15 (o- C_6F_5); -141,16 (p- C_6F_5); -155,38 (m- C_6F_5).

Umsetzung von SbCl_3 mit IF_5 zu $\text{IF}_4^+\text{SbF}_6^-$

222 mg (0,97 mmol) SbCl_3 werden bei 0°C mit 500 mg (2,25 mmol) IF_5 versetzt. Nachdem der Ansatz vollständig durchreagiert hat (dunkelbraune viskose Masse) werden 0,5 ml 0°C kaltes CH_3CN zugegeben. Die einsetzende Nachreaktion wird

mit einem Eisbad moderiert. Der sich bildende weiße Feststoff wird abfiltriert, mit kaltem CCl_3F gewaschen und bei 10 Pa getrocknet. Es resultieren 223 mg (0,51 mmol) $\text{IF}_4^+\text{SbF}_6^-$ (52,2 % Ausbeute).

Analysen:	Cl	0,00 %	(0,00 %)
	F *	21,67 %	(21,66 %)
	I	30,60 %	(28,93 %)
	Sb	26,13 %	(27,76 %)

(berechnet für F_{10}ISb M/gmol^{-1} : 438,63)

* berücksichtigt nur IF_5 -Anteil, da SbF_5 -Anteil bei schonender Hydrolyse nicht erfaßt wird [21].

Smp.: 92-4°C (103°C [22])

^{19}F -NMR (CH_3CN): δ /ppm

-118,94 [SbF_6^- (6 Linien gleicher Int. $^1\text{J}_{\text{F}}^{121}\text{Sb}$ 1934 Hz)
(8 Linien gleicher Int. $^1\text{J}_{\text{F}}^{123}\text{Sb}$ 1050 Hz)];
-58,31 (S, IF_4^+).

DANK

Wir danken der Hoechst AG, Frankfurt, für die Überlassung von Chemikalien und Herrn Prof. Dr. P. Sartori für seine Unterstützung.

LITERATUR

- 1 I. Ruppert und V. Bastian, *Angew. Chem.* 90, 226 (1978).
- 2 I. Ruppert, *Chem. Ber.* 112, 3023 (1979).
- 3 R. E. Banks, R. N. Haszeldine und R. Hatton, *Tetrahedron Lett.* 41, 3993 (1967).
- 4 *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Supplement Vol. 1, System Nr. 5, 8th Ed.: 'Perfluorhalogenoorgano Compounds of Main Group Elements'*.
- 5 L. M. Yagupol'skii, V.J. Popov, N.V. Kondratenko, B. Korsunskii und N. N. Aleinikov, *Zh. Org. Khim.* 11, 459 (1975).
- 6 E. V. Nikitin, A. A. Kazakova, O. V. Parakin und Yu. M. Kargin, *Zh. Obshch. Khim.* 52, 2027 (1982).

- 7 L. B. Littlefield und G. O. Doak, J. Am. Chem. Soc. 98, 7881 (1976).
- 8 V. I. Popov und N. V. Kondratenko, Zh. Obshch. Khim. 46, 2597 (1976).
- 9 H. J. Frohn und H. Maurer, J. Fluorine Chem., eingereicht zur Publikation.
- 10 H. J. Frohn, Chem. Ztg. 108, 146 (1984).
- 11 J. D. Smith: 'Arsenic, Antimony and Bismuth' in Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 2, Ed.: A.F. Trotman-Dickenson, Pergamon Press, Oxford (1973).
- 12 J. L. Wardell: 'Arsenic, Antimony and Bismuth' in Comprehensive Organometallic Chemistry: The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds, Vol. 2, Ed.: G. Wilkinson, Pergamon Press, Oxford (1982).
- 13 G. M. Bodner, C. Gagnon und D. N. Whittern, J. Organomet. Chem. 243, 305 (1983).
- 14 E. V. Nikitin, A. A. Kazakova, Yu. A. Ignat'ev, O. V. Parakin und Yu. M. Kargin, Zh. Obshch. Khim. 53, 230 (1983).
- 15 L. M. Yagupol'skii, N. V. Kondratenko und V. J. Popov, Zh. Obshch. Khim. 46, 620 (1976).
- 16 G. A. Olah, P. Schilling und J. M. Gross, J. Am. Chem. Soc. 96, 876 (1974).
- 17 E. L. Muetterties, W. Mahler, K. J. Packer und R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 1298 (1964).
- 18 R. G. Goel und H. S. Prasad, Can. J. Chem. 48, 2488 (1970).
- 19 W. C. Smith, C. W. Tullock, E. L. Muetterties, W. R. Hasek, F. S. Fawcett, V. A. Engelhardt und D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc. 81, 3165 (1959).
- 20 F. N. Tebbe und E. L. Muetterties, Inorg. Chem. 6, 129 (1967).
- 21 J. E. Griffiths und G. E. Walrafen, Inorg. Chem. 11, 427 (1972).
- 22 A. A. Woolf, J. Chem. Soc. 1950, 3678.