

***Fluorphenyl- und (Trifluormethyl)phenyl-
bromdifluoride***

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Dietmar Jansen

aus Bocholt

Duisburg 2007

Fluorphenyl- und (Trifluormethyl)phenyl- bromdifluoride

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Dietmar Jansen

aus Bocholt

Referent: Prof. Dr. Dr. h.c. Hermann-Josef Frohn
Korreferent: Prof. Dr. Matthias Epple
Tag der Einreichung: 23. Juli 2007
Tag der mündlichen Prüfung: 6. Dezember 2007

Die experimentellen Arbeiten wurden in der Zeit
von September 2002 bis März 2006
unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Hermann-Josef Frohn
im Fach Anorganische Chemie des Fachbereichs Chemie
am Campus Duisburg der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Hermann-Josef Frohn danke ich für die Bereitstellung des interessanten Themas und Herrn Prof. Dr. Matthias Epple für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Meinen lieben Kollegen gilt der Dank für die ausdauernden und grundlegenden Diskussionen und Hilfestellungen zu allen erdenklichen Themen – auch außerhalb der Chemie. Insbesondere möchte ich Karsten Koppe, Markus Hirschberg, Vural Bilir und Christoph Steinberg erwähnen. Jedoch soll sich keiner vergessen fühlen, der in unserer Arbeitsgruppe dabei war: Doktoranden, Diplomanden und Praktikanten.

Ein Dank sei ebenfalls an unsere guten Geister im Hintergrund gerichtet, ohne die wir Doktoranden sehr viel mehr Arbeit gehabt hätten: Beate Römer und Manfred Zähres für die Aufnahme von NMR-Spektren und die Betreuung der NMR-Geräte und Burkhard Hansen für die vielen, vielen kleinen Hilfestellungen.

Meinen Eltern gewidmet

*Man muss durch die Nacht wandern,
wenn man die Morgenröte sehen will.*

Khalil Gibran

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	14
3	Diskussion der Ergebnisse	15
3.1	Einleitung	15
3.2	Die Reaktion von Bromtrifluorid mit Bis(fluorphenyl)quecksilberverbindungen	21
3.3	Die Reaktion von Bromtrifluorid mit Fluorphenyltrimethylstannanen	30
3.4	Die Reaktion von Bromtrifluorid mit Fluorphenyltrimethylsilanen	33
3.5	Reaktionen von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂	52
3.5.1	Die Reaktion von 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂ mit HF	52
3.5.2	Die Reaktion von 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂ mit [Me ₄ N]F	53
3.5.3	Die Reaktion von 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂ mit IF ₅	56
3.5.4	Die Reaktion von 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂ mit <i>o</i> -FC ₆ H ₄ SnMe ₃	57
3.6	Die Reaktion von Bromtrifluorid mit (Trifluormethyl)phenyltrimethylstannanen und -silanen	61
3.7	Die Reaktion von Bromtrifluorid mit Trimethylsilylcyanid	65
3.8	Die Darstellung unsymmetrischer Diaryl- und verwandter Bromonium-Salze	68
3.8.1	Versuch zur Darstellung von [C ₆ F ₅ (CN)Br][BF ₄]	71
4	Experimenteller Teil	73
4.0	Allgemeine Vorbemerkungen	73
4.0.1	Arbeitsmethoden	73
4.0.2	NMR-Spektroskopie	76
4.0.3	Nomenklatur	78

4.0.4	Raman-Spektroskopie	78
4.0.5	Schmelzpunktbestimmung	79
4.0.6	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	79
4.0.7	GC/MS-Analyse	80
4.0.8	Lösemittel	81
4.0.9	Ausgangsverbindungen aus dem Laborbestand	81
4.1	Darstellung von Ausgangsverbindungen	83
4.1.1	Bromtrifluorid	83
4.1.2	Aryldifluorborane	84
4.1.2.1	<i>ortho</i> -Fluorphenyldifluorboran	84
4.1.2.2	3,5-Difluorphenyldifluorboran	85
4.1.2.3	3,4,5-Trifluorphenyldifluorboran	85
4.1.2.4	Pentafluorphenyldifluorboran	86
4.1.3	Fluorphenyltrimethylsilane	87
4.1.3.1	<i>para</i> - und <i>meta</i> -Fluorphenyltrimethylsilan	87
4.1.3.1.1	<i>para</i> -Fluorphenyltrimethylsilan	87
4.1.3.1.2	<i>meta</i> -Fluorphenyltrimethylsilan	88
4.1.3.2	<i>ortho</i> -Fluorphenyltrimethylsilan	89
4.1.4	Fluorphenyltrimethylstannane	90
4.1.4.1	<i>para</i> - und <i>meta</i> -Fluorphenyltrimethylstannan	90
4.1.4.1.1	<i>para</i> -Fluorphenyltrimethylstannan	91
4.1.4.1.2	<i>meta</i> -Fluorphenyltrimethylstannan	92
4.1.4.2	<i>ortho</i> -Fluorphenyltrimethylstannan	94
4.1.5	(Trifluormethyl)phenyltrimethylsilane und -stannane	95
4.1.5.1	<i>meta</i> -(Trifluormethyl)phenyltrimethylsilan	95
4.1.5.2	<i>ortho</i> -(Trifluormethyl)phenyltrimethylsilan	96
4.1.5.3	<i>meta</i> -(Trifluormethyl)phenyltrimethylstannan	97
4.1.5.4	<i>ortho</i> -(Trifluormethyl)phenyltrimethylstannan	99
4.1.6	Bis(fluorphenyl)quecksilberverbindungen	100
4.1.6.1	Bis(<i>meta</i> -fluorphenyl)quecksilber	100
4.1.6.2	Bis(<i>ortho</i> -fluorphenyl)quecksilber	101
4.1.7	Versuche zur Darstellung von Bis(fluorphenyl)cadmium-Verbindungen	103

4.2	Umsetzungen von BrF₃ mit Bis(fluorphenyl)quecksilberverbindungen	105
4.2.1	Die Reaktion von BrF ₃ mit Bis(<i>ortho</i> -fluorphenyl)quecksilber	105
4.2.2	Die Reaktion von BrF ₃ mit Bis(<i>meta</i> -fluorphenyl)quecksilber	106
4.2.3	Die Reaktion von BrF ₃ mit Bis(<i>para</i> -fluorphenyl)quecksilber	108
4.3	Umsetzungen von BrF₃ mit Fluorphenyltrimethylstannanen	109
4.3.1	Die Reaktion von BrF ₃ mit <i>ortho</i> -Fluorphenyltrimethylstannan	109
4.3.2	Die Reaktion von BrF ₃ mit <i>meta</i> -Fluorphenyltrimethylstannan	109
4.3.3	Die Reaktion von BrF ₃ mit <i>para</i> -Fluorphenyltrimethylstannan	111
4.4	Umsetzungen von BrF₃ mit Fluorphenyltrimethylsilanen	113
4.4.1	Die Reaktion von BrF ₃ mit <i>para</i> -Fluorphenyltrimethylsilan	113
4.4.2	Die Reaktion von BrF ₃ mit <i>meta</i> -Fluorphenyltrimethylsilan	114
4.4.3	Die Reaktion von BrF ₃ mit <i>ortho</i> -Fluorphenyltrimethylsilan	115
4.4.3.1	Thermische Zersetzung von 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂	117
4.4.3.2	Darstellungsvariante von 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂ in CH ₂ Cl ₂ in Anwesenheit von NaF	118
4.4.3.3	Darstellungsvariante von 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂ in CH ₂ Cl ₂ in Abwesenheit von NaF	119
4.4.3.4	Versuche zur Entfernung von HF aus verunreinigtem 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂	120
4.4.3.5	Die gezielte Reduktion von 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂	121
4.5	Reaktionen von Fluorphenylbromdifluoriden	123
4.5.1	Untersuchung der Reaktion von 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂ mit HF	123
4.5.1.1	Die Reaktion von gereinigtem 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂ mit HF	123
4.5.1.2	Die Reaktion eines 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂ -Rohproduktes mit HF	124
4.5.2	Die Reaktion von 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂ mit [NMe ₄]F	124
4.5.3	Die Reaktion von 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂ mit IF ₅	126
4.5.4	Die Reaktion von 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂ mit <i>o</i> -FC ₆ H ₄ SnMe ₃	126
4.6	Umsetzungen von BrF₃ mit (Trifluormethyl)phenyltrimethylstannanen und -silanen	129
4.6.1	Die Reaktion von BrF ₃ mit <i>meta</i> -(Trifluormethyl)phenyltrimethylstannan	129
4.6.2	Die Reaktion von BrF ₃ mit <i>meta</i> -(Trifluormethyl)phenyltrimethylsilan	130

4.6.3	Die Reaktion von BrF ₃ mit <i>ortho</i> -(Trifluormethyl)phenyltrimethylstannan	130
4.6.4	Die Reaktion von BrF ₃ mit <i>ortho</i> -(Trifluormethyl)phenyltrimethylsilan	132
4.7	Umsetzungen von BrF₃ mit Trimethylsilylcyanid	133
4.7.1	Die Reaktion von BrF ₃ mit Me ₃ SiCN in Anwesenheit von CH ₃ CN	133
4.7.1.1	Versuch zur Entfernung von MeCN aus NCBBrF ₂ · x MeCN	133
4.7.2	Die Reaktion von BrF ₃ mit Me ₃ SiCN in Abwesenheit von CH ₃ CN	135
4.7.3	Die gezielte Reduktion von NCBBrF ₂	135
4.8	Darstellung von Diarylbromonium-Salzen	137
4.8.1	{4-Fluor-2-(trimethylsilyl)phenyl}(<i>ortho</i> -fluorphenyl)bromonium-tetrafluoroborat	137
4.8.2	{4-Fluor-2-(trimethylsilyl)phenyl}(3,5-difluorphenyl)bromonium-tetrafluoroborat	138
4.8.3	{4-Fluor-2-(trimethylsilyl)phenyl}(3,4,5-trifluorphenyl)bromonium-tetrafluoroborat	141
4.8.4	{4-Fluor-3-(trimethylsilyl)phenyl}(3,5-difluorphenyl)bromonium-tetrafluoroborat	142
4.8.5	Versuch der Darstellung von Pentafluorphenyl(cyan)bromonium-tetrafluoroborat	143
4.8.6	Versuch der Zweitsubstitution bei <i>p</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂ mit (<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₂ Hg	144
5	Zusammenfassung	145
6	Literaturverzeichnis	149
7	Anhang	155
7.1	Abkürzungsverzeichnis	155
7.2	Abbildungsverzeichnis	158
7.3	Tabellenverzeichnis	158
7.4	NMR-spektroskopische Daten der Ausgangsverbindungen und Produkte	160
	Lebenslauf	166

1 Einleitung

Das Molekül Bromtrifluorid gehört zu den früh entdeckten Interhalogenverbindungen. 1891 gelang *Moissan* die Synthese aus den Elementen ^[1,2]. In vielen Publikationen wurde einerseits über die Optimierung der Synthese, andererseits über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Bromtrifluorid berichtet ^[3-18].

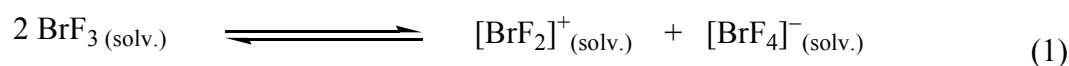
Bromtrifluorid ist bei Raumtemperatur eine farblose bis schwach gelbe Flüssigkeit. Intensive Färbung ist auf Verunreinigungen durch Brom und Brommonofluorid zurückzuführen. Im Gegensatz zur Auffassung von *Downs* und *Adams* ^[19] kann aber BrF₅ als farbgebende Komponente ausgeschlossen werden, da BrF₅ sowohl in gasförmiger als auch kondensierter Form farblos ist. BrF hingegen wird bei tiefen Temperaturen als hellroter Feststoff beschrieben ^[20].

Reines Bromtrifluorid weist einen Schmelzpunkt von 8,8 °C auf und siedet bei 125,75 °C ^[21] und hat somit einen ähnlichen Flüssigkeitsbereich wie Wasser.

BrF₃ besitzt eine ψ -trigonal-bipyramidale Struktur AB₃E₂ (E = freie Elektronenpaare) mit zwei Fluoratomen in axialer und einem Fluoratom in äquatorialer Position. In der Gasphase wurden Brom-Fluor-Abstände von 181,0 pm (Br-F_{ax}) und 172,1 pm (Br-F_{eq}) gefunden. Der F_{ax} – Br – F_{eq} Bindungswinkel zeigt mit 86,2 ° eine deutliche Verzerrung der T-förmigen Molekülstruktur ^[22,23].

Bromtrifluorid besitzt zwei unterschiedliche Br-F-Bindungen. Das äquatoriale Fluoratom ist über eine Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung an Brom gebunden, hingegen bilden die beiden axialen Fluoratome mit dem Bromzentrum eine Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindung. Die hypervalente Bindung ist also die schwächere Br-F-Bindung mit dem größeren Br-F-Abstand. Charakteristisch für die hypervalente F-Br-Bindung ist die schwache Kovalenz, kombiniert mit einem hohen polaren Bindungscharakter mit einer beachtlichen negativen Partialladung auf Fluor und einer hohen positiven auf Brom.

Die negative Partialladung der beiden Fluoratome ist verantwortlich für die Fluorbasizität von BrF₃, die hohe positive Ladung auf Brom für die Basenakzeptoreigenschaft. Als Konsequenz hieraus ergibt sich die Eigenschaft zur Eigenionisation von BrF₃ durch intermolekularen Fluoridtransfer (Fluoridotropie) (Gleichung 1).



Das gewinkelte $[\text{BrF}_2]^+$ -Kation repräsentiert die Solvosäure und das quadratisch gebaute Tetrafluorobromat(III)-Anion $[\text{BrF}_4]^-$ die konjugierte Solvobase. Die Eigenionisation legt einen Vergleich mit der Autoprotolyse von Wasser nahe, wobei die Leitfähigkeit von BrF_3 bei 25 °C mit einem Wert von $\kappa = 0,802 \text{ S/m}$ ^[24, 25] weitaus höher ist als die von reinem Wasser mit $\kappa = 4,0 \text{ }\mu\text{S/m}$ ^[20]. Bromtrifluorid gehört zu den wasserähnlichen Lösemitteln und kann für oxidationsunempfindliche Verbindungen genutzt werden.

Bromtrifluorid findet als Spezialchemikalie in der technischen Chemie Anwendung. Für die Herstellung von Inhalationsanästhetika wird Bromtrifluorid als Fluorierungsmittel verwendet. Durch die Steuerung der Reaktionsbedingungen lassen sich regioselektiv verschieden fluoriierte Ether darstellen, die in der Medizin Einsatz gefunden haben ^[26].

Isoflurane [®]	$\text{CHF}_2\text{OCHClCF}_3$
Desflurane [®]	$\text{CHF}_2\text{OCHF}_3$
Sevoflurane [®]	$\text{CH}_2\text{FOCH}(\text{CF}_3)_2$

Ebenfalls als Fluorierungsmittel wird BrF_3 verwendet, um gasförmige, perfluorierte Kohlenwasserstoffe wie C_6F_{14} herzustellen, die in neu entwickelten Methoden bei der Ultraschalldiagnostik eingesetzt werden. ^[27]

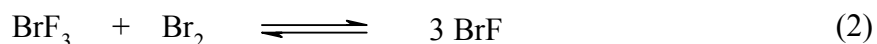
Bromtrifluorid wird auch in der Kernchemie verwendet. Natürliches Uranerz besteht nur zu 0,72 % aus dem Isotop ^{235}U . Damit Uran für Atomreaktoren verwendet werden kann, muss der Anteil dieses Isotops auf $> 4 \%$ erhöht werden (für militärische Anwendungen auf $> 90 \%$). Dies gelingt, indem Urantetrafluorid mit Bromtrifluorid zu Uranhexafluorid oxidiert werden. $^{235}\text{UF}_6$ und $^{238}\text{UF}_6$ werden anschließend aufgrund ihrer unterschiedlichen Isotopenmassen physikalisch durch Diffusion oder Zentrifugieren angereichert. Nach rund 10facher Wiederholung dieser Trennprozesse werden technisch verwendbare ^{235}U -Konzentrationen erreicht ^[28].

In der präparativen Chemie fand BrF_3 bisher relativ eingeschränkt Verwendung. Primär wurde es als Fluorierungs- oder Oxidationsmittel eingesetzt, seltener als Bromierungsmittel oder für die BrF-Addition.

Es konnten neuartige Trifluormethylether (RCH_2OCF_3) ^[19] sowie Bausteine (selektiv fluoriierte, trifluormethylierte und trifluormethylthiolierte aromatische Komponenten: ArCF_3 , ArSCF_3 etc.) für die Entwicklung neuer flüssigkristalliner Systeme erhalten werden ^[29]. Mit

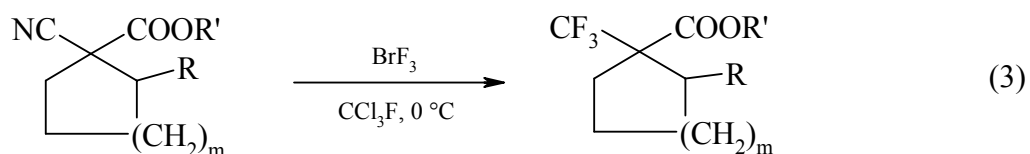
BrF_3 lassen sich Carbonylverbindungen in Difluormethylenverbindungen ^[30] und primäre Alkohole in Acylfluoride ^[31, 32] überführen.

Interessant ist die Verwendung von Bromtrifluorid zur Bromierung desaktivierter aromatischer Verbindungen. Ohne den Einsatz von Katalysatoren verlaufen diese Reaktionen schnell und mit hohen Ausbeuten ^[33]. Nach *Rozen* soll Brommonofluorid die aktive Spezies sein, das bei der äquivalenten Zugabe von Brom im Gleichgewicht mit Bromtrifluorid stehen soll ^[33, 34].

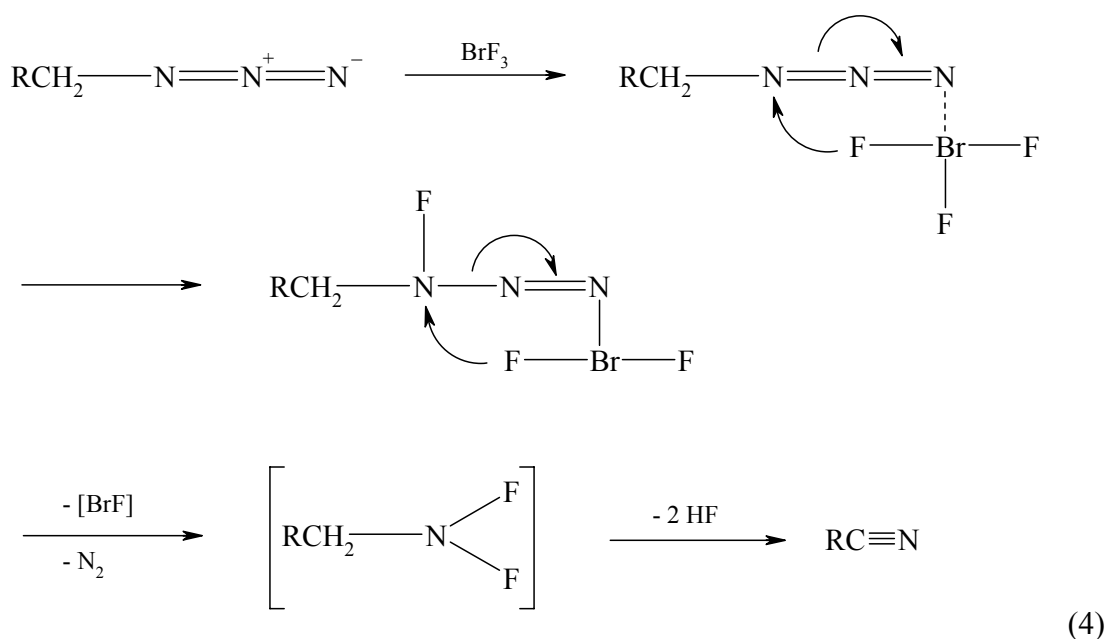


Die Arbeitsgruppe um *Rozen* beschreibt viele Anwendungen von Bromtrifluorid in der organischen Chemie, z.B. zur regioselektiven Oxidation bzw. Fluorierung ^[19, 30-33, 35-39].

Exemplarisch sei die regioselektive Umwandlung einer Nitrilgruppe in eine Trifluormethylgruppe angeführt.



Sasson konnte zeigen, dass Bromtrifluorid auch benutzt werden kann, um Alkylazide in die entsprechenden Nitrile umzuwandeln. Dabei wird BrF_3 primär als Fluorierungsmittel verwendet. Die übertragenen Fluoratome verbleiben jedoch nicht im Zielmolekül, sondern werden in Form von HF eliminiert ^[40].



Von potenzieller Bedeutung für die Anwendung ist der Einsatz von BrF_3 bei der Synthese von Perfluoralkylverbindungen. Die Eigenschaft dieser Gruppen, lipophil und hydrophob zu sein, in biologisch aktive Moleküle einzubringen, eröffnet ein interessantes Anwendungsfeld. Selektiv fluorierte aliphatische sowie trifluormethylierte und trifluormethylthiolierte aromatische Bausteine lassen sich für das Design pharmakologischer Stoffe einsetzen. Auch im technischen Bereich finden z.B. perfluorierte aliphatische Bausteine Verwendungen beispielsweise bei der anti-adhäsiven Ausrüstung von Oberflächen.

In der Literatur sind überwiegend Organobromverbindungen zu finden, in denen Brom die Oxidationsstufe $-I$ besitzt. Die Eigenschaften und Darstellungen dieser Verbindungen werden ausgiebig im Rahmen der Organischen Chemie behandelt. Hierauf soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden, ebenso auch nicht auf Perfluororganobrom($+I$)-Verbindungen.

Relativ wenige Brom(III)-Verbindungen sind aus der Literatur bekannt, so z.B. Bromtri(fluorosulfat), das als nukleophiler Überträger der Fluorsulfatgruppe auf geeignete organische Akzeptoren verwendet werden kann ^[41, 42]. Überraschend hoch ist die Stabilität von cyclischen Brom(III)-Verbindungen mit Alkoholatresten, wie in Form des Aryldialkoxybromans (Abb. 1), einer 10-Br-3-Spezies ^[43, 44].

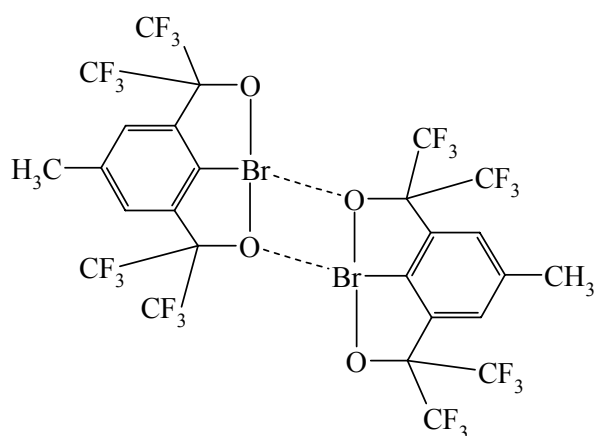


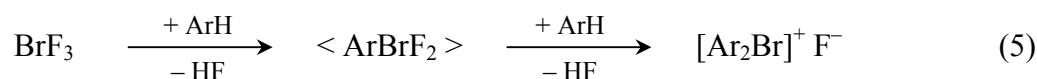
Abb. 1: Aryldialkoxybroman 10-Br-3

Dieses 10-Br-3-Molekül ist bei Raumtemperatur stabil und kann ohne Zersetzung sublimiert sowie über eine Al_2O_3 -Säule chromatographisch getrennt werden.

Organobrom(III)-Verbindungen können prinzipiell durch Substitution ausgehend von Bromtrifluorid oder formal auch durch Oxidation einer Organobrom(-I oder +I)-Verbindung erhalten werden. Auf letzterem Wege glaubten *Obaleye* und *Sams* 1981 Pentafluorphenylbromdifluorid erhalten zu haben ^[45]. *Frohn* und *Giesen* konnten mit der alternativen Synthese von $C_6F_5BrF_2$ nachweisen, dass es sich bei dem Produkt von *Obaleye* und *Sams* nicht um das beschriebene Brom(III)-Molekül gehandelt hatte ^[46, 47].

Organobromdifluoride werden entsprechend den IUPAC-Regeln für die organische Chemie auch Difluor(organo)- λ^3 -bromane genannt ^[48]. In dieser Arbeit werden die Organobrom(III)-Verbindungen entsprechend den IUPAC-Regeln für anorganische Chemie ^[49] z.B. als Organobromdifluoride bezeichnet, diese Verbindungsklasse als solche als Bromane.

Zwischen 1970 und 1980 formulierte *Nesmeyanov* in mehreren Publikationen die Bildung von Arylbromdifluoriden als nicht isolierbare Zwischenprodukte bei der Darstellung von Diarylbromonium-Salzen, ohne aber Arylbromdifluoride spektroskopisch nachweisen zu können. Diarylbromonium-Salze können als Disubstitutionsprodukt von BrF_3 aufgefasst werden ^[50-53].



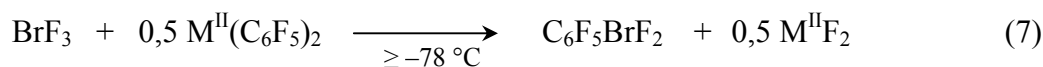
Ar = *p*-FC₆H₄

Die Isolierung und eindeutige Charakterisierung eines Organobromdifluorids gelang *Giesen* erstmals 1984 mit der erfolgreichen Darstellung von bei Raumtemperatur stabilem Pentafluorphenylbromdifluorid ^[54]. Er wandte dabei die Umsetzung von Bromtrifluorid mit dem entsprechenden Aryltrifluorsilan an. Später gelang ihm auf dem gleichen Wege auch die Synthese von *para*- und *meta*-(Trifluormethyl)phenylbromdifluorid. Die Existenz von *ortho*-(Trifluormethyl)phenylbromdifluorid konnte nicht zweifelsfrei bewiesen werden ^[47].



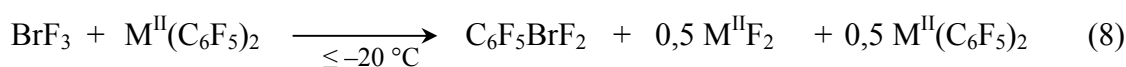
Ar = C₆F₅, *p*-CF₃C₆H₄, *m*-CF₃C₆H₄

Eine alternative Darstellung von Pentafluorphenylbromdifluorid verwendet schwach Lewis-acide Metallorganyle, wie z.B. $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.



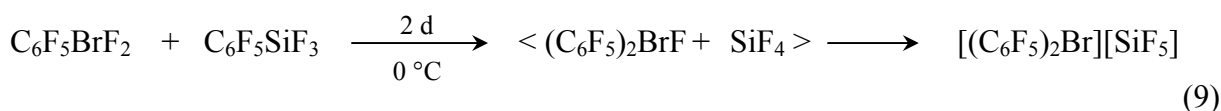
$\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn, Cd, Hg}$

Der äquivalente Einsatz von $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ erlaubte nicht die Bildung des Disubstitutionsproduktes^[55].



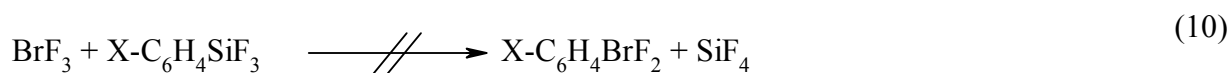
$\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn, Cd, Hg}$

Die Hauptunterschiede zwischen den Arylüberträgerreagenzien $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$ und $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ liegen in der Acidität der Molekülzentren und der Nukleophilie ihrer Arylgruppen. Bei der Umsetzung von sauberem $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_2$ mit Pentafluorphenyltrifluorsilan bildete sich bei 0°C nach 2 Tagen die entsprechende Bromoniumverbindung $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}][\text{SiF}_5]$. *Giesen* formulierte für den Reaktionsverlauf die intermediäre Bildung von Bis(pentafluorphenyl)bromfluorid, welches durch das Lewis-saure Coprodukt Tetrafluorsilan zum Endprodukt abreagierte.



Die Darstellung von Arylbromdifluoriden mit Aryltrifluorsilanen gelang nur im Falle von elektronenziehenden Arylgruppen wie C_6F_5 und *m*- bzw. *p*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$. Arylbromdifluoride mit wenig elektronenziehenden Arylgruppen ließen sich nicht aus Bromtrifluorid und den entsprechenden Aryltrifluorsilanen darstellen. Die Syntheseveruche mit den drei isomeren Fluorphenyltrifluorsilanen ergaben in geringem Maße nur Bromonium-Salze $[(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Br}][\text{SiF}_5]$, größtenteils wurde die FC_6H_4 -Gruppe jedoch fluoriert oder bromiert^[56]. Mit noch weniger elektronenziehenden Arylgruppen in *p*- $\text{X-C}_6\text{H}_4\text{SiF}_3$ ($\text{X} = \text{H, Me, OMe}$) wurde weder *p*- $\text{X-C}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ noch die entsprechende Bromonium-Verbindung erhalten^[56].

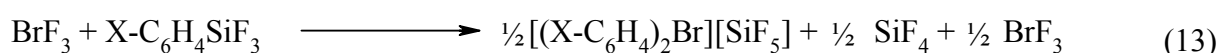
mit $X = \text{H}, p\text{-Me}, p\text{-MeO}$:



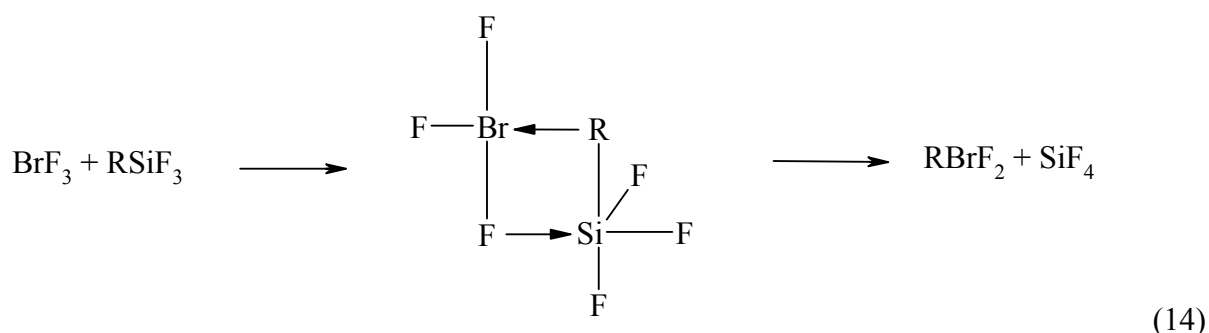
mit $X = p\text{-F}, m\text{-F}$:



aber:



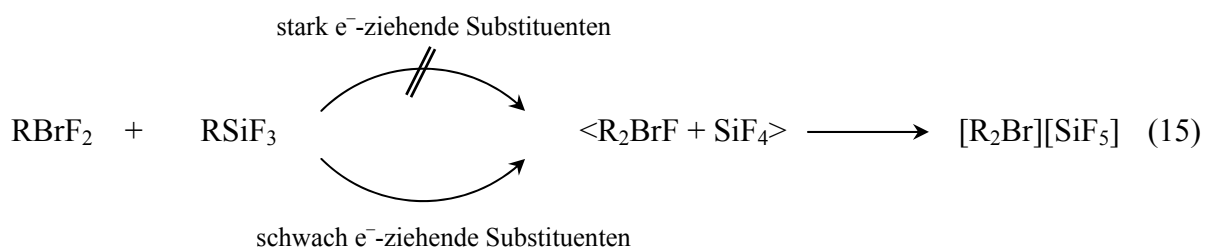
Die Stärke der eingesetzten Lewis-Säure, die Oxidationsbeständigkeit und die Nukleophilie der Arylgruppe sind ausschlaggebend für das Produktbild. Für den Reaktionsverlauf wird als erster Schritt die Annäherung der Lewis-Säure Aryltrifluorsilan an Bromtrifluorid angenommen. Hierbei kommt es zu einer Wechselwirkung, bei der eine der axialen Brom-Fluor-Bindungen polarisiert und geschwächt wird. In der Grenzformulierung resultieren beim Übergang eines Fluoridions zur Lewis-Säure ein Brom(III)-Elektrophil und ein Arylfluorosilikatanion. Die Ausbildung des Anions ist verbunden mit einer Steigerung der Nukleophilie des Arylrestes, der schließlich auf das elektrophile Brom(III)-Zentrum übertragen wird. Im Übergangszustand mit einer Fluorbrücke kann der Arylrest vom Siliziumatom zum Brom(III)-Zentrum wandern.



Die Bildung der beiden möglichen Produkte bei der Fluor-Aryl-Substitution (Gleichungen 6 und 9) werden wesentlich durch zwei Faktoren bestimmt: die Fluorid-Donor-Eigenschaft von ArBrF_2 bzw. Ar_2BrF und die Fluorid-Akzeptor-Eigenschaft von ArSiF_3 bzw. SiF_4 .

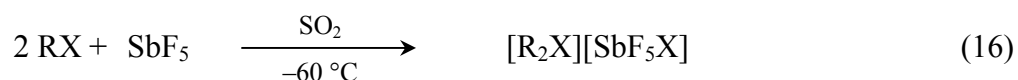
Arylgruppen mit (ausschließlich) elektronenziehenden Substituenten verleihen dem Monosubstitutionsprodukt ArBrF_2 eine geringe Fluoriddonorwirkung. Der zweite Substitutions-

schritt wird somit nicht mehr favorisiert, obwohl andererseits die mäßige Lewis-Acidität der Aryltrifluorsilane ArSiF_3 durch die elektronenziehenden Substituenten gesteigert wird. Weniger elektronenziehende Substituenten bewirken hingegen eine hohe Fluoriddonorwirkung von ArBrF_2 und erhöhen hiermit die Reaktionsgeschwindigkeit für den zweiten Substitutionsschritt.



Es lässt sich zusammenfassen, dass die Synthesen mit wenig elektronenziehenden Aryltrifluorsilanen bevorzugt zu Bromonium-Ionen führen, da diese Arylgruppe die Fluor-Donoreigenschaft von ArBrF_2 fördern, nicht aber die Lewis-Acidität von ArSiF_3 effizient genug absenken. Die Reaktionen mit Metallorganen $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) verlaufen aufgrund der schwächeren Acidität der Metallzentren unabhängig von der Stöchiometrie nur unter Monosubstitution von BrF_3 . Die primäre Aufgabe beider Reagenzien ist es als Lewis-Säuren eine der hypervalenten Brom-Fluor-Bindungen zu polarisieren und damit zu schwächen und die nukleophile Arylgruppe in die Nähe des elektrophilen Brom(III)-Zentrums zu bringen.

Olah beschrieb in zahlreichen Arbeiten weitere Darstellungsmöglichkeiten für Bromonium-Salze, die nicht auf einem Fluor-Arylaustausch an Bromtrifluorid basieren^[42, 57-73]. Viele der Verbindungen stellte er durch die Umsetzung von Halogenalkanen mit einer sehr starken Lewis-Säure bei tiefen Temperaturen dar und charakterisierte das formale Additionsprodukt des Carbokations an ein monovalentes Bromzentrum spektroskopisch in der Reaktionslösung.

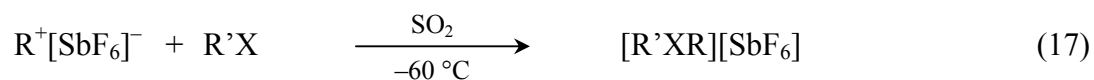


$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_5\text{H}_7$

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

Olah schloss aus seinen Beobachtungen, dass die Halogenalkane in diesem supersauren Milieu eine „Selbstalkylierung“ bzw. „Selbstkondensation“ unterliegen, die mit der säurekatalysierten Kondensation von Alkoholen zu Ethern formal gleichzusetzen ist^[66].

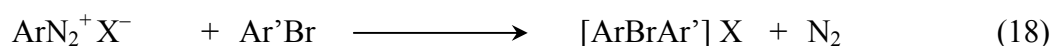
Unsymmetrische Bromonium-Ionen ließen sich durch die schrittweise Separation der Teilprozesse (Generieren des Carbokations und Addition an das Halogen nucleophil) erhalten.



R = CH₃, C₂H₅, *i*-C₅H₇

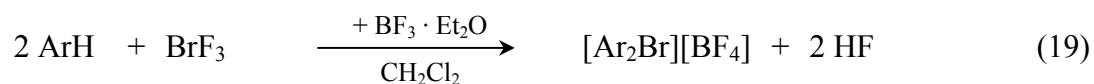
X = Cl, Br, I

Nesmeyanov hatte bereits 1957 über eine andere Methode unsymmetrische Bromonium-Salze dargestellt. Er setzte thermisch labile Aryldiazonium-Salze mit Bromaromaten um und erhielt in Ausbeuten von 7 – 12 % unsymmetrische Bromonium-Salze^[74]. Da Diazoniumkationen als Additionsprodukte von Carbokationen an N₂ betrachtet werden können, lässt sich die Reaktion von *Nesmeyanov* als Carbokationentransfer auf das nucleophile Bromatom in Bromaromaten beschreiben.

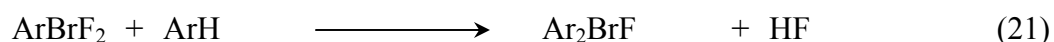


X = [BF₄]⁻, [PF₆]⁻

1980 gelang ihm ein weiterer Darstellungsweg mit der elektrophilen Substitution von Fluorbenzen mit Bromtrifluorid. Dabei nahm er an, dass Arylbromdifluorid mit weiterem Fluorbenzen zu Diarylbromfluorid reagierte. Mit Bortrifluorid als Fluoridionenakzeptor erhielt er das relativ stabile Diarylbromonium-Tetrafluoroborat^[75]. Mit dieser Methode erreichte er Ausbeuten von bis zu 50 %.



Ar = *p*-FC₆H₄

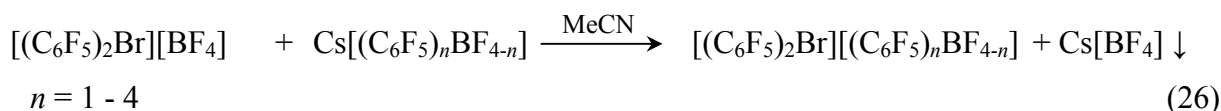
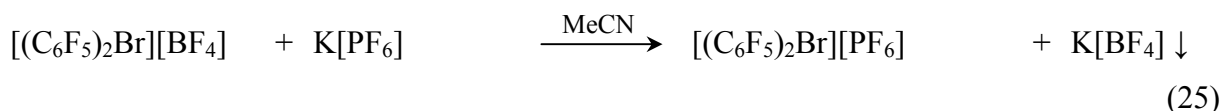
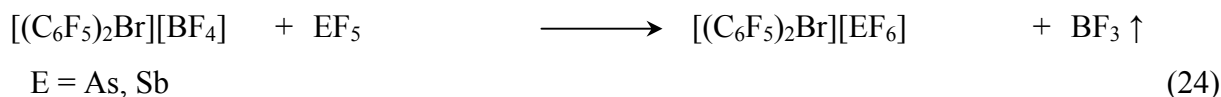


Nesmeyanov erhielt desweiteren symmetrische wie unsymmetrische Bromonium-Salze durch die Umsetzung von BrF_3 mit Diarylquecksilber^[76-78]. Diese Reaktion ähnelt im ersten Schritt der zuvor erwähnten Synthese von Arylbromdifluoriden mit Diarylcadmium. Die Zweitsubstitution war mit HgR_2 möglich, weil er wenig elektronenziehende Arylgruppen R verwendete.

Über eine weitere Methode zur Darstellung symmetrischer Bromonium-Salze berichteten *Frohn* und *Welting* 1996. Die Fluor-Aryl-Substitution gelang ihnen durch die Reaktion von BrF_3 mit Diarylborfluorid in 80 %iger Ausbeute^[55].



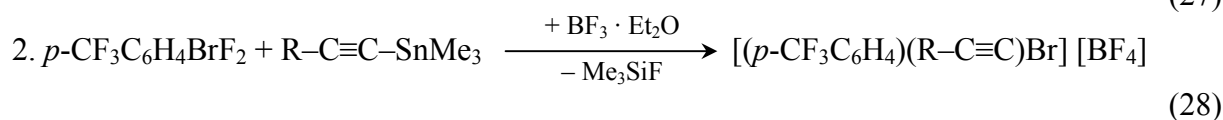
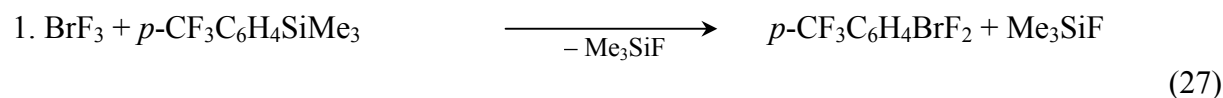
Durch anschließende Metathesereaktionen konnte darauf aufbauend eine Auswahl an Bromonium-Salzen gewonnen werden^[79].



Das Tetrafluoroborat-Anion gilt als schwach koordinierend. Dennoch zeigt es mit stark elektrophilen Kationen Kation-Anion-Wechselwirkungen^[80]. In der Kristallstruktur von $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}][\text{BF}_4]$ wurden Br-F-Kontakte gefunden, die mit 279 pm die Summe der van-der-Waals-Radien von Brom und Fluor (330 pm) deutlich unterschreiten.

Im Rahmen einer Kooperation der Arbeitsgruppen *Ochiai* und *Frohn* wurden jüngst unsymmetrische Bromonium-Ionen untersucht^[81, 82]. Grundlage für diese unsymmetrischen Bromonium-Salze bildete $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$, welches als raumtemperaturstabiles Arylbromdifluorid dargestellt und in guter Qualität isoliert werden kann^[83]. Die Methodik dieser Synthese wird in Kapitel 3 ausführlich diskutiert.

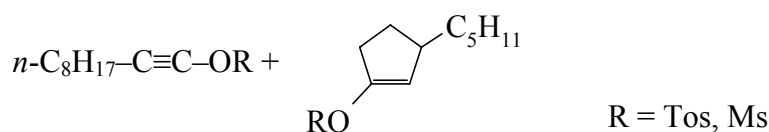
Ochiai setzte das durch Reaktion von BrF_3 mit $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ isolierte Arylbromdifluorid in einem zweiten Schritt in Gegenwart von Bortrifluorid-Etherat mit Alk-1-inylstannan um^[81]. Auf diese Weise gelang ihm die Synthese von unsymmetrischen Alk-1-inyl(aryl)-bromonium-Salzen.



R = *n*-Bu, *i*-Bu, *t*-Bu, *n*-C₈H₁₇,
i-C₅H₇, *cyclo*-C₆H₁₁, Me₃Si, C₆H₅

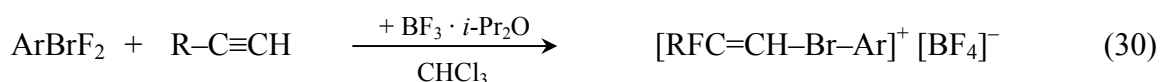
Ochiai konnte den 1:2-Komplex von *tert*-Butylethynyl[*para*-(trifluormethyl)phenyl]-bromoniumtetrafluoroborat mit 18-Krone-6 als Einkristall isolieren. Bemerkenswert in diesem Komplex ist die nicht-lineare Anordnung der *tert*-Butylethynyl-Gruppe am Brom(III)-Zentrum. Der Bindungswinkel Br-C≡C beträgt 167,3°. Die Dreifachbindung zeigt zusätzlich eine deutliche Aufweitung des C≡C-Abstandes (1,211 Å) im Vergleich zur durchschnittlichen Bindungslänge (1,181 Å). Im Festkörper wird – in Analogie zu den Ergebnissen von *Welting*^[55] – ein Kontakt zwischen dem Brom(III)-Zentrum und einem Fluoratom des Tetrafluoroborat-Anions gefunden.

Der Versuch, durch Metathesereaktionen Bromonium-Salze mit verschiedenen Anionen darzustellen, scheiterte jedoch. Die Umsetzungen der Alk-1-inyl(aryl)bromoniumtetrafluoroborate mit Tetrabutylammoniumtosylat und –mesylat ergaben nicht die gewünschten Brom(III)tosylate und –mesylate. Es wurde als Hauptprodukt das entsprechende Alk-1-inyltosylat isoliert. Das Nebenprodukt bestand aus dem zyklischen Alkenyltosylat.



Ochiai interpretierte das Produktbild mit einer Michael-Addition des Tosylat-Anions an das β -Kohlenstoffatom der 1-Alkynylgruppe. Nach reduktiver Eliminierung der Arylbrom(III)-Gruppe wird intermediär ein Alkylden-Carben bildete, das auf zwei verschiedenen Reaktionskanälen zu den oben genannten Produkten abreagiert.

In Anlehnung an Arbeiten von *Nesmeyanov* über die Reaktion von BrF_3 mit Arenen ^[75] ließ *Ochiai* $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ mit terminalen Alkynylen reagieren, um unsymmetrische Bromonium-Ionen darzustellen ^[82]. Im Gegensatz zu den Reaktionen mit Alkynyltrimethylstannanen ergaben Alk-1-ine in Gegenwart des Bortrifluorid-Di-*iso*-Propylether-Addukts β -Fluoralkenyl(aryl)bromonium-Salze.

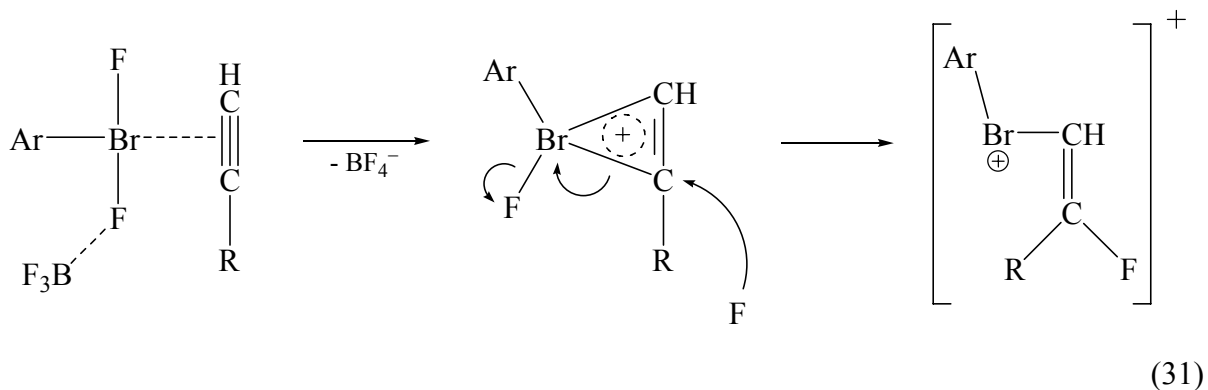


Ar = $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$

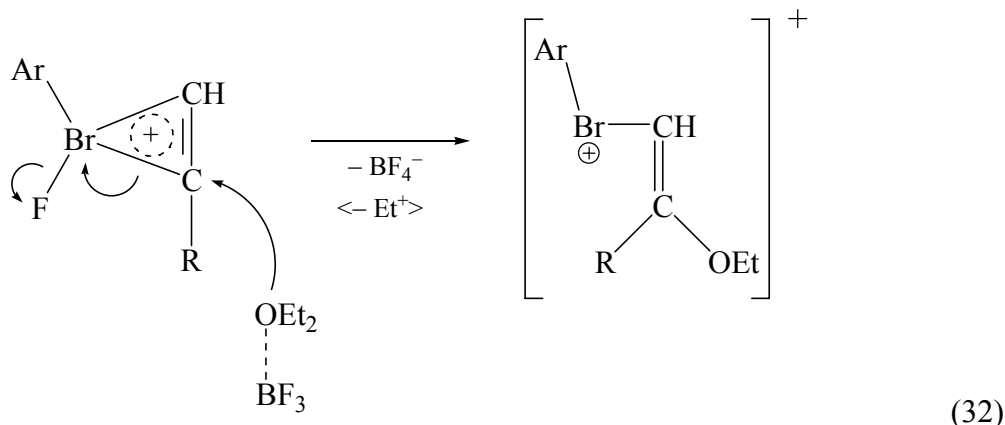
R = $n\text{-Bu}$, $i\text{-Bu}$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, $i\text{-C}_5\text{H}_7$, $\text{AcO}(\text{CH}_2)_9$,

$\text{Cl}(\text{CH}_2)_9$, $\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_8$, $\text{MeO}(\text{CH}_2)_9$

Die Addition der Alkine verläuft stereoselektiv nach Markovnikov und ergibt in der Regel mindestens 95 % des (*E*)-Isomers. BF_3 initiiert die Reaktion durch Polarisierung der hypervalenten BrF_2 -Bindung. *Ochiai* postuliert einen dreigliedrigen Übergangszustand nach der (elektrostatischen) Annäherung der Alk-1-ynylgruppe an das elektrophile Brom(III)-Zentrum. Die Addition eines Fluoridions an das β -Kohlenstoffatom der Doppelbindung wird gefolgt von der Fluoridabstraktion aus der Br-F-Bindung und der heterolytischen Öffnung der $\beta\text{-C-Br}$ -Bindung.

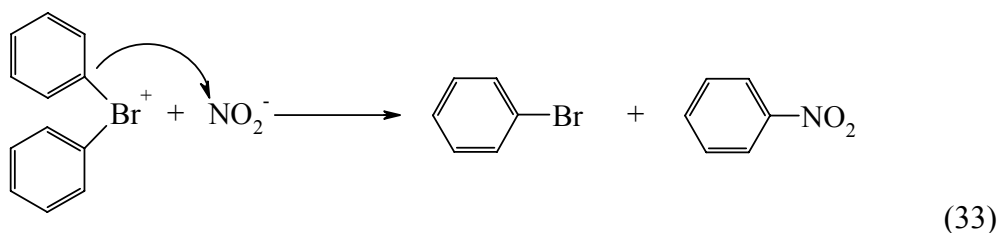


Wichtig für den Reaktionserfolg war, dass BF_3 als Addukt mit Di-*iso*-Propylether vorlag. Sterisch weniger anspruchsvolle Adduktbildner wie Diethylether greifen in die obige Reaktion ein und addieren anstelle des Fluorid-Anions an die C-C-Mehrfachbindung unter Bildung des Ethoxyalkenyl(aryl)bromonium-Ions.



Diarylbromonium-Salze sind von Interesse aufgrund ihrer Fähigkeit als elektrophile Arylüberträger zu fungieren. Den entsprechenden Iodonium-Verbindungen, bei denen eine solche Reaktionsweise in großem Umfang bekannt ist ^[84], sind sie aufgrund milderer Reaktionsbedingungen bei solchen Übertragungsreaktionen sowie einer geringen Neigung zu Nebenreaktionen überlegen ^[65, 75]. *Lubinowski* und *McEwen* nehmen an, dass Bromonium-Verbindungen in geringerem Maße die unbeständige trivalente Zwischenstufe R_3X , die in Radikale dissoziiert, ausbilden als die entsprechenden Iodonium-Verbindungen. Danach sollte man mit Bromonium-Ionen weniger radikalische Nebenreaktionen beobachten ^[85, 86].

Olah beschreibt die Arylübertragung von Bromonium-Ionen mit Nucleophilen am Beispiel des Nitrit-Anions im Sinne einer elektrophilen Arylübertragung als Angriff des Nucleophils auf das am stärksten aktivierte *ipso*-Kohlenstoffatom. Nach Spaltung der C-Br-Bindung bleibt ein Brombenzen-Molekül übrig („leaving group“). Einen Übergangszustand in Form einer trivalenten Brom(III)-Verbindung „ R_2BrNO_2 “ mit sukzessiven Folgereaktionen schließt *Olah* bei Bromoniumionen aufgrund mangelnder Stabilität dieses Moleküls aus ^[65]. Diese Sichtweise ist nicht vereinbar mit der Nucleophilie von C^1 bedingt durch benachbarte Br(III)-Zentrum.



2 Aufgabenstellung

1984 berichteten *Frohn* und *Giesen* zum ersten Mal über die gezielte Synthese von Arylbrom(III)-Verbindungen und isolierten Pentafluorphenyl- sowie die isomeren *para*- und *meta*-(Trifluormethyl)phenylbromdifluoride ^[46, 87].

Giesen hatte aufgezeigt, dass die erfolgreiche Darstellung sowohl von den elektronischen Eigenschaften der Arylgruppe im Überträgerreagenz als auch von dessen Lewis-Acidität abhängt. Stark Lewis-acide Arylüberträger favorisieren die Bildung von Bromonium-Ionen. Elektronenziehende Arylgruppen verstärken fördern die Bromoniumionenbildung, indem sie die Lewis-Acidität des Arylüberträgers erhöhen, auch wenn sie andererseits im primär gebildeten Arylbromdifluorid die Fluorid-Donorfähigkeit (und somit die Bromoniumionenbildung) verringern. Wenig elektronenziehende oder -donierende Arylgruppen fördern die Fluorid-Donorwirkung von ArBrF_2 und sind oxidationsempfindlich gegenüber Brom(III). Letzteres führt zu oxidativen Nebenreaktionen an der Arylgruppe.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Synthese von Arylbromdifluoriden mit Arylgruppen, die weniger elektronenziehend sind als die C_6F_5 - oder die $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ -Gruppe. Die Erarbeitung neuer Synthesewege konzentriert sich dabei hauptsächlich auf FC_6H_4 -Gruppen, da diese aufgrund ihrer induktiven und mesomeren Eigenschaften einen Grenzfall zwischen elektronenarmen und -reichen Aromaten darstellen.

Im Falle dieser Arylgruppen sollen verschiedene Arylüberträgerreagenzien auf ihre Fähigkeit hin untersucht werden, Arylgruppen ohne Bildung von Bromonium-Salzen auf BrF_3 zu übertragen. Hierbei wird das Augenmerk auf ausgewählte schwache bis mäßig acide Lewis-Säuren gelegt. Ausgehend von den dabei erzielten Ergebnissen soll untersucht werden, ob *m*- und *o*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ auch auf diesen Synthesewegen dargestellt werden können.

Die Organylübertragung bei BrF_3 beschränkte sich bisher nur auf aromatische Gruppen. Die Möglichkeit zur Übertragung einer nicht-aromatischen Gruppe auf BrF_3 soll anhand der Übertragung der Cyangruppe untersucht werden.

3 Diskussion der Ergebnisse

3.1 Einleitung

Das Molekül Bromtrifluorid besitzt eine ψ -trigonale bipyramidale Geometrie mit zwei freien Elektronenpaaren und einem Fluoratom in der äquatorialen Ebene sowie zwei hypervalent gebundenen Fluoratomen in den axialen Positionen. Bromtrifluorid bietet durch seine Geometrie und Elektronenverteilung mehrere mögliche Angriffspunkte für Reaktionen mit elektrophilen und nukleophilen Reagenzien.

Nukleophile Reaktionspartner können das elektronenarme Brom(III)-Zentrum angreifen, die freien Elektronenpaare und die negativ polarisierten Fluoratome eignen sich hingegen für elektrophile Angriffe. Bevorzugt für den Angriff elektrophiler Reagenzien sind die axialen Fluoratome der hypervalenten Drei-Zentren-Vier-Elektronenbindung.

Die hypervalent gebundenen axialen Fluoratome zeichnen sich im Vergleich zum äquatorialen Fluoratom durch eine schwächere (und damit längere) und zusätzlich polarere Bindung zum Bromzentrum aus. Diese Voraussetzungen erleichtern die Polarisierung und damit einhergehende Schwächung einer Br-F-Bindung dieser 3Z-4E-Bindung.

Ausgehend von dieser Bindungssituation lassen sich Reaktionsmöglichkeiten von Bromtrifluorid diskutieren. Ferner lassen sich darauf basierend mögliche Probleme bei Reaktionen prognostizieren.

Die Wahl des Lösemittels nimmt in Synthesen häufig Einfluss auf den Reaktionsweg und damit auch das Produktbild. Dabei können die Eigenschaften von Lösemitteln breit gefächert sein: aprotische und protische Lösemittel, polare und apolare, basische oder acide, koordinierende oder schwach koordinierende Lösemittel usw. Je nach Typ, der zum Einsatz kommt, kann die Reaktion in gewissen Grenzen gesteuert werden.

Bei Reaktionen von Bromtrifluorid ist die Auswahl an Lösemitteln sehr eingeschränkt. Lösemittel müssen bei der geplanten Reaktionstemperatur gegenüber Bromtrifluorid oxidationsstabil sein. BrF_3 besitzt eine berechnete adiabatische Elektronenaffinität von $EA = 3,77 \text{ eV}$ ^[22]. Die Erfahrung lehrt, dass kein organisches Lösemittel bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile BrF_3 -Lösungen ergibt. Es ist jedoch möglich, durch Temperatur-

absenkung die Kinetik der Reaktion von Bromtrifluorid mit dem Lösemittel zu beeinflussen und die Reaktion kurzfristig zu unterbinden. Die Verwendung von organischen Lösemitteln ist somit bedingt möglich (thermodynamisch metastabile Lösungen). So wird Dichlormethan erst bei Temperaturen oberhalb von ca. -20 °C von BrF_3 in einer heftigen Reaktion

angegriffen, Acetonitril wird ab ca. 0 °C oxidiert. Im Falle C-H-haltiger Lösemittel ist zu berücksichtigen, dass in Verbindung mit der Oxidation der C-H-Bindung das Coprodukt HF als Lewis-Säure die oxidative Wirkung von BrF_3 aktiviert (Bildung von „ BrF_2^{+} “; Fluoridionenaffinität $\text{FIA}_{\text{berechnet}}(\text{BrF}_2^+) = 11,87\text{ eV}^1$)

Protische Lösemittel einschließlich Wasser (exklusive HF) sind generell ausgeschlossen. Unpolare Lösemittel sind ungeeignet, um das polare Molekül BrF_3 , welches zur Assoziation neigt (Dimerisierung), zu lösen. Polare Lösemittel sind zudem am Ort ihrer negativen Partialladung in der Regel oxidationsempfindlich, sieht man von aHF ab. Somit ist die Liste potenzieller Lösemittel für BrF_3 sehr eingeschränkt. Dichlormethan und Acetonitril zeichnen sich aufgrund ihres hohen Ionisationspotenzials innerhalb der organischen Lösemittel aus und werden daher als Lösemittel für Reaktion mit BrF_3 favorisiert.

Wichtige Funktion des Lösemittels sind die homogene Verteilung der Reaktanten und der Abtransport von Reaktionswärme. Bromtrifluorid löst sich in nur wenigen Lösemitteln gut. Bislang wurde eine Umsetzung mit BrF_3 nur in folgenden Lösemitteln beschrieben, ohne dass es zur einer Reaktion von BrF_3 mit dem Lösemittel kam: SO_2ClF , SeF_4 , BrCl , BrCl_3 und IF_5 . Bei Temperaturen unterhalb von ca. -40 °C ist der Einsatz von CH_2Cl_2 , CCl_3F und $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ möglich, bei Temperaturen unterhalb von -80 °C auch von BF_3 ^[53, 93].

Lösemittel können durch ihre Lewis-Acidität oder -Basizität Einfluss auf BrF_3 ausüben. Wie zuvor beschrieben, zeichnet sich Bromtrifluorid durch seine Polarität aus. Das positiv polarisierte Brom(III)-Zentrum kann mit Lewis-Basen, die beiden hypervalenten Fluoratome mit Lewis-Säuren reagieren.

Tab. 1: Ionisationspotenziale IP typischer Lösemittel in eV ^[88-92]

	IP		IP
C_6H_6	9,25	Diethylether	9,53
C_6F_6	9,97	THF	9,54
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	8,50	Cyclohexan	9,88
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	8,82	<i>n</i> -Pentan	10,35
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$	10,00	CH_3CN	12,22
$\text{C}_6\text{F}_5\text{CF}_3$	10,40	CH_2Cl_2	11,35
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	9,19	CCl_4	11,47
$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	8,73	SO_2	12,34
Pyridin	9,23	CS_2	10,08

¹ aus der isodesmischen Reaktion von BrF_2^+ mit COF_3^- ; Methode: B3LYP, Basissatz: 6-31+G*

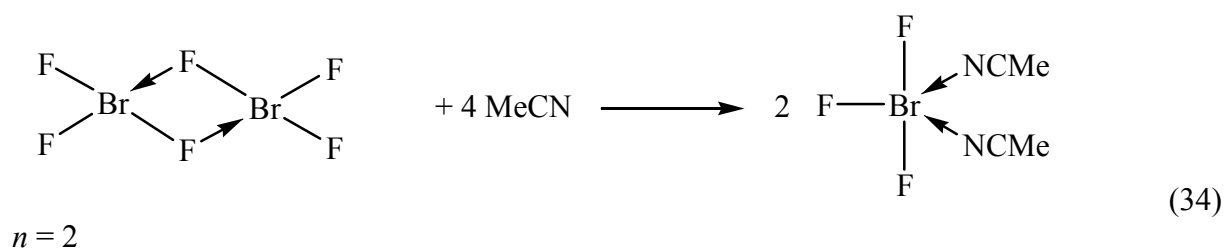
Lewis-Basen koordinieren an Brom(III) und übertragen als Donoren Elektronendichte auf das positive Zentrum, welches seinerseits konsekutiv Elektronendichte auf die Fluoratome überträgt. Letztlich führt die Anlagerung einer Lewis-Base zu einer Erhöhung der negativen Partiaalladung der Fluoratome^[94].

Lewis-Säuren könnten entweder an den freien Elektronenpaaren des Brom(III)-Zentrums oder an den Fluoratomen koordinieren. Für den ersten Fall gibt es aber bislang kein gesichertes Beispiel. Das äquatoriale Fluoratom ist stark an Br(III) gebunden und trägt eine geringe negative Partiaalladung und kann deshalb nicht erfolgreich mit Lewis-Säuren wechselwirken. Eines der axialen Fluoratome lässt sich durch Lewis-Säuren einfach polarisieren. Dies führt zu einem merklichen Ladungstransfer hin zur Lewis-Säure. In letzter Konsequenz steht die vollständige Abstraktion eines der hypervalent gebundenen Fluoratome unter Bildung des Difluorbromonium-Kations.

Die Polarisierung des BrF₂-Fragmentes führt zu einer Erhöhung der positiven Partiaalladung des Brom(III)-Zentrums und erhöht dessen Reaktivität gegenüber Nucleophilen. Bei vollständigem Fluoridtransfer resultiert ein [BrF₂]⁺-Kation, welches aber mit organischen Lösemitteln nicht kompatibel ist.

Unter Berücksichtigung dieser Aspekte lässt sich in der Reaktionslösung die Reaktivität von BrF₃ einstellen. Dabei wird die Reaktivität des Brom(III)-Zentrums durch eine Lewis-Säure erhöht, durch Zugabe einer Lewis-Base verringert.

Acetonitril kann beispielsweise als Lewis-Base der Reaktionslösung zugesetzt werden, um die positive Partiaalladung des Brom(III)-Zentrums zu verringern. Durch die Koordination wird zusätzlich erreicht, dass Bromtrifluorid monomer in Lösung geht. Bei Zugabe von Acetonitril in nicht-koordinierenden organischen Lösemitteln brechen die dativen Br-F-Bindungen auf und die freie Koordinationsstelle von BrF₃ wird durch MeCN besetzt. *Nesmeyanov* formulierte diesen stabilisierten^[95] Komplex als [BrF₃ · 2 MeCN]^[52], der z.B. in Dichlormethan besser löslich ist als (BrF₃)_n.



Im Falle von Reaktionen von BrF_3 mit Lewis-sauren Reagentien koordiniert die Lewis-Base Acetonitril zusätzlich an den Lewis-sauren Reaktanten. Hiermit wird deren Acidität herabgesetzt, was eine Verringerung von Wechselwirkungen zwischen Lewis-Säure und Bromtrifluorid zur Folge hat. Über diesen indirekten Weg sinkt auch die Reaktivität von BrF_3 .

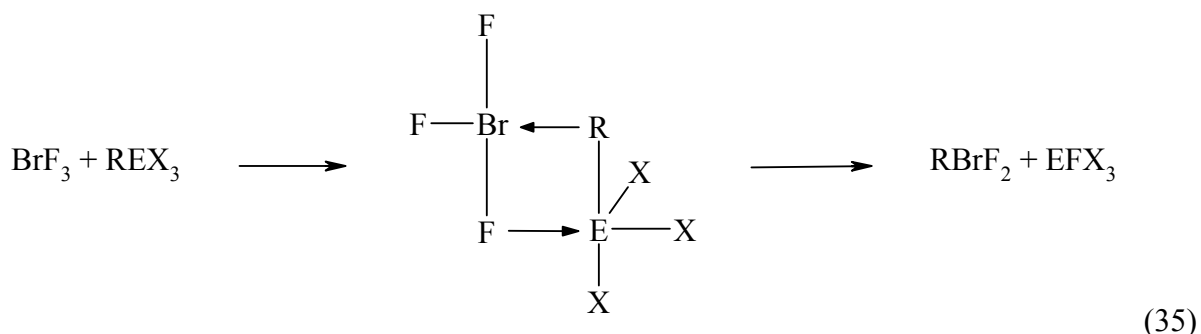
Bereits *Giesen* hatte bei der Synthese von $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_2$ aus BrF_3 und $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$ festgestellt, dass das Coprodukt SiF_4 Probleme für die Stabilität des Zielproduktes $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_2$ nach sich zieht, da Siliziumtetrafluorid saure genug ist, um mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_2$ wechselzuwirken und eine Br-F-Bindung zu polarisieren ^[87]. In der Grenzformulierung resultieren Bromonium-Ionen $[\text{R}(\text{F})\text{Br}]^+$. Ein positiver Aspekt von SiF_4 ist dessen hohe Flüchtigkeit, so dass ein Teil in nicht-basischer Reaktionslösung als Gas austreten kann.

Coprodukte, die als Feststoff aus dem Reaktionsgemisch ausfallen, sind ebenfalls vorteilhaft, da sie nur noch für langsame heterogene Reaktionen zur Verfügung stehen.

Durch das hohe Oxidationspotenzial von BrF_3 besteht die Gefahr des Angriffs auf das Lösemittel und die Möglichkeit der oxidativen Attacke auf die Reaktanten und die Produkte. Da das Oxidationsvermögen grundsätzlich im Sauren ansteigt, sollte also bei Synthesen und Reaktionen von RBrF_2 auf die Abwesenheit von überschüssigen Lewis-Säuren, insbesondere starker Fluorid-Akzeptoren, geachtet werden.

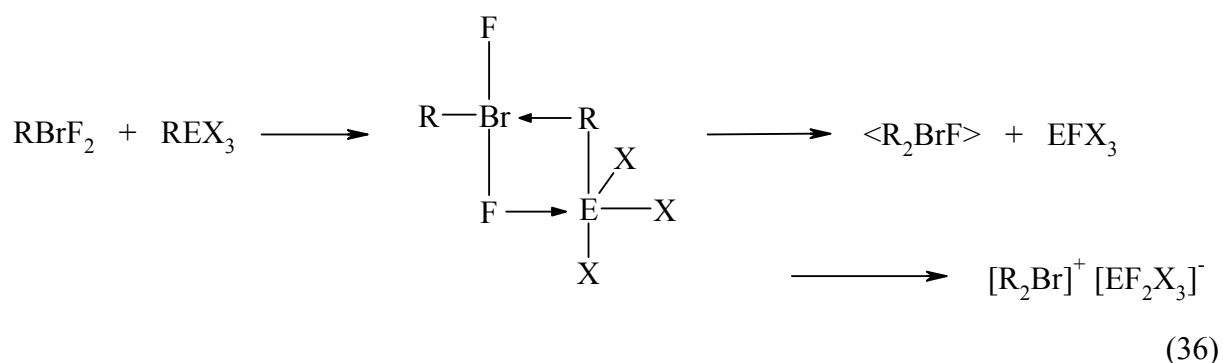
Es handelt sich bei der Synthese von RBrF_2 also um eine Gratwanderung, da einerseits der Organorest R mit einem sauren Überträgerreagenz eingeführt wird, andererseits die Wechselwirkung zwischen RBrF_2 und Lewis-Säure vermieden werden soll. Klassische R-Nukleophile wie RLi oder RMgHal scheiden wegen leichter Oxidierbarkeit des Restes R (hoher carbanionischer Charakter) aus.

Beim Reaktionsverlauf mit sauren R-Überträgerreagenzien wird davon ausgegangen, dass es in einem ersten Schritt zu einer Polarisierung einer der axialen Br-F-Bindung der hypervalenten Triade in BrF_3 durch die Elektrophilie kommt. Dadurch dass das Überträgerreagenz einen anionischen Charakter annimmt, erhöht sich die Nukleophilie der Arylgruppe, parallel dazu aber auch die Lewis-Acidität des Brom(III)-Zentrums in Bromtrifluorid. Im zweiten Schritt kommt es zur Ausbildung der Bindung zwischen der Arylgruppe und Brom(III) und zum Bindungsbruch zwischen Fluor und Brom(III).

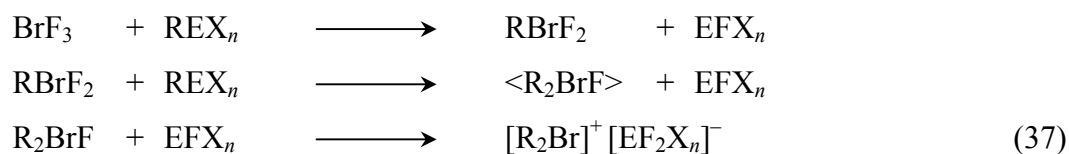


Arylbromdifluorid besitzt nach Restrukturierung des Moleküls wie BrF_3 eine hypervalente F-Br-F-Bindung, die durch Lewis-Säuren polarisiert werden kann. Die Fluoridonorwirkung von ArBrF_2 wird von der elektronenziehenden Wirkung (induktiv oder untergeordnet mesomer) der Arylgruppe bestimmt. Schwächer elektronenziehende Gruppen R erhöhen die Fluorid-Donorwirkung und verstärken den Trend für Folgereaktionen von RBrF_2 mit Lewis-Säuren.

Das Coprodukt EFX_3 stellt im Fall von $\text{E} = \text{Si}$ seinerseits eine Lewis-Säure dar. Somit kann es zwischen RBrF_2 und EFX_3 zu einem zweiten Fluor-Aryl-Austausch kommen. Diarylbromfluorid ist in Gegenwart der Lewis-Säuren REX_3 nicht inert und geht unter Verlust des letzten Fluoridions in ein Diarylbromonium-Kation über.



Dieser Reaktionspfad ist typisch für mittelstarke Lewis-Säuren wie Aryltrifluorsilane^[87] oder Arylborane^[55].



Als effektive und einfach darstellbare Organylgruppenüberträger in der Organoelement-Chemie sind Magnesium- oder Lithiumverbindungen sehr gut untersucht^[96]. Der große Polaritätsunterschied zwischen der organischen Gruppe und dem Metallatom bewirkt einen hohen anionischen Charakter von R und somit eine hohe Nukleophilie des organischen

Restes. Bei einer Reaktion mit Bromtrifluorid würde die Oxidation von $\langle R^- \rangle$ mit der Substitution durch R^- konkurrieren.

Die Verwendung weniger polarer Verbindung ist zwingend notwendig, um a) die Oxidation von R^- und b) die prinzipiell mögliche Disubstitution an BrF_3 zu verhindern. Geeignete saure Verbindungsklassen mit Element-C-Bindung finden sich beim Übergang von Metallen zu Halbmetallen.

Borane sind für die Monosubstitution Fluor gegen Arylgruppe bei BrF_3 nicht geeignet, da deren Acidität zu hoch ist und deshalb Bromonium-Ionen ergeben ^[55, 79]. Die 4. Hauptgruppe bietet mit den Plumbanen, Stannanen und Silanen interessante Verbindungsklassen, die relativ gut darzustellen sind, und es ermöglichen, die Stärke der Lewis-Acidität zu variieren.

Ebenfalls bieten sich die Organoverbindungen der 2. Nebengruppe an. Die zinkorganischen Verbindungen sind dabei als schwache Lewis-Säuren anzusehen. Die Acidität nimmt mit steigender Ordnungszahl der Elemente ab, so dass quecksilberorganische Verbindungen kaum Lewis-Acidität aufzeigen ^[97].

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Arylübertragung ausgewählter schwach saurer Verbindungen in Reaktionen mit Bromtrifluorid untersucht werden.

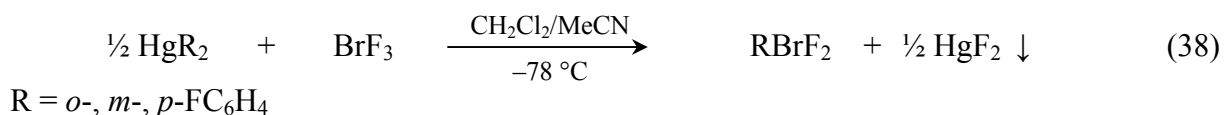
3.2 Die Reaktion von Bromtrifluorid mit Bis(fluorphenyl)quecksilberverbindungen

Aus Arbeiten von *Frohn* und *Welting* war bekannt, dass die Reaktion von Bromtrifluorid mit $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_2$ führt ^[55]. Quecksilberorganyle besitzen ein sehr schwach Lewis-saures Metallzentrum. Zudem stellt $\text{Hg}(\text{II})$ kein ausgeprägtes fluorophiles Zentrum dar. Nach *Pearson* ist es als weiche Säure einzuordnen ^[98, 99].

Die Arylgruppe in Bis(pentafluorphenyl)quecksilber hatte sich gegenüber Bromtrifluorid als oxidationsbeständig erwiesen. Die stark elektronenziehenden C_6F_5 -Gruppen bewirken in $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ eine höhere positive Partialladung am Quecksilberatom und erhöhen somit die Lewis-Acidität beispielsweise im Vergleich zu $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$.

Die Monofluorphenyl-Gruppe stellt im Vergleich zur C_6F_5 -Gruppe eine weniger elektronenziehende Gruppe dar. Die drei isomeren $\text{Hg}(\text{FC}_6\text{H}_4)_2$ -Verbindungen sind somit *a priori* weniger Lewis-acide als $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und auch weniger oxidationsstabil.

Jede der isomeren Bis(fluorphenyl)quecksilberverbindungen reagiert mit Bromtrifluorid in Dichlormethan/Acetonitril-Lösung zu den entsprechenden monosubstituierten Fluorphenylbromdifluoriden.



Da C^1 der FC_6H_4 -Gruppen elektronenreicher und nukleophiler als in der C_6F_5 -Gruppe ist, reicht die Lewis-Acidität dieser Quecksilberverbindungen aus, um die hypervalente Bindung in BrF_3 zu polarisieren und die Arylgruppe zu übertragen.

Das unsymmetrische Coprodukt $(\text{FC}_6\text{H}_4)\text{HgF}$ wird nicht in der Reaktionslösung intermediär beobachtet, sondern reagiert ein weiteres Mal als Arylüberträger, wahrscheinlich schneller als im 1. Schritt. Die treibende Kraft im zweiten Reaktionsschritt ist das Ausfallen von schwerlöslichem Quecksilberdifluorid.

Unsymmetrische Quecksilberverbindungen wurden in Lösung und als Feststoff zweifelsfrei und in großer Anzahl charakterisiert ^[100-104], d.h. deren Äquilibrierung (zu HgR_2 und HgHal_2) erfolgt nicht spontan. Organylquecksilberfluoride RHgF besitzen im Gegensatz zu den Chloriden einen sehr hohen ionischen Bindungsanteil $\text{Hg}-\text{Hal}$ und liegen praktisch in der Form $[\text{RHg}]^+\text{F}^-$ vor ^[105]. Die positive Ladung auf dem Hg-Atom steigert dessen Acidität.

Die Bildung der entsprechenden Bromonium-Salze wird bei Überschuss an Diarylquecksilberverbindung nicht beobachtet. Die Lewis-Acidität des Coprodukts $[\text{RHg}]\text{F}$ reicht aber nicht aus, um eines der beiden Fluoratome im Arylbromdifluorid genügend zu polarisieren. Noch schwächer ist das Fluorid-Abstraktionsvermögen bei HgF_2 ausgeprägt.

Das Anion $[\text{HgF}_3]^-$ ist bisher nur in wenigen Fällen in Kombination mit großen, nicht elektrophilen Kationen bekannt^[106-110], das Anion $[\text{HgF}_4]^{2-}$ wird nur in *ab initio*-Rechnungen beschrieben^[111-119]. Damit ist die Fluorid-donoreigenschaft von Trifluoromercurat(II) $[\text{HgF}_3]^-$ zu groß, um in Gegenwart eines elektrophilen Kations wie $[\text{R}_2\text{Br}]^+$ bestehen zu können. Das Fehlen eines stabilen Anions verringert also die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Salzen mit Bromonium-Ionen entsprechend folgender Reaktionsgleichung:



Somit bringen Diarylquecksilberverbindungen gute Voraussetzungen zur Einführung von nur einer Arylgruppe in Bromtrifluorid mit.

Bromtrifluorid wurde bei den Reaktionen mit HgAr_2 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Dichlormethan/Acetonitril-Gemisch gelöst. Der Zusatz von Natriumfluorid sollte eventuell gebildete Spuren an HF in Form von NaHF_2 binden. Zu dieser Suspension wurde unter intensivem Rühren die $-40\text{ }^\circ\text{C}$ kalte Suspension von Bis(fluorphenyl)quecksilber in Dichlormethan gegeben. Die Reaktion startete augenblicklich und festes HgF_2 fiel sofort aus.

Nach Abtrennung des Feststoffes lag das Produkt Arylbromdifluorid in Lösung vor und konnte durch Abdestillieren der Lösemittel bei $\leq -35\text{ }^\circ\text{C}$ als Zielprodukt, mit wenigen Nebenprodukten verunreinigt, gewonnen werden. Wegen der leichten Zersetzung in Lösung wurde auf Reinigungsschritte verzichtet.

Die drei isomeren *ortho*-, *meta*- und *para*-Fluorphenylbromdifluoride sind bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ farblose, pulverige Feststoffe, die sich bei Temperaturen oberhalb von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb kurzer Zeit zu einem braunen Öl zersetzen. Sie sind sehr gut in Dichlormethan und Acetonitril löslich, aber schlecht in PFB (das Lösungsverhalten wurde nur bei *m*- und *p*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ untersucht) und sind unlöslich in *n*-Pentan und Diethylether.

Die Messung der Schmelzpunkte erwies sich als sehr schwierig, da die Verbindungen nicht rein genug isoliert werden konnten. Selbst bei tiefen Temperaturen kam es teilweise zu

Zersetzungen. Inwieweit die Zersetzungen intrinsisch bedingt sind oder durch Faktoren wie eingeschlossene Lösemittelreste oder HF etc. initiiert werden, konnte nicht abgesichert werden.

Tab. 2: Ausbeuten und Reinheit von Arylbromdifluoriden im isolierten Endprodukt

	Ausbeute	Anteil RBrF ₂	Anteil RBr	Anteil RBrF ₄
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂	64,0 % ¹	89,0 %	5,6 %	-
<i>m</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂	n.b.	72,0 %	19,3 %	3,5 % ²
<i>p</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂	n.b.	88,3 %	9,3 %	-

¹ bezogen auf BrF₃ (ermittelt durch quant. ¹⁹F-NMR-Messung)

² aus BrF₅-Verunreinigung in BrF₃

Der Vorteil dieser Reaktion besteht in der kurzen Reaktionsdauer und der einfachen Aufarbeitung. Lange Aufbereitungsverfahren führen leicht zur Zersetzung der Produkte, u.a. durch die hydrolytische Bildung von Fluorwasserstoff. Da in protonenhaltigen Lösemitteln gearbeitet wird, kann die Bildung von HF durch oxidativen Angriff von BrF₃ oder ArBrF₂ auf C-H-Bindungen nicht ausgeschlossen werden. Grundsätzlich sind kurze Verweilzeiten in Lösung anzustreben. Um die negative Wirkung von HF auch während der Reaktion zu unterdrücken, ist Natriumfluorid während der Reaktion zugegen und wird zusammen mit dem ausgefallenen Coprodukt HgF₂ abgetrennt.

Die geringe Anzahl an Nebenprodukten bei dieser Reaktion ist hervorzuheben. Neben dem Produkt und dem Coprodukt lassen sich im ¹⁹F-NMR-Spektrum der reduzierte Bromaromat RBr und in Spuren fluorierte Aromaten detektieren. Die Bildung von *m*-Fluorphenylbromtetrafluorid stammt aus einer BrF₅-Verunreinigung in Bromtrifluorid. Auf die Reinigung der Produkte wurde verzichtet, da in Lösung wieder die Zersetzung des Produktes erfolgen kann.

Der Nachteil der Quecksilber-Organyle ist jedoch deren ökologische Bedenklichkeit. Diarylquecksilberverbindungen und Quecksilberdifluorid erfordern besondere Sorgfalt bei der Handhabung und Entsorgung.

Die Fluorphenylbromdifluorid-Moleküle enthalten drei Kerne, die für multi-NMR-spektroskopische Messungen genutzt werden können: ¹H, ¹³C und ¹⁹F. Die Diskussion der

NMR-spektroskopischen Ergebnisse soll mit den ^{19}F -NMR-Ergebnissen begonnen werden, da Fluorkerne als Sonden an zwei unterschiedlichen Fragmenten von $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ beteiligt sind: die C-F-Bindungen im Arylteil und die hypervalente F-Br-F-Bindung im Bromsubstituenten.

Dementsprechend bietet sich der Vergleich mit den Stammverbindungen $\text{FC}_6\text{H}_4\text{Br}$ und BrF_3 an. Die Fluorresonanz in den monovalenten Bromverbindungen $\text{FC}_6\text{H}_4\text{Br}$ wird in CDCl_3 -Lösung stetig von *o*-F nach *p*-F abgeschirmt: *o*-F (−106,7 ppm), *m*-F (−109,4 ppm) und *p*-F (−114,2 ppm). Diese Abschirmung lässt sich mit dem abnehmenden Einfluss des induktiven Effektes von Brom auf das jeweilige C-Atom und damit auf die C-F-Bindung erklären. Die Abschirmung des Fluoratoms folgt damit dem Abstand (Zahl der Bindungen) zum Bromatom. Komplizierter wird die Situation im Falle des BrF_3 -Moleküls. Aufgrund seiner T-Geometrie sollten zwei ^{19}F -Resonanzen gefunden werden: F_{eq} (relatives Integral 1) und F_{ax} (rel. Int. 2). Alle Literaturdaten berichten nur über eine Resonanz: −16,5 ppm (SO_2ClF , −20 °C) ^[120], −16,3 ppm (CCl_3F , 35 °C) ^[46]. Eigene Messungen in einem Dichlormethan/Acetonitril-Gemisch bei −40 °C kommen zu ähnlichen Ergebnissen: −14,7 ppm.

Damit unterscheidet sich BrF_3 im NMR-spektroskopischen Verhalten vom leichteren homologen Halogentrifluorid ClF_3 : $\delta(F_{\text{eq}}) = 7,7$ ppm, $\delta(F_{\text{ax}}) = 118,1$ ppm ^[121, 122]. Für das Homologe IF_3 sind keine ^{19}F -NMR-Daten bekannt ^[123]. Dessen extreme Disproportionierungstendenz als Tieftemperaturverbindung dürfte ein wichtiger Grund dafür sein. Von BrF_3 ist dessen fluoridotropes Verhalten bekannt, und damit seine Fähigkeit Fluorid zu donieren und zu akzeptieren. Dieses fluoridotrope Verhalten erklärt mit einem schnellen intermolekularen Fluor-Austausch relativ zur ^{19}F -NMR-Zeitskala das Vorliegen von nur einem Resonanzsignal.



Für BrF_3 wird erwartet, dass die äquatoriale Br-F-Resonanz entschirmt zur axialen erscheint, da Brom(III) das Fluoratom in der äquatorialen 2Z-2E-Bindung stärker polarisiert als in der axialen Bindung. Das Elektronendefizit, welches sich in der positiven Partiaalladung von Brom(III) ausdrückt, charakterisiert auch die dominierende Substituenteneigenschaft der BrF_2 -Gruppe in Bromanen. Induktiv zieht die BrF_2 -Gruppe Ladung aus dem Aryl- σ -Gerüst und polarisiert zusätzlich das Aryl- π -System. Letztere Wirkung führt zu einer π -Ladungsverschiebung hin zum *ipso*-C-Atom. Auf diese plausible Beschreibung der elektronischen Einflüsse des BrF_2 -Substituenten können Hypothesen zur Interpretation der NMR-Spektren von $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ -Molekülen aufbauen.

Tab. 3: ^{19}F -NMR-Daten der Fluorphenylbromdifluoride

	δ (BrF_2) [ppm]	δ (FC_6H_4) [ppm]
<i>o</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$	-57,4	-110,2
<i>m</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$	-65,0	-107,4
<i>p</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$	-61,7	-104,7

Bevor die ^{19}F -NMR-Ergebnisse der drei isomeren $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ -Moleküle (Tab. 3) diskutiert werden, soll der Gang der *m*-F-Resonanz von der monovalenten über die trivalente zur pentavalenten $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_n$ -Verbindung betrachtet werden (Tab. 4). In der *meta*-Position wird ausschließlich der induktive Effekt der BrF_n -Gruppe wirksam. Von $n = 0$ nach $n = 4$ wird das *m*-F-Signal kontinuierlich entschirmt, also parallel zur steigenden Oxidationszahl von Brom und seiner wachsenden positiven Partiaalladung. C^3 wurde also kontinuierlich über das σ -Gerüst elektronisch verarmt und stellt damit seinem Bindungspartner Fluor weniger Elektronendichte über die Bindung zur Verfügung. Ausgehend von diesem Startpunkt sollen jetzt die Ergebnisse für das *ortho*- und *para*-Fluoratom diskutiert werden. Auf die *para*-Position wirkt sich der induktive Einfluss der BrF_2 -Gruppe weniger aus als auf die *meta*-Position. Dennoch erfährt das *p*-F-Signal eine Entschirmung. Ein gleichartiger Trend wird auch bei den $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_4$ -Verbindungen gefunden. Die Entschirmung des *p*-F-Atoms lässt sich durch p-p- π -Rückbindung erklären. Da die π -Elektronendichte zu C^1 hin verschoben wurde, kann das π -Elektronendefizit auf C^4 durch Rückbindung verringert werden. Für *o*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ entfällt die Notwendigkeit der analogen Rückbindung (Anhäufung von π -Elektronendichte auf C^1). Die starke Abschirmung des *o*-F-Atoms relativ vom *m*-F-Atom sowohl in *o*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ als auch in *o*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_4$ legt nahe, dass der induktive Effekt hier durch den Einfluss der π -Ladungsdichte überkompensiert wird. Im Falle von *o*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ muss noch auf eine mögliche agostische Wechselwirkung des *o*-F-Atoms mit dem Brom(III)-Zentrum eingegangen werden. Da bei einer solchen intramolekularen Wechselwirkung Ladung vom *o*-F-Atom hin zum Brom(III)-Zentrum verschoben wird, sollte eine Entschirmung des *o*-F-Atoms resultieren. Im Falle von *o*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ mit der größeren Koordinationsbereitschaft von Halogen(III) könnte ein solcher Effekt (Vergleich *m*-/*o*-) vorliegen.

Tab. 4: Vergleich der ^{19}F -NMR-Verschiebungswerte von Fluorphenylhalogenfluoriden

	$\text{FC}_6\text{H}_4\text{Br}$	$\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$		$\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_4$ ^[94]	
	δ (FC_6H_4) [ppm]	δ (FC_6H_4) [ppm]	δ (BrF_2) [ppm]	δ (FC_6H_4) [ppm]	δ (BrF_4) [ppm]
<i>o</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{HalF}_n$	-106,7	-110,2	-57,4	-108,9	77,2
<i>m</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{HalF}_n$	-109,4	-107,4	-65,0	-104,1	73,0
<i>p</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{HalF}_n$	-114,2	-104,7	-61,7	-103,2	72,7
	$\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$	$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ ^[124]		$\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ ^[125, 126]	
	δ (FC_6H_4) [ppm]	δ (FC_6H_4) [ppm]	δ (IF_2) [ppm]	δ (FC_6H_4) [ppm]	δ (IF_4) [ppm]
<i>o</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{HalF}_n$	-94,5	-97,3	-162,4	-105,2	-20,0
<i>m</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{HalF}_n$	-111,5	-106,9	-172,7	-107,5	-24,2
<i>p</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{HalF}_n$	-115,3	-108,1	-172,3	-102,8	-23,6

Lösemittel: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-50\text{ }^\circ\text{C}$, bei RIF_4 : gesättigte THF-Lösung bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$

Nachfolgend soll auf die Frage eingegangen werden, welche systematischen Trends die BrF_2 -Gruppe in Arylbromanen zeigt. Die Fluoratome der BrF_2 -Gruppe von $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ -Molekülen erfahren die größte Abschirmung im Falle des *meta*-Isomeren. Die Entschirmung nimmt vom *meta*- über das *para*- hin zum *ortho*-Isomer zu. Stärker elektronenziehende Organylgruppen als die FC_6H_4 -Gruppen entschirmen die axialen Fluoratome der BrF_2 -Gruppe: $\delta(\text{F}_{\text{ax}})$ ist -48 ppm (C_6F_5) und -35 ppm (CN). Dieser Effekt wird plausibel, wenn man berücksichtigt, dass ein stark induktiv wirkender äquatorialer Organylrest die positive Partialladung auf Brom(III) erhöht, was bedeutet, dass die Bindung zu den axialen F-Atomen stärker polarisiert wird und damit die hypervalent gebundenen F-Atome entschirmt werden. Der induktive Einfluss des *o*-F-Atoms erklärt auf diese Weise die Entschirmung der BrF_2 -Gruppe in *o*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$. Die Entschirmung beim Übergang vom *m*- zum *p*-Isomer kann aber damit allein nicht erklärt werden.

Die ^1H -NMR-Verschiebungswerte aller drei isomeren $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ -Moleküle weisen eine hochfrequente Verschiebung im Vergleich zu ihren monovalenten Bromverbindungen $\text{FC}_6\text{H}_4\text{Br}$ (siehe Anhang) auf. Durch den stark elektronenziehenden Effekt der BrF_2 -Gruppe

verschieben sich die Resonanzsignale um ca. 0,3 bis 0,5 ppm zu höherer Frequenz. Die ^1H -NMR-Verschiebungswerte lassen sich mit Hilfe der Kopplungen zuordnen. Bei den Kopplungen wird durchgängig beobachtet, dass die heteronukleare Kopplungskonstante $^3J(\text{F},\text{H})$ nahezu den gleichen Wert besitzt wie die homonukleare Kopplung $^2J(\text{H},\text{H})$.

Tab. 5: ^1H -NMR-Daten der Fluorphenylbromdifluoride

	$\delta (\text{H}^2)$ [ppm]	$\delta (\text{H}^3)$ [ppm]	$\delta (\text{H}^4)$ [ppm]	$\delta (\text{H}^5)$ [ppm]	$\delta (\text{H}^6)$ [ppm]
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂	-	7,45	7,68	7,38	8,09
<i>m</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂	7,77	-	7,37	7,63	7,75
<i>p</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂ [*]	8,00	7,33	-	7,33	8,00

In Tab. 6 sind die ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte für die drei isomeren Fluorphenylbromdifluoride zusammengestellt. Die meisten Resonanzsignale liegen hochfrequent bezogen auf die entsprechenden Bromfluorbenzene (Tab. 8, S. 29). Abweichungen werden bevorzugt bei den C-Atomen C² und C⁶ gefunden. Deren Abschirmung kann mit der Polarisierung des Aryl- π -Systems hin zu C¹ in Beziehung gebracht werden. C¹ wird in FC₆H₄BrF₂ deutlich entschirmt gefunden als in FC₆H₄Br (ca. 20 ppm), was nicht mit der zuvor gewählten Argumentation (polarisiertes π -System) in Einklang zu bringen ist. Der Verschiebungswert für C¹ lässt sich am besten mit einer starken induktiv bedingten Verschiebung von Ladung in der C¹-Br^{III}-Bindung erklären.

Tab. 6: ^{13}C -NMR-Daten der Fluorphenylbromdifluoride

	$\delta (\text{C}^1)$ [ppm]	$\delta (\text{C}^2)$ [ppm]	$\delta (\text{C}^3)$ [ppm]	$\delta (\text{C}^4)$ [ppm]	$\delta (\text{C}^5)$ [ppm]	$\delta (\text{C}^6)$ [ppm]
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂	132,6	155,0	118,0	130,2	126,6	136,0
<i>m</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂	144,0	114,8	161,9	119,4	132,0	122,6
<i>p</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂ [*]	140,9	130,6	119,1	164,5	119,1	130,6

* NMR-Verschiebungswerte aus der Reaktion von BrF₃ mit *p*-FC₆H₄SiMe₃

Ein analoger Trend wie für C¹ in FC₆H₄BrF₂ wird bei den FC₆H₄BrF₄-Molekülen beobachtet. Vergleicht man jeweils die Isomeren FC₆H₄BrF_n gleicher Oxidationszahl (Tab. 8), so resultiert eine Abfolge der Abschirmung für C¹: *o*- > *p*- > *m*-. Diese Abfolge spricht für die Beteiligung der p-p- π -Rückbindung C-gebundener Fluoratome an diesem Effekt.

Die ¹³C-NMR-Verschiebungswerte für C¹ der *m*-FC₆H₄BrF_n-Moleküle stimmen mit denen der *m*-CF₃C₆H₄BrF_n-Moleküle überein. Dieser Befund lässt sich dadurch erklären, dass das *m*-ständige Fluoratom nicht an einer p-p- π -Bindung beteiligt ist und damit nur induktiv wirkt. Die induktive Wirkung der CF₃-Gruppe ist zwar etwas größer als die vom Fluoratom. Der geringfügige Unterschied wird nivelliert, da zwei Bindungen zwischen C¹ und dem Substituenten (F bzw. CF₃) liegen.

Tab. 7: Vergleich der *ipso*-C-NMR-Daten in *m*-XC₆H₄BrF_n (X = F, CF₃; n = 0, 2, 4) ^[94]

	δ (C ¹) [ppm]	
-BrF ₄	<i>m</i> -FC ₆ H ₄	182,7
	<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄	183,0
-BrF ₂	<i>m</i> -FC ₆ H ₄	144,0
	<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄	n.b.
-Br	<i>m</i> -FC ₆ H ₄	122,4
	<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄	122,8

Trends lassen sich auch für die C-Atome ausmachen, die an Fluor gebunden sind. So zeigt C² eine deutliche Abschirmung mit steigender Oxidationsstufe in *o*-FC₆H₄BrF_n, während der Effekt bei *m*-FC₆H₄BrF_n nur schwach ausgeprägt ist. Im Falle von *p*-FC₆H₄BrF_n kehrt sich der Trend um.

Tab. 8: Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_n$ ($n = 0, 2, 4$; RBrF_4 aus ^[94])

	$\delta (\text{C}^1)$ [ppm]	$\delta (\text{C}^2)$ [ppm]	$\delta (\text{C}^3)$ [ppm]	$\delta (\text{C}^4)$ [ppm]	$\delta (\text{C}^5)$ [ppm]	$\delta (\text{C}^6)$ [ppm]
<i>o</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_4$	167,9	152,0	120,4	136,5	126,0	124,7
<i>o</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$	132,6	155,0	118,0	130,2	126,6	136,0
<i>o</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{Br}$	108,7	158,8	116,1	128,7	125,6	133,3
<i>m</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_4$	182,7	110,6	161,7	121,8	131,5	117,3
<i>m</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$	144,0	114,8	161,9	119,4	132,0	122,6
<i>m</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{Br}$	122,4	118,8	162,5	113,7	130,5	127,0
<i>p</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_4$	178,4	124,6	117,8	164,6	117,8	124,6
<i>p</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$	140,9	130,6	119,1	164,5	119,1	130,6
<i>p</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{Br}$	116,3	132,6	116,8	161,5	116,8	132,6

Die Kopplungskonstanten des *ipso*-Kohlenstoffatoms zu den Fluoratomen der hypervalenten BrF_2 -Gruppe betragen in den isomeren Fluorphenylbromdifluoriden jeweils nur 10 – 11 Hz ^[127]. Mit zunehmendem Abstand zur BrF_2 -Gruppe nimmt die Größe der Kopplungskonstante stark ab, so dass die 3J -Kopplung zwischen C^6 und BrF_2 nur noch 2 Hz beträgt.

3.3 Die Reaktion von Bromtrifluorid mit Fluorphenyltrimethylstannanen

Fluorphenyltrimethylstannane wurden noch nicht als Überträgerreagenzien für Bromtrifluorid verwendet.

Das Zentralatom in zinnorganischen Verbindungen besitzt eine höhere Elektronegativität und geringere Größe verglichen mit dem Zentralatom in Quecksilberorganyle. Wichtiger ist jedoch die ausgeprägtere Lewis-Acidität von zinnorganischen Verbindungen im Vergleich mit den analogen quecksilberorganischen Verbindungen. Vorteilhaft ist im Falle von ArSnMe_3 -Verbindungen deren permanentes Dipolmoment, das den Angriff von harten Lewis-Basen an das Zinn-Zentrum dirigiert.

Bei der Wechselwirkung bzw. Addition harter Basen entstehen trigonalbipyramidale Zwischenprodukte mit den drei Methylgruppen in äquatorialen Positionen (2Z-2E-Bindungen) und der Arylgruppe und der harten Base in den beiden axialen Positionen (3Z-4E-Bindung). Infolge der Wechselwirkung wird die Aryl-Sn-Bindungen geschwächt (länger und zusätzlich polarer) und nukleophiler. Die Lewis-Acidität der RSnMe_3 -Moleküle lässt sich erhöhen, indem Methylgruppen durch stärker induktiv wirkende Gruppen ersetzt werden.

Im Unterschied zu den Diarylquecksilber-Verbindungen können Zinnorganyle vom Typ RSnMe_3 nur eine Organylgruppe übertragen, nämlich die Arylgruppe, aber prinzipiell bis zu drei Fluorid-Ionen binden (Me_3SnF , $[\text{Me}_3\text{SnF}_2]^-$, $[\text{Me}_3\text{SnF}_3]^{2-}$). Die Triebkraft der Reaktion mit Aryltrimethylstannanen liegt – analog zu den Quecksilberverbindungen – in der Ausbildung der energetisch bevorzugten Zinn-Fluor-Bindung sowie dem Ausfallen des Coproduktes Trimethylzinnfluorid.

Die Reaktion von Bromtrifluorid mit den Arylüberträgerreagenzien *ortho*-, *meta*- und *para*-Fluorphenyltrimethylstannan verlief positiv.



Tab. 9 zeigt die Zusammensetzung der isolierten Feststoffe. Hier konnten, wie bei der Darstellung mit Diarylquecksilberverbindungen, Arylbromdifluoride isoliert werden. Die Bromane zeigten hier jedoch einen höheren Grad an Verunreinigungen, die nicht abgetrennt werden konnten.

Tab. 9: Zusammensetzung der Rohprodukte aus den Umsetzungen von BrF₃ mit RSnMe₃

	Anteil RBrF ₂	Anteil RSnMe ₃	Anteil RBr	Anteil anderer Nebenprodukte
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂ *	78,0 %	6,4 %	14,4 %	1,0 %
<i>m</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂	87,9 %	9,6 %	-	3,2 %
<i>p</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂	86,3 %	-	7,5 %	5,6 %

* Zusammensetzung in der Reaktionsmutterlauge

Bei der Umsetzung wurde Bromtrifluorid in einer kalten NaF/CH₂Cl₂/MeCN-Suspension gelöst und mit einer -80 °C kalten FC₆H₄SnMe₃-Lösung in CH₂Cl₂ versetzt. Die Reaktion verlief spontan und das unlösliche Coprodukt Me₃SnF fiel als feiner, sich kaum absetzender Niederschlag an. Eine Abtrennung dieses Niederschlags gelang nicht, so dass die Lösemittel des gesamten Reaktionsansatzes im Vakuum abdestilliert werden mussten. Me₃SnF blieb dann nach Extraktion mit Dichlormethan bei tiefen Temperaturen zurück.

Die Arylgruppe in Fluorphenyltrimethylstannanen hatte sich in diesen Reaktionen als ausreichend oxidationsbeständig gegenüber BrF₃ erwiesen. Vielfach wurde jedoch bei der Zugabe der Aryltrimethylstannane zur BrF₃-Lösung eine intensive Orangefärbung beobachtet. Bei der Reaktion zu *m*-FC₆H₄BrF₂ trat sie bei jeder Umsetzung auf. Es liegt dabei nahe, dass die zinnorganische Verbindung zum Teil von Bromtrifluorid oxidiert wurde. Als farbgebende Komponenten im Reaktionsansatz kommt hierbei Br₂ in Betracht.

Gemessen an der Ausbeute von Me₃SnF, fand die Umsetzung von *para*-Fluorphenyltrimethylstannan zu *p*-FC₆H₄BrF₂ nahezu quantitativ statt. Bei der Reaktion von *m*-FC₆H₄SnMe₃ mit BrF₃ wurden hingegen nur 58 % Me₃SnF wiedergefunden.

Nach Rozen sollen Fluorierungen mit Bromtrifluorid auf dem primären radikalischen Zerfall von BrF₃ basieren, welcher in Folgereaktionen zu einer großen Anzahl von Produkten führt^[95]. Abb. 2 zeigt exemplarisch am Beispiel der Reaktion von BrF₃ mit *o*-FC₆H₄SnMe₃ die Vielzahl an Nebenprodukten, die bei nicht optimaler Umsetzung entstehen können. Eine Zuordnung dieser Vielzahl von Signalen im ¹⁹F-NMR-Spektrum war nicht möglich. Es kann auch nicht mit Sicherheit zwischen Neben-, Zerfalls- und Folgeprodukten unterschieden werden.

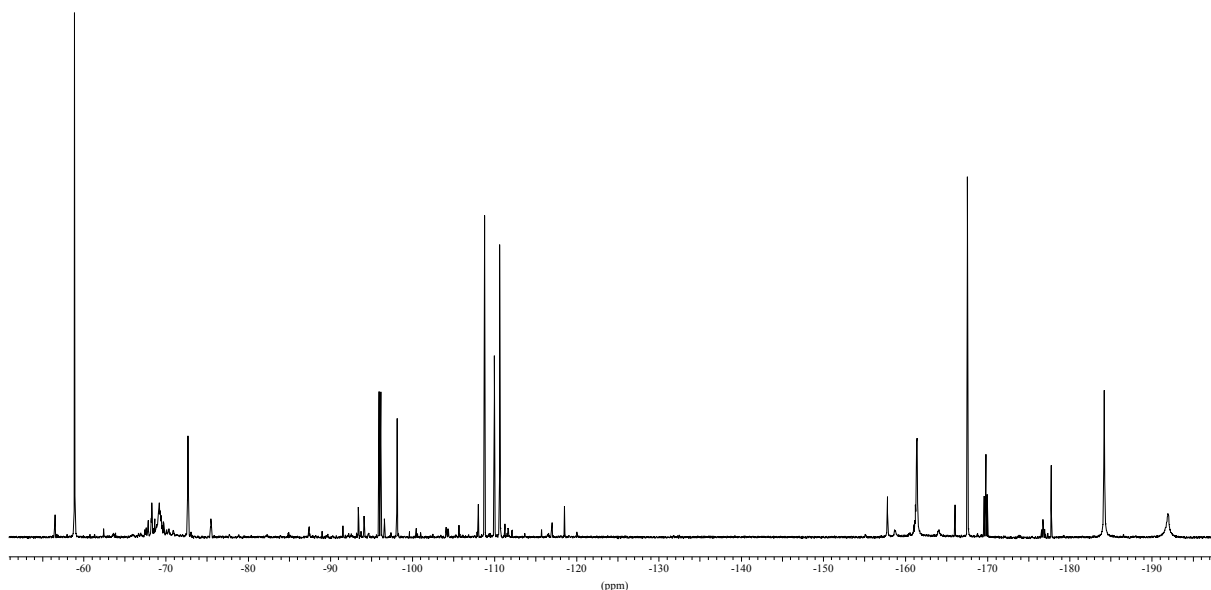


Abb. 2: Exemplarisches ^{19}F -NMR-Spektrum mit vielen Produkten (hier: Reaktion von BrF_3 mit $o\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$)

Die NMR-Verschiebungswerte der drei isomeren Fluorphenylbromdifluoride bestätigen die erfolgreiche Umsetzung von Fluorphenyltrimethylstannan mit Bromtrifluorid. Bei $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ wird beim Signal der bromgebundenen Fluoratome die Kopplung mit dem kohlenstoffgebundenen Fluoratom als Aufspaltung zu einem Dublett beobachtet.

Tab. 10: ^{19}F -NMR-Daten von Fluorphenylbromdifluoriden

	$\delta (\text{BrF}_2)$ [ppm]	$\delta (\text{FC}_6\text{H}_4)$ [ppm]
$o\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$	-58,0 (s)	-110,3
$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$	-65,0 (s)	-107,5
$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$	-62,3 (d) ${}^6J(\text{BrF}_2, \text{F}^4) = 5 \text{ Hz}$	-106,1

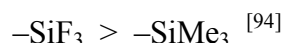
Auf die ^{19}F -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte wird nicht weiter eingegangen, da sie in Kapitel 3.2 diskutiert werden.

3.4 Die Reaktion von Bromtrifluorid mit Fluorphenyltrimethylsilanen

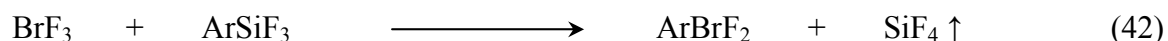
Innerhalb der 4. Hauptgruppe des Periodensystems stellen siliziumorganische Verbindungen eine weitere Gruppe von geeigneten Organylüberträgerreagenzien dar. Siliziumorganische Verbindungen zeichnen sich gegenüber den schwereren Zinn-Homologen durch einen kleineren Atomradius des Zentralatoms aus. Damit ist die Koordinationsaufweitung schwerer. Zusätzlich besitzt die Silizium-Kohlenstoff-Bindung einen stärkeren kovalenten Charakter und ist weniger polar als die Sn-C-Bindung. Folglich ist die Lewis-Acidität der Aryltrimethylsilane geringer als die der vergleichbaren Aryltrimethylstannane.

Bei der Reaktion von Bromtrifluorid mit Silanen ist die Triebkraft der Umsetzung die Ausbildung der starken Silizium-Fluor-Bindung, die mit $552,7 \pm 2,1$ kJ/mol die stärkste Element-Element-Einfachbindung ist ^[128].

Die Lewis-Acidität von Silanen lässt sich durch die Wahl der Substituenten variieren. Bei gegebener Organylgruppe sinkt die Stärke der Lewis-Säure von RSiX_3 in folgender Reihenfolge:

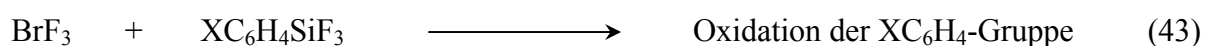


Giesen hatte bereits gezeigt, dass die Übertragung von elektronenziehenden Arylgruppen auf Bromtrifluorid mit Aryltrifluorsilan-Verbindungen gelingt ^[46, 87].



$\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5, p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4, m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$

Beim Übergang auf weniger elektronenziehende Arylgruppen schlägt dieser Syntheseweg fehl. Statt des Gruppentransfers wird ausschließlich die Oxidation der Arylgruppe von ArSiF_3 beobachtet. Die Grenzen der Arylübertragung mit ArSiF_3 werden nicht durch zu geringe Lewis-Acidität, sondern mangelnde Oxidationsbeständigkeit der Arylgruppe markiert. Die Oxidation der weniger elektronenziehenden Arylgruppe wird durch die Lewis-Acidität von ArSiF_3 gefördert (Polarisation einer Br^{III} -F-Bindung).



$\text{X} = \text{H}, p\text{-Me}, p\text{-MeO}$

Beim Einsatz von Fluorphenyltrifluorsilanen wird die Bildung von Bromonium-Verbindungen beobachtet, jedoch mit sehr geringen Ausbeuten. Die Lewis-Acidität von $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SiF}_3$ erlaubt in diesem Fall die Übertragung von zwei Arylgruppen, da die Fluorphenylgruppe im Zielmolekül RBrF_2 die Fluordonorwirkung der hypervalenten BrF_2 -Bindungstriade relativ zu BrF_3 erhöht. Nach Wechselwirkungen zwischen RBrF_2 und RSiF_3 kommt es schließlich zur Übertragung einer weiteren Arylgruppe auf RBrF_2 .



$X = p\text{-F}, m\text{-F}$

Giesen gelang es in der Reaktion von Bromtrifluorid mit Pentafluorphenyltrimethylsilan nur eine Aryl-Fluor-Substitution durchzuführen. Aryltrimethylsilane, welche schwächere Lewis-Säuren darstellen als Aryltrifluorsilane, erlauben noch die Polarisierung der hypervalenten Br-F-Bindung in BrF_3 , aber nicht effektiv genug in RBrF_2 . Selbst bei 1 : 2 Stöchiometrie wird keine Disubstitution beobachtet.



Ob die Arylgruppenübertragung auch mit RSiMe_3 , wobei R die weniger elektronenziehenden Fluorphenylgruppen darstellt, gelingt, ist Gegenstand der aktuellen Forschungsarbeit.

Es konnte gezeigt werden, dass *para*-Fluorphenyltrimethylsilan mit Bromtrifluorid zum monosubstituierten *para*-Fluorphenylbromdifluorid reagiert.



Die Umsetzung erfolgte analog der Reaktion mit *para*-Fluorphenyltrimethylstannan in Dichlormethan. Vorteilhafter ist das Arbeiten in 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (PFB). $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ besitzt bei -35 °C nur eine geringe Löslichkeit in PFB und fällt als kristalliner Feststoff aus der Reaktionslösung aus. Der Feststoff kann abgetrennt werden und mit PFB mehrfach gewaschen werden. Der gegenüber CH_2Cl_2 höhere Schmelzpunkt von PFB ($\theta = -37\text{ °C}$) erfordert bei der Tieftemperaurlösung von BrF_3 in MeCN/PFB-Lösung besondere Aufmerksamkeit.

Das Zielmolekül *para*-Fluorphenylbromdifluorid kann so mit einer Reinheit von 96,4 % isoliert werden. Neben verbliebenem PFB, das bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht vollständig abdestilliert wurde, findet man Fluorbenzen und das reduzierte Zielprodukt *para*-Bromfluorbenzen als Verunreinigungen.

Tab. 11: Produktzusammensetzung der Reaktion von BrF_3 mit $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ in PFB

	Anteil [mol%]
$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$	96,4 %
$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Br}$	1,8 %
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	1,2 %
PFB	0,4 %

Fluorbenzen dürfte aus der Protodesilylierung resultieren, wobei HF die wahrscheinliche Protonenquelle gewesen sein dürfte. Bromfluorbenzen kann aus der Darstellung von RSiMe_3 herrühren ($p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ war zu 3 % mit $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Br}$ verunreinigt) oder durch Reduktion gebildet worden sein (wobei RSiMe_3 oder das organische Lösemittel als Reduktionsmittel in Frage kommen könnten, oder die Reaktion verläuft über das Hydrolyseprodukt RBrO , welches RBr und O_2 liefert). Bei Umsetzungen von BrF_3 in Dichlormethan-Lösungen bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird zusätzlich die Bildung von CH_2ClF festgestellt.

Da keine Fluorierungsprodukte von ArSiMe_3 gefunden werden, haben sich die Fluorphenyltrimethylsilan-Verbindungen gegenüber Bromtrifluorid als oxidationsstabil erwiesen.

Der Umsatz der Reaktion von Aryltrimethylsilanen mit BrF_3 kann nicht anhand des Coproduktes Me_3SiF sicher bestimmt werden, da Me_3SiF eine leicht flüchtige Verbindung ist ($b_p = 16,4\text{ }^{\circ}\text{C}$), die bei Verwendung von Argon-Schutzgas ausgetragen werden kann.

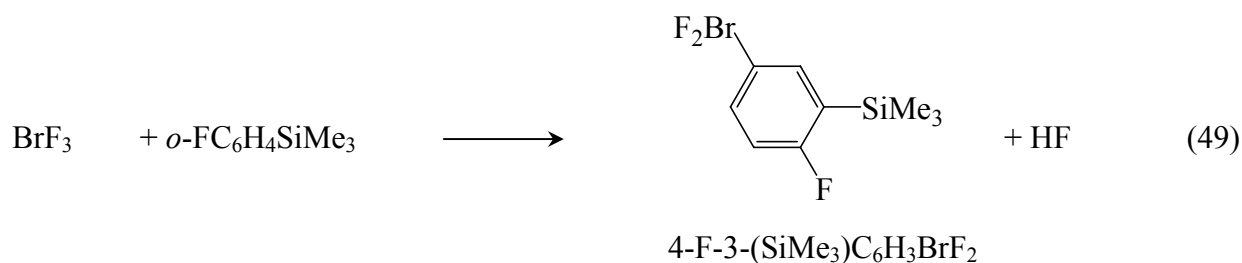
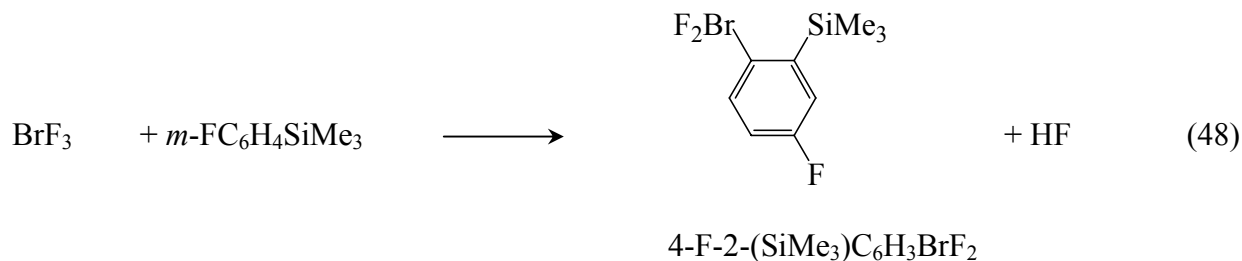
Das ^{19}F -NMR-Spektrum von $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ ist identisch mit dem Produkt aus der Umsetzung von *para*-Fluorphenyltrimethylstannan mit Bromtrifluorid. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf Seite 26 besprochen.

Tab. 12: NMR-Daten von *p*-FC₆H₄BrF₂

¹⁹ F-NMR	δ (BrF ₂) [ppm]		δ (FC ₆ H ₄) [ppm]			
	-62,4 ⁶ J(BrF ₂ ,F ⁴) = 4 Hz		-106,0			
¹ H-NMR	δ (H ²) [ppm]	δ (H ³) [ppm]	δ (H ⁴) [ppm]	δ (H ⁵) [ppm]	δ (H ⁶) [ppm]	
	8,00	7,33	-	7,33	8,00	
¹³ C-NMR	δ (C ¹) [ppm]	δ (C ²) [ppm]	δ (C ³) [ppm]	δ (C ⁴) [ppm]	δ (C ⁵) [ppm]	δ (C ⁶) [ppm]
	140,9	130,6	119,1	164,5	119,1	130,6

Die Reaktionen von *meta*- und *ortho*-Fluorphenyltrimethylsilan mit Bromtrifluorid ergeben nicht die entsprechenden Fluorphenylbromdifluoride.

Ausgehend vom Arylierungsreagenz FC₆H₄E handelte es sich bei den bisherigen Reaktionen um elektrophile Substitutionen mit dem Brom(III)-Elektrophil am *ipso*-C-Atom. Sowohl bei *m*-FC₆H₄SiMe₃ als auch *o*-FC₆H₄SiMe₃ beobachtet man abweichend eine elektrophile Substitution an der aktivierten C-H-Bindung in *para*-Stellung zum kohlenstoffgebundenen Fluoratom (Difluorbromodeprotonierung). Die Endprodukte sind die trisubstituierten Benzene 4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ bzw. 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂.



Die Reaktion von BrF₃ und *m*-FC₆H₄SiMe₃ in PFB ergibt nur eine Ausbeute von 26 %. Die restlichen Bestandteile der tieforangefarbenen Reaktionslösung sind zahlreiche Zersetzungs- und Nebenprodukte der Reaktion, die eine Aufarbeitung nicht möglich machten. Die hohe Reaktionstemperatur (−35 °C) dürfte für die unerwünschten Oxidations- und Zersetzungsreaktionen verantwortlich sein. Wird die Reaktion in CH₂Cl₂ bei −78 °C ausgeführt, lässt sich das Hauptproduktgemisch isolieren. Der Feststoff, der durch Umkristallisation aus der orange gefärbten Reaktionslösung und anschließendem Waschen des Rohproduktes mit *n*-Pentan gewonnen werden kann, enthält zu 41 mol% 4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂.

Tab. 13: Zusammensetzung des "Rohproduktes" der Reaktion von BrF_3 mit $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ in CH_2Cl_2

	Anteil [mol%]
4-F-2-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂	41,0 %
$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$	2,0 %
Me ₃ SiF	1,5 %
HF	38,6 %
$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Br}$	5,0 %
<i>sonstige fluorhaltige Verbindungen</i>	11,9 %

$\Sigma \text{FC}_6\text{H}_n\text{-Gruppen} = 48 \%$

Nach mehreren Reinigungsschritten (Waschen mit *n*-Pentan und Tieftemperaturkristallisation) resultiert das trisubstituierte Broman als leicht gelber Feststoff. Die weitere Reinigung gestaltet sich schwierig, da sich dieser Feststoff bei zahlreichen Versuchen spontan (und auch während der Kurzzeitlagerung bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$) zu einem dunkelbraunen Öl zersetzte.

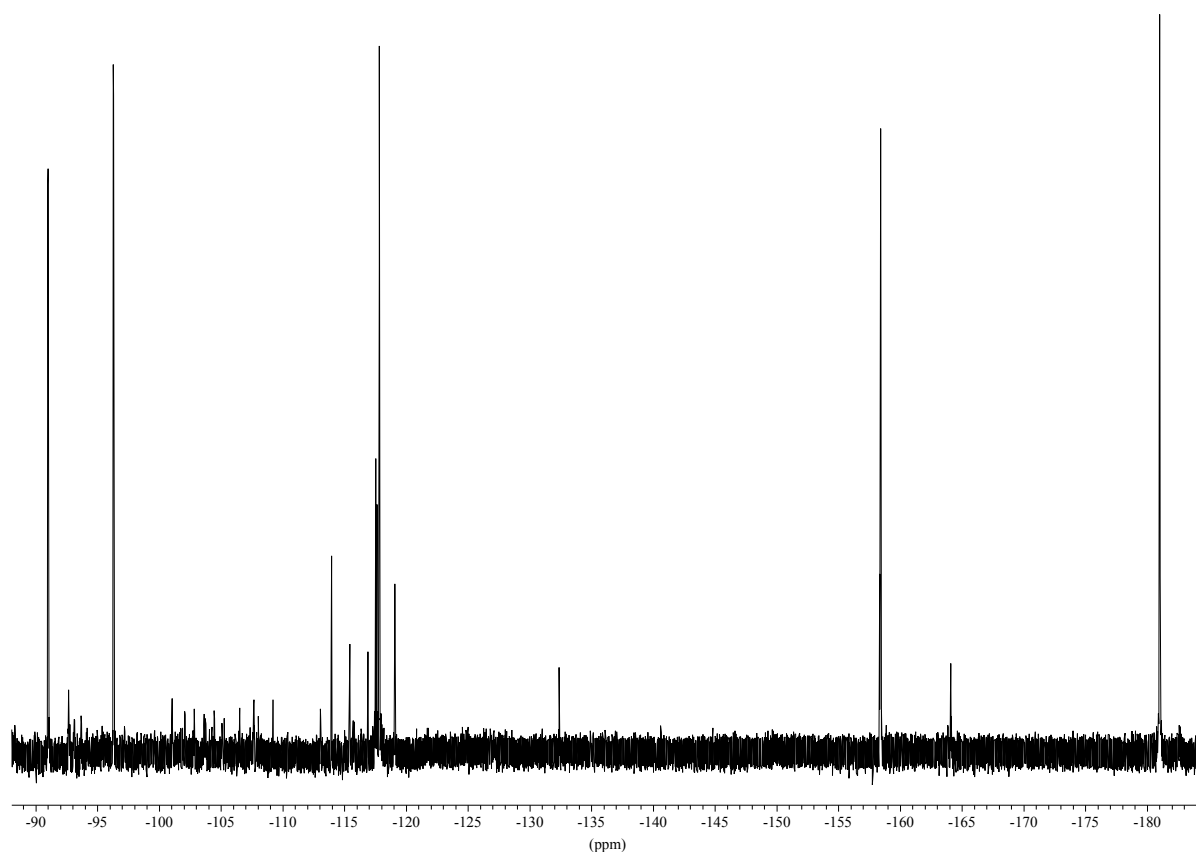
Tab. 14 zeigt die Zusammensetzung einer Lösung der Zersetzungsprodukte von 4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ in Dichlormethan. HF stellt mit 35,8 mol% den größten Anteil der fluorhaltigen Verbindungen. Mit nahezu gleichen Anteilen werden Trimethylfluorsilan sowie zwei Brom(-I)-Verbindungen gefunden. 4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃Br geht aus 4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ hervor, nachdem dieses als Fluorierungsmittel fungiert hatte und das Brom(III)-Zentrum hierbei reduziert worden war. Die Cyclohexadien-Verbindung 4,4,5,5-F₄-2-(SiMe₃)C₆H₂Br ist eine der Oxidationsprodukte.

Tab. 14: Zusammensetzung der Zersetzungsprodukte von 4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂

<i>Hauptkomponenten:</i>	δ und Multiplizität [ppm]	Kopplungskonstante J [Hz]	Anteil [mol%]
4,4,5,5-F ₄ -2-(SiMe ₃)C ₆ H ₂ Br	-91,0 (m) -96,3 (m)	- -	10,6 %
4-F-2-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ Br	-117,8 (td)	³ $J(\text{F},\text{H}^{4,6}) = 9 \text{ Hz}$ ⁵ $J(\text{F},\text{H}^2) = 5 \text{ Hz}$	15,0 %
<i>m</i> -FC ₆ H ₄ Br	-113,9 (m)	-	2,6 %
Me ₃ SiF	-158,0 (dez)	³ $J(\text{F},\text{H}) = 8 \text{ Hz}$	11,6 %
HF	-181,0 (s)	-	35,8 %
<i>Sonstige</i>			24,4 %

$\Sigma \text{FC}_6\text{H}_n\text{-Gruppen} = 28,2 \%$

Trimethylfluorsilan und *m*-FC₆H₄Br können durch Reaktion von HF mit 4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃Br entstehen. Die Vielzahl der sonstigen Bestandteile der Lösung werden durch Abb. 3 veranschaulicht.

Abb. 3: ¹⁹F-NMR-Spektrum der Zersetzungsprodukte von 4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ in CH₂Cl₂

Die thermische Instabilität in Lösung ist eine schlechte Voraussetzung für die Charakterisierung in länger dauernden Messungen (wie z.B. ^{13}C -NMR-Messungen). Bei Arylbromdifluoriden bietet sich die chemische Umsetzung der instabilen Verbindung in ein stabileres Bromonium-Salz (Derivatisierung) an, die für bessere Stabilität, geringere Oxidationswirkung und geringere Temperaturempfindlichkeit bekannt sind [50-53, 55, 65, 129, 130]. Aus unsymmetrischen Diarylbromonium-Verbindungen kann auf die ursprüngliche Konstitution des Bromans zurückgeschlossen werden.

Im Gegensatz zu dem Produkt der Umsetzung von $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ und BrF_3 lässt sich 4-F-3-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ leichter isolieren. Die unterschiedliche Stabilität der beiden Bromane aus den Reaktionen von o - und $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ mit BrF_3 kann plausibel gemacht werden, da die Trimethylsilyl-Gruppe aufgrund der induktiven Donorwirkung^[131] eine Erhöhung der Elektronendichte im σ -Gerüst des Aromaten bewirkt. Es ist bekannt, dass elektronenziehende Substituenten (wie Fluor) in *ortho*-Stellung zur BrF_2 -Gruppe diese stabilisieren. Zur BrF_2 -Gruppe *ortho*-ständige, elektronendonierende Substituenten, wie bei 4-F-2-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$, tragen zur Destabilisierung des Moleküls bei.

Die Umsetzung kann sowohl in Dichlormethan als auch in PFB durchgeführt werden. Die Verwendung von CH_2Cl_2 ermöglicht die tiefere Reaktionstemperatur von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und unterdrückt konkurrierende Nebenreaktionen wie Oxidationen. Die Aufarbeitung des Rohproduktes erfordert nach der Umsetzung in CH_2Cl_2 mehrmaliges Umkristallisieren und Waschen mit n -Pentan, um eine Reinheit von ca. 75 - 80 % zu erhalten.

Die Verwendung von PFB als Lösemittel ist mit einer höheren Reaktionstemperatur verbunden, die nur wenige Grad Celsius über dem Schmelzpunkt von PFB liegt ($\theta = -37\text{ }^\circ\text{C}$). Schon die Herstellung der Lösung von Bromtrifluorid in PFB in Gegenwart von Acetonitril ist auch aus diesem Grunde kritisch und kann zu heftigen Zersetzungsreaktionen führen.

Der Vorteil der Verwendung von PFB besteht in der mäßigen Löslichkeit von 4-F-3-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ (13,4 mg/mL bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$), so dass es als Produkt einige Minuten nach der Vereinigung der Reaktanten aus der PFB-Reaktionslösung auskristallisiert und einfach isoliert werden kann. Die Reinigung des farblosen Produktes (Gehalt: 98 %) erfolgt durch mehrfaches Waschen mit PFB bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$, wobei durch jeden Waschvorgang die Produktausbeute verringert wird. Es kann dennoch in guten Ausbeuten isoliert werden. 4-F-3-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ zeigt einen definierten Schmelzpunkt von $88\text{ }^\circ\text{C}$ und zersetzt sich erst ab $155\text{ }^\circ\text{C}$ (DSC).

bei elektronendonierenden organischen Gruppen. Die relative Geschwindigkeitsrate der Abspaltung der Trimethylsilylgruppe beträgt bei gleichen Bedingungen in $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ 21,1, in $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_3$ 1,0 und in $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ 0,75^[134]. Für die meisten Arylgruppen besitzt die *ipso*-Substitution jedoch die höhere Geschwindigkeit^[135]. Die Fluorphenyltrimethylsilane zeichnen sich also durch eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich der *ipso*-Substitution der Trimethylsilylgruppe aus. Die Bedeutung der Konkurrenzreaktionen wird hierdurch plausibel gemacht.

Die Trimethylsilylgruppe gilt als schwach aktivierend und dirigiert Zweitsubstitutionen nur schwach in die *ortho*- und *para*-Position. Die Substitution in *ortho*-Position erfolgt trotz der sterischen Benachteiligung dieser Position^[132]. Die Größe des *para*-/*meta*-Produktverhältnisses beträgt bei der Nitrierungsreaktion von Phenyltrimethylsilan ca. 60:1 (bei der Nitrierung von Toluol ist dieses Verhältnis 10:1)^[134]. Die *meta*-dirigierende Wirkung der Trimethylsilylgruppe ist also zu vernachlässigen.

Die Trimethylsilyl-Gruppe kann in Alkylsilanen und in Zwischenstufen der elektrophilen Addition an Arylsilanen positive (Partial-)Ladungen in β -Stellung stabilisieren^[131, 136].

Dieser β -Effekt wird durch vier Parameter beeinflusst^[135]:

1. induktiver Effekt
2. Feldeffekt
3. p-d- π -Rückbindung
4. Hyperkonjugation

Die Stabilisierung beträgt in der Gasphase beispielsweise bei $[\text{SiH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2]^+$ 38 kcal/mol, wobei 9 kcal/mol auf den induktiven Effekt und 29 kcal/mol auf die Hyperkonjugation entfallen^[137, 138]. In der kondensierten Phase erhöht sich der Anteil des induktiven Effektes in geringem Maße^[136]. Dieser Effekt kann im Fall des kationischen Zwischenproduktes bei einer elektrophilen Addition an Aryltrimethylsilanen diskutiert werden (siehe Abb. 4, Molekül **(II)**, S. 44).

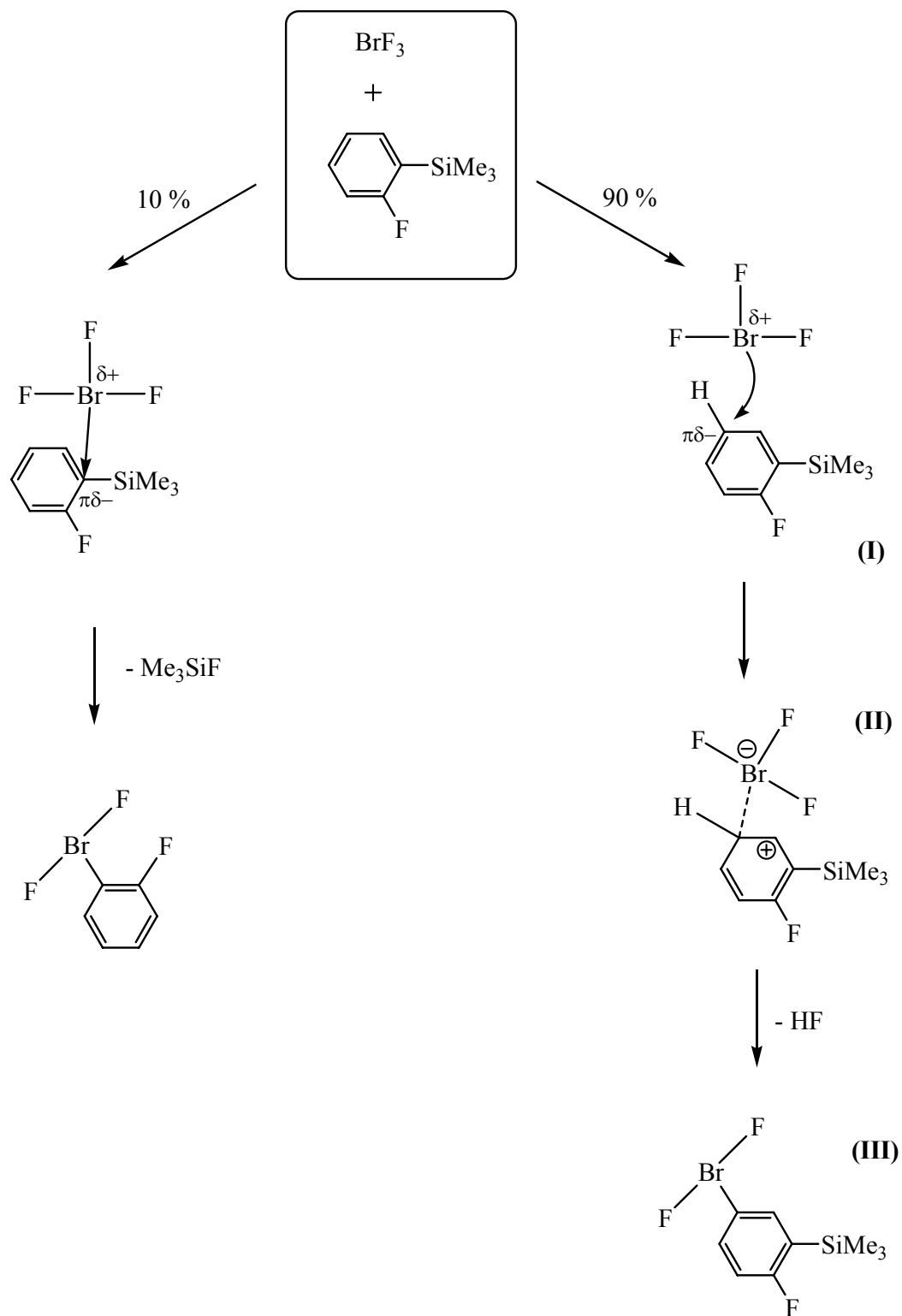
Werden die Methylgruppen von SiMe_3 durch elektronenziehende Gruppen ersetzt, so verringert sich die stabilisierende Wirkung der Silylgruppe^[131]. Bei Trimethylsilylgruppen, die *meta*-ständig zu einem stark *ortho*-/*para*-dirigierenden Substituenten stehen, ist die Stabilisierungswirkung des β -Effektes nicht groß genug, um die Substitutionsposition zu

beeinflussen ^[135]. In diesem Fall ist die dirigierende Wirkung des anderen Substituenten ausschlaggebend.

Bei der Reaktion von BrF₃ mit *o*-FC₆H₄SiMe₃ ergibt sich zu ca. 10 % das Produkt der erwarteten Difluorbromodesilylierung (Gleichung 46) und zu 90 % das der Difluorbromodeprotonierung.

In letzterem Fall startet die Reaktion analog zu einer elektrophilen aromatischen Substitution. Das elektrophile Brom(III)-Zentrum von BrF₃ koordiniert an das π -negativ geladene Kohlenstoffatom C⁵. Der resultierende σ -Komplex wird stabilisiert durch den β -Effekt der SiMe₃-Gruppe (Stabilisierung der zur SiMe₃-Gruppe β -ständigen positiven Partialladung auf C⁶) sowie durch die *para*-dirigierende Wirkung des Fluorsubstituenten (Stabilisierung einer positiven Partialladung auf C⁴ oder C⁶). Durch Protonenabspaltung wird letztlich das aromatische System wiederhergestellt (siehe Abb. 4).

Die *ipso*-Substitution der Trimethylsilylgruppe wird im Vergleich zur Trimethylstannylgruppe weniger begünstigt. Die ähnliche Atomgröße von Si (kleinere, weniger polarisierbare Koordinationssphäre im Vergleich zu SnMe₃) sowie π -Wechselwirkungen zwischen C und Si bedingen eine stärkere C-Si-Bindung und verringern die negative Partialladung auf C¹ im Vergleich zur SnMe₃-Gruppe ^[139]. Die Wechselwirkung von C¹ mit dem Lewis-sauren Zentrum in BrF₃ ist nur schwach ausgeprägt, was sich in dem geringen Anteil des *ipso*-Substitutionsproduktes widerspiegelt.

Abb. 4: Reaktionswege der Reaktion von BrF_3 mit $o\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$

Im Falle der Reaktion von BrF_3 mit *meta*-Fluorphenyltrimethylsilan unter vergleichbaren Bedingungen ergibt sich eine stärkere Bevorzugung der Difluorbromodeprotonierung. *Limouzin* fand in seinen Versuchen kein Indiz, dass bei der Nitrierung von $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ das *ipso*-Substitutionsprodukt gebildet worden war^[132]. Bei der Reaktion von $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ mit BrF_3 konnte hingegen ein geringer Anteil von $1/20$ an $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ detektiert werden.

Die SiMe_3 -Gruppe steht *meta*-ständig zum Fluorsubstituenten und kann daher keine Stabilisierung des Carbokations erreichen, welches bei der Addition von BrF_3 an die *ipso*-Position der aromatischen Gruppe entstehen würde. Die Stabilisierungswirkung des β -Effekts ist in diesem Fall nicht ausreichend, um den elektrophilen Angriff auf die *ipso*-Position zu dirigieren^[135].

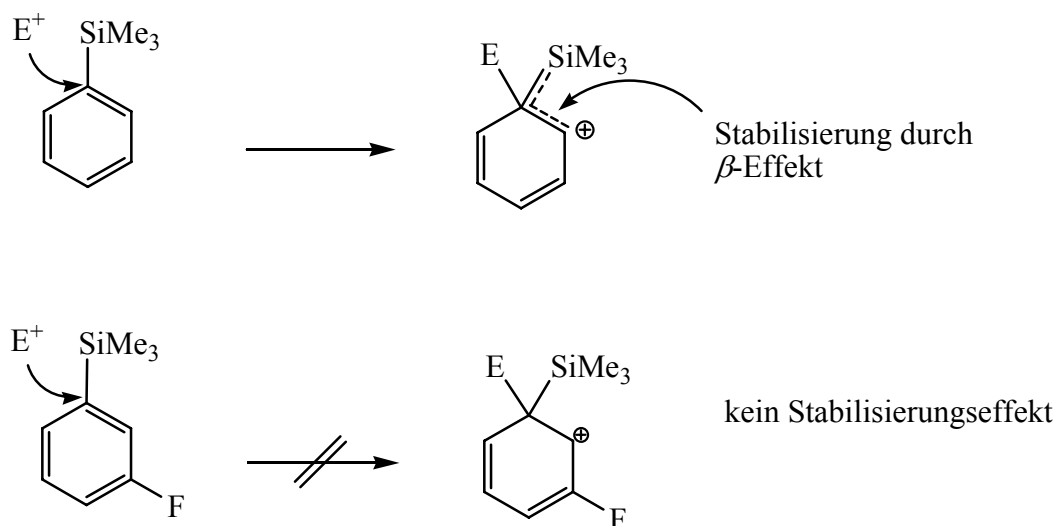


Abb. 5: Verdeutlichung der Stabilisierung durch den β -Effekt

Fluor wirkt sowohl *para*- als auch *ortho*-dirigierend und besitzt die größte *ortho*-dirigierende Wirkung aller Halogene^[140, 141]. Die Trimethylsilylgruppe bewirkt jedoch, dass die *ortho*-dirigierende Wirkung des Fluoratoms herabgesetzt wird^[142]. Es verbleibt somit nur noch die *para*-dirigierende Wirkung des Fluorsubstituenten und andererseits trotz hohen sterischen Anspruchs die *ortho*-dirigierende Wirkung der Trimethylsilylgruppe.

Die Positionen C^2 und C^4 in $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ sind daher als Ort der Difluorbromodeprotonierung nicht bevorzugt. Die Substitution an C^6 in *para*-Stellung zu Fluor wird favorisiert und $4\text{-F-2-(SiMe}_3\text{)C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ gebildet.

Die Difluorbromodeprotonierung stellt also in beiden Fällen (*ortho*- und *meta*-Isomer) den begünstigten Reaktionsweg dar.

Tab. 16 gibt die NMR-Daten der Reaktionsprodukte von BrF_3 mit den drei isomeren Fluorphenyltrimethylsilanen wieder. Zwischen *para*-Fluorphenylbromdifluorid und den trisubstituierten Arylbrom(III)-Verbindungen ist ein direkter Vergleich aufgrund der Komplexität der Einflüsse nicht angezeigt.

Tab. 16: ^{19}F -NMR-Daten der Reaktionsprodukte von BrF_3 mit $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$

	$\delta (\text{BrF}_2)$ [ppm]	$\delta (\text{FC}_6\text{H}_n)$ [ppm]
4-F-3-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$	-60,8	-93,8
4-F-2-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$	-54,8	-106,1
<i>p</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$	-62,4	-106,0
<i>zum Vergleich:</i>		
<i>o</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$	-57,4	-110,2
<i>m</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$	-65,0	-107,4
<i>p</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$	-62,4	-106,0
<i>o</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$	-	-99,8
<i>m</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$	-	-112,8
<i>p</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$	-	-110,9

Das Resonanzsignal des C-gebundenen Fluoratoms in 4-F-3-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ erscheint deutlich hochfrequenter als in allen $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ -Isomeren und ist eher mit *o*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ vergleichbar, d.h. der Einfluss der *ortho*-ständigen SiMe_3 -Gruppe beeinflusst den Verschiebungswert im Wesentlichen.

Der Verschiebungswert kann plausibel gemacht werden durch einen agostischen Effekt zwischen F und SiMe_3 oder vergleichbaren Nahbereichswechselwirkungen. Der induktive Effekt der BrF_2 -Gruppe sowie die p-p- π -Rückbindung von F^4 in das elektronisch verarmte π -System (Kapitel 3.2) bewirken einen zusätzlichen hochfrequenten Shift. Demgegenüber besitzt das C-gebundene Fluoratom in 4-F-2-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ den gleichen ^{19}F -NMR-Verschiebungswert wie F^4 in *p*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$. Die Trimethylsilyl-Gruppe nimmt keinen Einfluss auf die Lage des Resonanzsignals von F^4 .

Die hochfrequente Lage des BrF_2 -Resonanzsignals in $4\text{-F-2-(SiMe}_3\text{)C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ der Gruppe spricht für einen starken Elektronenabzug von Brom(III) oder eine agostische Wechselwirkung von Br-F zum Si-Atom. Durch Einführung der induktiv elektronendonierenden Trimethylsilyl-Gruppe ergibt sich eine relative, negative Ladung auf C^2 . Hierdurch sollte es zu einer Verringerung der positiven Ladung auf Br(III) und somit zur Abschirmung der bromgebundenen Fluoratome kommen. Diese Verschiebungsrichtung wird jedoch nicht beobachtet.

Das ^{19}F -NMR-Signal der BrF_2 -Gruppe wird durch Kopplung mit dem *para*-ständigen Fluoratom zu einem Dublett aufgespalten. Es werden aber keine zwei Signale für magnetisch nicht äquivalente Fluoratome der BrF_2 -Gruppe beobachtet.

Die Diskussion einer intramolekularen Wechselwirkung zwischen Silizium und einem Fluoratom der BrF_2 -Gruppe im Sinne einer agostischen Wechselwirkung (Abb. 6) darf nicht als Bildung eines langlebigen σ -Ringes verstanden werden. Vielmehr muss relativ zur NMR-Zeitskala die freie Drehbarkeit um die C-Br - und C-Si -Bindung gegeben sein.

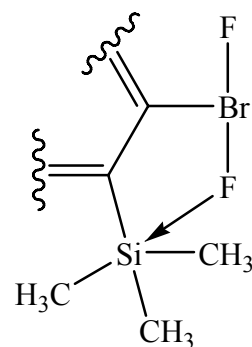


Abb. 6: hypothetischer agostischer Effekt in $4\text{-F-2-(SiMe}_3\text{)C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$

Tab. 17: ^1H -NMR-Daten der Reaktionsprodukte von BrF_3 mit *o*-/*m*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$

	δ (CH_3) [ppm]	δ (H^2) [ppm]	δ (H^3) [ppm]	δ (H^4) [ppm]	δ (H^5) [ppm]	δ (H^6) [ppm]
$4\text{-F-3-(SiMe}_3\text{)C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$	0,39	8,03	-	-	7,25	8,03
$4\text{-F-2-(SiMe}_3\text{)C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$	0,46	-	7,37	-	7,21	8,02

Tab. 18: ^{13}C -NMR-Daten von $4\text{-F-3-(SiMe}_3\text{)C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$

	δ (CH_3) [ppm]	δ (C^1) [ppm]	δ (C^2) [ppm]	δ (C^3) [ppm]	δ (C^4) [ppm]	δ (C^5) [ppm]	δ (C^6) [ppm]
$4\text{-F-3-(SiMe}_3\text{)C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$	-1,7	141,7	134,9	131,9	168,4	118,2	131,4
<i>p</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$	-	140,9	130,6	119,1	164,5	119,1	130,6

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ korreliert bis auf $\delta(\text{C}^3)$ mit den chemischen Verschiebungen von *p*-FC₆H₄BrF₂. C³ erfährt jedoch nicht aufgrund von σ -Ladungsübertragung (Gruppenelektronegativität von SiMe₃: EN = 2,06^[131]) eine Abschirmung, sondern gibt nach dem Konzept der p-d- π -Rückbindung Elektronendichte zurück auf die SiMe₃-Gruppe^[135, 143], was zu einer starken Entschirmung von C³ führt. Dieser Elektronentransfer wird durch die ^{29}Si -NMR-Spektren bestätigt ($\delta_{\text{Si}} = -1,7$ ppm, tieffrequente Verschiebung gegenüber SiMe₄).

Der Einfluss des SiMe₃-Substituenten macht sich auch bei den Kopplungskonstanten bemerkbar. In Tab. 19 sind die Multiplizitäten und Kopplungskonstanten von C⁴ in 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ angegeben. Die heteronukleare C-H-Kopplung zwischen C⁴ und H² ist für eine Kopplung über drei Bindungen sehr groß und besitzt denselben Wert wie die ²J-Kopplung zwischen C⁴ und H⁵. Die Trimethylsilyl-Gruppe verstärkt die Kopplung zwischen benachbarten Bindungspartnern^[144]. Eigene Messungen an *o*-FC₆H₄SiMe₃ bestätigen dieses Phänomen.

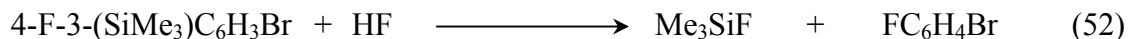
Tab. 19: Kopplungskonstanten von C⁴ in 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂

$\delta(\text{C}^4)$	Kopplungskonstante J $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$	Kopplungskonstante J $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
168,4 ppm	ddd $^2J(\text{C}^4, \text{H}^5) = 11$ Hz, $^3J(\text{C}^4, \text{H}^2) = 11$ Hz, $^3J(\text{C}^4, \text{H}^6) = 4$ Hz	dt $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 249$ Hz, $^5J(\text{C}^4, \text{BrF}_2) = 2$ Hz

Zur Bestätigung und besseren Charakterisierung der Verbindung ist eine Probe von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ gezielt mit einer wässrigen Oxalsäurelösung reduziert worden. Der Vorteil dieser chemischen Transformation ist die schnelle Inaktivierung des reaktiven Brom(III)-Substituenten. Dabei sind konkurrierende Nebenreaktionen nicht zu erwarten. Nach Behandlung mit Natriumfluorid konnte durch GC/MS-Analyse das Produkt untersucht werden.

Die Probe bestand überwiegend aus 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br. Daneben war die Anwesenheit von Trimethylfluorsilan, FC₆H₄Br und 1,4-Br₂-2-FC₆H₃ von Interesse. Auf die Diskussion der komplexen Fragmentierung^[145] von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br wird hier verzichtet (siehe Kapitel

4.4.3.5). Die im wässrigen Medium durchgeführte Reduktion mit Oxalsäure ermöglichte in einer Folgereaktion die Spaltung der C-Si-Bindung in 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br durch Reaktion mit HF.



4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ weist – im Gegensatz zu 4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ – eine höhere Temperaturstabilität auf. Eine gereinigte Probe (Gehalt: 98 %) schmilzt in einem FEP-Inliner unter Argonatmosphäre bei 86 - 88 °C. Nach Kristallisation wird der Re-Schmelzpunkt mit 88 °C reproduziert. Erst oberhalb von 155 °C wird die Zersetzung der Probe unter Gasentwicklung beobachtet. Eine Probe 10 Minuten lang bei 180 °C gehalten, mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und in Dichlormethan gelöst, zeigte NMR-spektroskopisch folgende Thermolyseprodukte (Tab. 20).

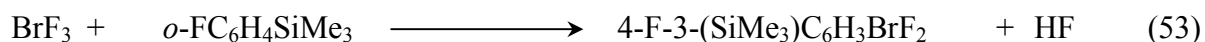
Tab. 20: Zusammensetzung der Thermolyseprodukte von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ bei 180 °C, gemessen in CH₂Cl₂-Lösung

	Anteil [mol%]
4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ Br	25,9 %
4,4,5,5-F ₄ -3-(SiMe ₃)C ₆ H ₂ Br	18,4 %
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ Br	3,6 %
Me ₃ SiF	12,2 %
HF	16,1 %
<i>sonstige fluorhaltige Verbindungen</i>	23,8 %

Σ FC₆H_{*n*}-Gruppen = 48 %

Der Hauptbestandteil war die Brom(-I)-Verbindung, die auch bei der Reduktion von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ entstanden war. Die Cyclohexadien-Verbindung ist ein typisches Oxidationsprodukt von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ und wird oft als Neben-/Zerfallsprodukt gefunden. Sie beinhaltet die Addition von zwei Fluoratomen an eine Doppelbindung und die Substitution eines Wasserstoffatoms an C⁵. Mögliche Coprodukte zu Trimethylfluorsilan, die bei der Abspaltung der Me₃Si-Gruppe entstehen, konnten nicht identifiziert werden.

In der Difluorbromodeprotonierungsreaktion von *ortho*- und *meta*-Fluorphenyltrimethylsilan mit Bromtrifluorid kommt Natriumfluorid eine wichtige Bedeutung zu. Während NaF in den elektrophilen Difluorbromodemetallierungen nur benötigt wurde, um durch Nebenreaktion von BrF₃ gebildetes HF (Hydrolyse, C-H-Lösemittelattacke) zu binden, ist es bei den Difluorbromodeprotonierungsreaktionen notwendig, um pro molarem Umsatz gebildetes Mol Fluorwasserstoffsäure zu binden.



HF kann als Lewis-Säure die Oxidationswirkung von BrF₃ und RBrF₂ erhöhen und damit deren Verbrauch in Nebenreaktionen bewirken (siehe Seite 52). In Dichlormethan wurden bei -78 °C die Umsetzung nach Gleichung (53) sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Natriumfluorid durchgeführt.

Das Reaktionsprodukt konnte bei Anwesenheit von NaF gut isoliert und mit PFB bis zu einem Reinheitsgrad von 98 % gereinigt werden. Bei Abwesenheit des HF-Absorbers NaF wurden schlechtere Ausbeuten und eine größere Anzahl von Verunreinigungen gefunden. Nach Tieftemperaturkristallisation konnte nur eine Reinheit von max. 69 % erreicht werden. Dieses Produktgemisch wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als „stark verunreinigtes 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂“ bezeichnet. Die Anwesenheit von HF in diesem Produktgemisch bewirkt demnach nicht die vollständige Zersetzung des Produktes, 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂.

Tab. 21: Zusammensetzung von „stark verunreinigtem“ 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂

	Anteil [mol%]
4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂	69,2
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂	8,3
4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ Br	5,7
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ Br	2,3
(FC ₆ H ₄) ₂	0,7
HF	13,7

Dichlormethan-Lösungen von „stark verunreinigtem“ 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ wurden bei –40 °C nacheinander dreimal mit Natriumfluorid, einmal mit Kaliumfluorid und zuletzt mit Calciumhydrid versetzt. Die HF-Fixierung bzw. –Entfernung hatte in Kontrollversuchen folgende Reihenfolge ergeben:



Natrium- und Kaliumfluorid reagieren mit HF zu unlöslichem M[HF₂]. CaH₂ verfügt über negativ polarisierten Wasserstoff und reagiert heftig mit protischen Säuren wie HF zu CaF₂ und H₂.

Im Falle von CH₂Cl₂-Lösungen von „stark verunreinigtem“ 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ zeigt sich jedoch bei allen „Fluoridabsorbern“ keine Reaktion. Die Vermutung liegt nahe, dass HF in dem Produktgemisch bereits an einem basischen Zentrum fixiert vorliegt. Unabhängige Versuche haben gezeigt, dass die Zugabe von HF keine Auswirkungen auf dieses stark verunreinigte Produktgemisch hatten (siehe Seite 53). Der Versuch, HF mit Lithiumaluminiumtetrahydrid zu entfernen, schlug fehl. Die Reduktionswirkung von Li[AlH₄] war zu groß und führte augenblicklich zur Reduktion der Brom(III)-Verbindungen in der Reaktionslösung.

3.5 Reaktionen von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂

3.5.1 Die Reaktion von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ mit HF

Die Zugabe einer aHF-Lösung in Dichlormethan zu gereinigtem 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ (Gehalt: 98 %) bei -40 °C führt zu der sofortigen Zersetzung von Broman und war verbunden mit einer tiefen Braunfärbung der Lösung. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus, dessen ¹⁹F- und ¹H-NMR-spektroskopische Analyse in MeCN keine fluor- und protonenhaltigen Verbindungen zeigte. Die ¹⁹F-NMR-spektroskopische Produktanalyse der braunen Lösung war aufgrund mangelnder Spektrenqualität kaum möglich. Zweifelsfrei konnte Me₃SiF und HF nachgewiesen werden. Anhand der chemischen Verschiebungen waren 4,4,5,5-F₄-3-(SiMe₃)C₆H₂Br sowie 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br zuzuordnen. Die Zusammensetzung glich der Probe von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ nach thermischer Belastung (Tab. 20, Seite 49).

Tab. 22: Produkte der Reaktion von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ mit aHF bei -40 °C

	Anteil [mol%]
4,4,5,5-F ₄ -3-(SiMe ₃)C ₆ H ₂ Br	11,6 %
4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ Br	8,8 %
Me ₃ SiF	11,3 %
HF	52,2 %
X ²	3,4 %
Y ³	6,8 %

Σ FC₆H_n-Gruppen = 20,4 %

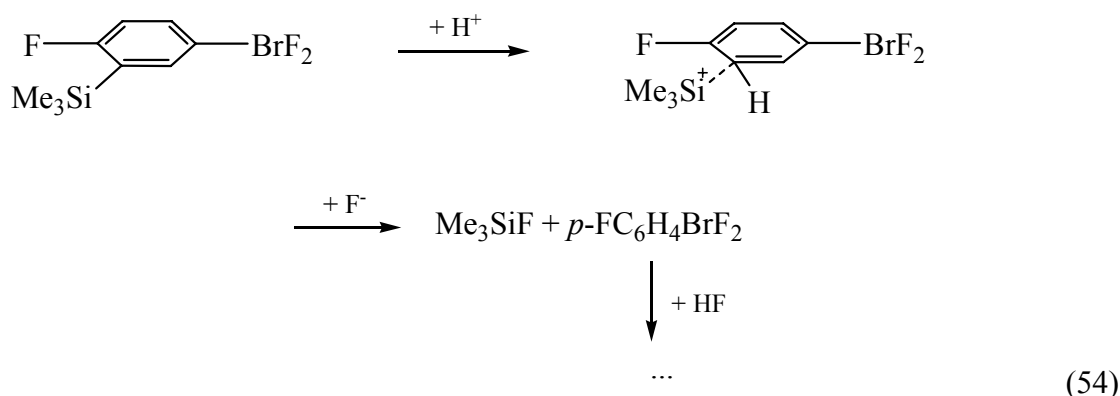
Für die Reaktion mit HF lassen sich mehrere Reaktionswege formulieren:

Die Addition von H⁺ an das π-System des Aromaten, die mit der Spaltung der polarisierten Si-C-Bindung enden kann. Ferner: die Wechselwirkung mit einem Fluoratom der hypervalenten BrF₂-Gruppe, wodurch die Oxidationswirkung von Brom(III) erhöht wird.

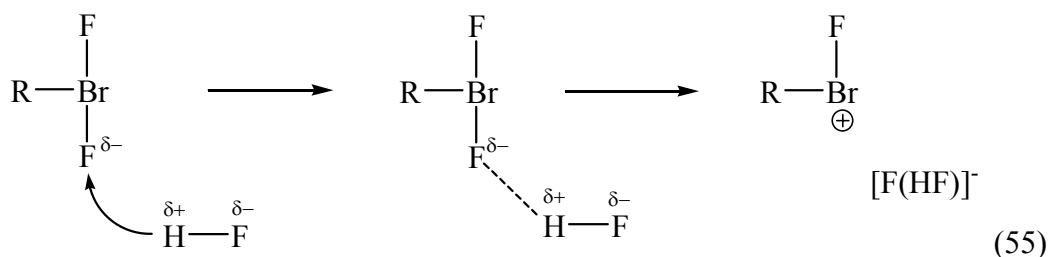
Das Coprodukt der Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe, *p*-FC₆H₄BrF₂, wird jedoch nicht nachgewiesen. Diese Verbindung zersetzt sich in Gegenwart von HF.

² δ = -90,1 ppm

³ δ = -109,4 ppm



HF kann die hypervalente BrF₂-Bindungstriade polarisieren ^[146] und schließlich durch Fluoridabstraktion das instabile Arylfluorbromonium-Ion bilden. Dieses Elektrophil kann eine Phenylverbindung elektrophil attackieren zu einem Bromonium-Kation abreagieren ^[53, 87]. Diese Reaktivität ist als Alternative zum Oxidations- und Fluorierungsweg zu sehen ^[147].



Hingegen zeigte eine Lösung von „stark verunreinigtem“ 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ (Gehalt: 69 %) keine Veränderung bei Zugabe der aHF-Lösung. Es konnte lediglich die Mengenzunahme von HF im ¹⁹F-NMR-Spektrum registriert werden. Sowohl die Zusammensetzung als auch die relativen Mengenverhältnisse der Komponenten der Reaktionslösung blieben konstant. Wie bereits auf Seite 51 erwähnt, konnte vorhandenes HF mit NaF, KF und CaH₂ aus diesem stark verunreinigtem Substanzgemisch nicht entfernt werden.

3.5.2 Die Reaktion von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ mit [Me₄N]F

Tetramethylammoniumfluorid besitzt aufgrund seiner sehr schwachen Kation-Anion-Wechselwirkungen eine hohe Fluoriddonoreigenschaft. Es wird daher auch als „nacktes Fluorid“ bezeichnet ^[148, 149]. Als starke Lewis-Base reagiert es schnell mit Lewis-Säuren wie BF₃ ^[150], SbF₅ ^[151] und HF ^[152].



E = BF₃, SbF₅, HF

In 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ stellt die Trimethylsilyl-Gruppe ein Lewis-saures Reaktionszentrum zusätzlich zur BrF₂-Gruppe dar.

Die Reaktion von stark verunreinigtem 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ mit Tetramethylammoniumfluorid bei -40 °C zeigt ein komplexes Reaktionsgemisch. Das molare Ausgangsverhältnis von RBrF₂, HF und [Me₄N]F war 2,4 : 1,0 : 2,6. Direkt nach der Zugabe der Broman-Lösung zu [Me₄N]F färbte sich die Lösung intensiv braun. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte deutlich die Intensitätsabnahme der Signale von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ und *o*-FC₆H₄BrF₂ und die Zunahme des Signals von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br.

Die Anwesenheit von HF konnte im ¹⁹F-NMR-Spektrum nicht mehr nachgewiesen werden. Hingegen wurde die Bildung von Me₃SiF und CHF₃ beobachtet. Zusätzlich waren viele nicht identifizierbare Verbindungen entstanden, die einen Verschiebungswert im Bereich von -108 bis -121 ppm besaßen.

Tab. 23: Veränderungen der Zusammensetzung einer stark verunreinigten 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂-Lösung nach [Me₄N]F-Zugabe

	Anteil vor [Me ₄ N]F-Zugabe [mol%]	Anteil nach [Me ₄ N]F-Zugabe [mol%]
4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂	50,5	24,8
4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ Br	4,7	13,6
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂	3,8	1,4
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ Br	-	2,7
CHF ₃	-	0,9
Me ₃ SiF	-	24,2
HF	20,6	-
<i>sonstige fluorhaltige Verbindungen</i>	20,4	32,4

Tetramethylammoniumfluorid wirkt als Fluorwasserstoff-Absorber und reagiert als Lewis-Base erwartungsgemäß mit dem sauren Zentrum der Trimethylsilyl-Gruppe. Das Reaktionsprodukt Me₃SiF stellt mit der ursprünglichen Bromanverbindung die Hauptkomponente der Reaktionsmischung dar. Das Fluoridanion attackiert jedoch auch das Lösemittel CH₂Cl₂ und

substituiert 2 Chloratome. Durch oxidative Fluorierung wird schließlich CHF_3 gebildet. Chloridanionen als Coprodukte können als Reduktionsmittel mit den Brom(III)-Verbindungen reagieren und Cl_2 bilden.

Bei der Reaktion von $[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$ mit $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ beschreibt *Abo-Amer* ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen zwei Produkten ^[126]: das Fluorid-Additionsprodukt an Iod(III) $[p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_3]^-$ und den Meisenheimer Komplex $[4,4\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_2]^-$. Im Falle von $o\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ entsteht nur der Meisenheimer Komplex $[2,2\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_2]^-$. Der Meisenheimer Komplex wird gebildet durch Addition von Fluorid an das partiell positiv geladene Kohlenstoffatom der aromatischen Gruppe (hier: C-F).

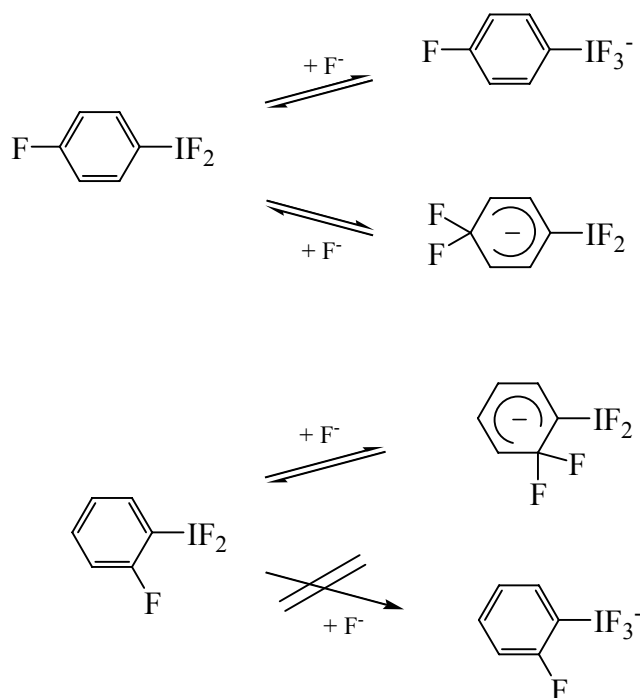
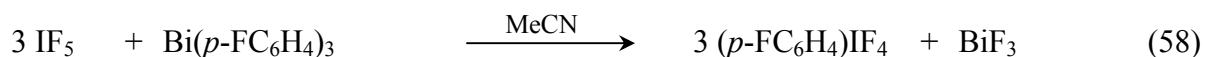
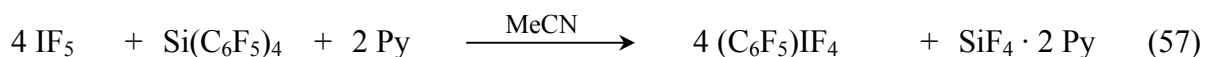


Abb. 7: Schema zur Reaktion von Fluorid mit o - und p - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$

Für die homologen Brom(III)-Verbindungen sind derartige Anionen in der Literatur nicht beschrieben. Tetrafluorobromat(III)-Anionen sind mit Metallkationen ^[6] und dem Kation $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ ^[153] bekannt. Bromat(III)-Anionen des Typs $[\text{RBrF}_3]^-$ sind jedoch nicht bekannt. In dem komplexen Substanzgemisch der Reaktionslösung konnte das Anion $[2,2\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{BrF}_2]^-$ nicht gefunden werden.

3.5.3 Die Reaktion von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ mit IF₅

Iodpentafluorid kann im basischen Milieu mit Arylsilanen und ähnlichen Verbindungen durch Fluor-Aryl-Austausch in Aryliodtetrafluoride überführt werden ^[154-157].



Die Trimethylsilyl-Gruppe am Kohlenstoffatom C³ in 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ verleiht diesem einen nukleophilen Charakter. Mit dem Ziel der Substitution der SiMe₃-Gruppe durch die elektrophile IF₄-Gruppe wurde die Umsetzung mit IF₅ durchgeführt. Erwünscht war die erste Darstellung eines Moleküls mit zwei stark oxidierenden Halogenfluoridgruppen: 4-F-3-(IF₄)C₆H₃BrF₂.

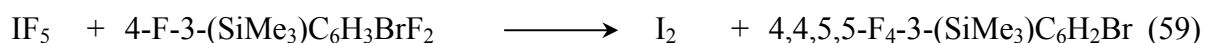
In einem ersten Orientierungsversuch wurde bei -78 °C eine Suspension von IF₅ in Dichlormethan mit einer Lösung von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ versetzt. An der Eintropfstelle färbte sich die Reaktionslösung violett (I₂-Bildung). 10 Minuten nach beendeter Zugabe änderte sich die Farbe der Reaktionssuspension nach hellbraun und überschüssiges IF₅ fiel als brauner Niederschlag aus.

Tab. 24: Zusammensetzung der Reaktionslösung von IF₅ nach Zugabe von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂

	Anteil [mol%]
IF ₅	68,7 %
Me ₃ SiF	3,9 %
4,4,5,5-F ₄ -3-(SiMe ₃)C ₆ H ₂ Br	5,3 %
4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ Br	11,5 %
X	2,3 %
Y	2,3 %

Die Reaktionslösung wies als Hauptkomponente überschüssiges IF₅ auf, das mehr als äquimolar eingesetzt worden war. Daneben wurden, ausgehend von der eingesetzten Brom(III)-Verbindung, ein teilfluoriertes Cyclohexadienderivat sowie die reduzierte Brom(-I)-Verbindung gefunden. Trimethylfluorsilan war nur in geringen Mengen gebildet worden. Hingegen wurde keine IF₄-Gruppe im ¹⁹F-NMR-Spektrum beobachtet. 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ war vollständig verbraucht worden.

Iodpentafluorid hatte also unter nicht-basischen Reaktionsbedingungen vorwiegend als Oxidationsmittel gewirkt. Dabei muss der Aromat als Reduktionsmittel fungiert haben. Qualitativ (keine ausgeglichene Stöchiometrie) lässt sich das Reaktionsgeschehen wie folgt zusammenfassen:



Die Bildung von Me₃SiF könnte zwar auf die Substitution im Sinne von Gleichung (57) hindeuten. Aber die Abwesenheit der entsprechenden IF₄-haltigen Verbindung spricht gegen den Ablauf der Zielreaktion.

3.5.4 Die Reaktion von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ mit *o*-FC₆H₄SnMe₃

Bei der Reaktion von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ mit *ortho*-Fluorphenyltrimethylstannan sind zwei Reaktionsmöglichkeiten zu diskutieren: a) die Reaktion zum Bromonium-Salz aufgrund der höheren Lewis-Acidität des Stannans im Vergleich zum Silan oder b) eine intermolekulare Säure-Base-Wechselwirkung beider Moleküle.

Hierzu wurde eine CH₂Cl₂-Lösung von *o*-FC₆H₄SnMe₃ zu einer Lösung von stark verunreinigtem 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ in Dichlormethan bei -40 °C gegeben. Nach anfänglicher Orangefärbung entfärbte sich der Reaktionsansatz innerhalb weniger Minuten. Hierbei fielen geringe Mengen eines farblosen Feststoffes aus, der als Me₃SnF identifiziert wurde. Die Mutterlauge wurde zu diesem Zeitpunkt und nach 14-tägiger Lagerung bei -78 °C ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 25 zusammengefasst.

Tab. 25: Zusammensetzung der Reaktionslösung vor, unmittelbar nach und 14 Tage nach Zugabe von *o*-FC₆H₄SnMe₃

	Anteil vor Zugabe des Stannans [mol%]	Anteil direkt nach Zugabe des Stannans [mol%] ⁴	Anteil 14 d nach Zugabe des Stannans [mol%]
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂	-	-	17,7
4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂	68,4	42,9	-
4,4,5,5-F ₄ -3-(SiMe ₃)C ₆ H ₂ Br	7,5	6,1	-
4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ Br	8,2	21,8	31,4
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ SnMe ₃	-	(23,0)	29,9
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ Br	4,9	6,1	-
Me ₃ SiF	5,5	5,5	-
(HF) _{koord}	5,5	13,0	n.b.*
X ⁵	-	4,8	-
Y ⁶	-	-	21,0

* nicht auswertbares NMR-Signal

Die Zugabe der Stannanlösung bewirkte die Reduktion von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ und die Zunahme von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br in der Mutterlauge des Reaktionsansatzes. Gleichzeitig verdoppelte sich der HF-Anteil. Neben Me₃SnF wurde die Bildung nur einer zusätzlichen Verbindung (X) beobachtet, die im ¹⁹F-NMR-Spektrum bei $\delta = -117,1$ ppm erschien.

Nach 14-tägiger Lagerung bei -78 °C bestand die Mutterlauge nur noch aus jeweils ca. 30 % 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br und *o*-FC₆H₄SnMe₃ sowie zu jeweils ca. 20 % *o*-FC₆H₄BrF₂ und einer unbekanntenen Verbindung (Y) mit dem ¹⁹F-NMR-Verschiebungswert $\delta = -107,5$ ppm. Weitere Verbindungen konnten ¹⁹F-NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

⁴ Der Anteil von *o*-FC₆H₄SnMe₃ wurde nicht in die Berechnung einbezogen, um eine bessere Vergleichsmöglichkeit mit der Ursprungslösung zu erhalten. Die Summe aller Verbindungen beträgt daher 123 mol%.

⁵ $\delta = -117,1$ ppm

⁶ $\delta = -107,5$ ppm

Die Zunahme von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br sowie die Orangefärbung des Ansatzes nach dem Zusammengeben der Reaktanten, die bereits bei den Umsetzungen der drei isomeren Fluorphenyltrimethylstannane mit Bromtrifluorid beobachtet wurde, sprechen für die teilweise oxidative Fluorierung der Arylgruppe des Stannans durch die Brom(III)-Verbindung. Mögliches Oxidationsprodukt dieser Reaktion ist die unbekannte Verbindung X ($\delta_F = -117,1$ ppm).

Die Bildung des Bromonium-Salzes wurde im ¹⁹F-NMR-Spektrum nicht beobachtet. Ferner wurde keine Wechselwirkung zwischen der Lewis-basischen Brom(III)-Verbindung (Fluorid-Donor) und dem Lewis-sauren Stannan festgestellt, die sich in Verschiebungen der Resonanzsignale beider Komponenten hätte äußern sollen.

Die Bildung von Me₃SnF könnte auf einen Fluor-Aryl-Transfer von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ auf RSnMe₃ zurück zu führen sein. Aufgrund der Anwesenheit von HF im komplexen Gemisch der Ausgangslösung kann die C-Sn-Bindungsspaltung durch HF nicht ausgeschlossen werden.

Nach 14 Tagen hatte sich die Zusammensetzung der Mutterlauge stark verändert. Der Anteil von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br war durch Reduktion von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ weiter gestiegen. Nun war *o*-FC₆H₄BrF₂ die einzige Brom(III)-Verbindung in der Lösung.

Es ist zu diskutieren, ob zwischen 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ und *o*-FC₆H₄SnMe₃ ein Aryl-Aryl-Austausch gemäß Gleichung (60) stattgefunden hat. Das mögliche Reaktionsschema ist in Abb. 8 dargestellt.



R = 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃

R' = *o*-FC₆H₄

Derartige Reaktionen, wie sie in Abb. 8 dargestellt sind, wurden bisher in der Literatur noch nicht beschrieben.

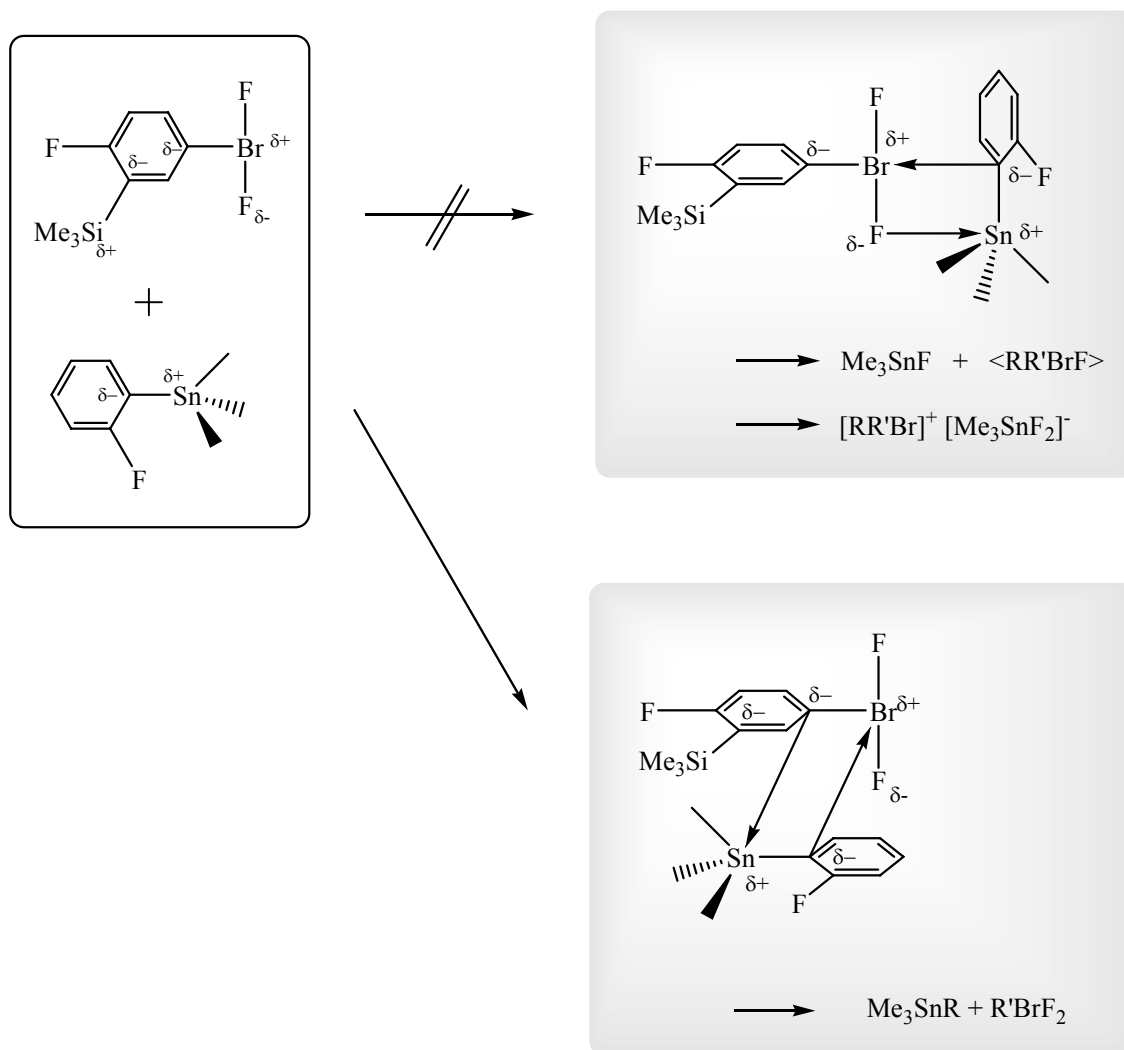


Abb. 8: Schema möglicher Reaktionswege von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ mit *o*-FC₆H₄SnMe₃

3.6 Die Reaktion von Bromtrifluorid mit (Trifluormethyl)phenyl-trimethylstannanen und -silanen

Die Trifluormethyl-Gruppe besitzt eine Gruppenelektronegativität von 3,0 - 3,3^[158-160] und im Gegensatz zu Fluor nur eine induktive Elektronenakzeptor-Eigenschaft. Die CF₃C₆H₄-Gruppe gilt daher – verglichen mit den Fluorphenyl-Homologen – als elektronenziehendere Arylgruppe. Die entsprechenden isomeren Arylbromdifluoride sollten daher oxidationsstabiler als Fluorphenylbromdifluoride sein.

para- und *meta*-(Trifluormethyl)phenylbromdifluorid wurden erstmalig 1986 von Giesen durch Umsetzung von BrF₃ mit *p*-/*m*-CF₃C₆H₄SiF₃ dargestellt^[47, 87].



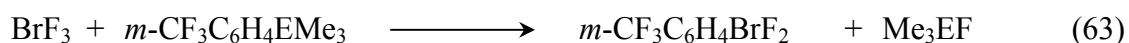
Die Bromanverbindungen konnten in Ausbeuten von bis zu 67 % isoliert werden. In beiden Reaktionen fanden sich in der Reaktionslösung Spuren der entsprechenden Diarylbromonium-Salze [(CF₃C₆H₄)₂Br][SiF₅].

Die Umsetzung mit *p*-CF₃C₆H₄SiMe₃ führte ebenfalls zur Bildung der Bromanmoleküle^[81-83]. Die Abschwächung der Lewis-Acidität des Silans durch den Austausch von Si-gebundenen Fluoratomen durch Methylgruppen garantiert, dass *p*-CF₃C₆H₄BrF₂ nicht zum Bromonium-Ion weiterreagiert. Das dazu gehörige Anion [Me₃SiF₂]⁻ ist ein guter Fluorid-Donor^[161] und deshalb als Anion für ein elektrophiles Bromonium-Kation ungeeignet.



Die Entwicklung weiterer Darstellungsmethoden für *p*-CF₃C₆H₄BrF₂ ist aufgrund des bekannten und gut beschreibbaren Synthesewegs nicht notwendig.

In eigenen Experimenten konnte gezeigt werden, dass die Darstellung von *meta*-(Trifluormethyl)phenylbromdifluorid zusätzlich zur obigen Methode ebenfalls durch die Reaktion von BrF₃ mit *m*-CF₃C₆H₄SnMe₃ und *m*-CF₃C₆H₄SiMe₃ möglich war.



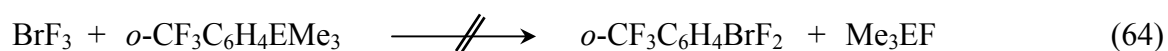
E = Si, Sn

Die Reaktion von BrF_3 mit $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$ zeigte bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ebenso wie die Reaktionen der isomeren $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$ mit Bromtrifluorid eine ausgeprägte Tendenz zu Nebenreaktionen des Stannans, erkennbar daran, dass sich die Reaktionslösung unmittelbar beim Zugeben der Reaktanten schon intensiv orange färbte. Die Arylgruppen von Fluorphenyl- und (Trifluormethyl)phenylzinnverbindungen sind nur mäßig beständig gegenüber der Oxidationswirkung von BrF_3 . Hingegen soll das Produkt $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ bis $152\text{ }^\circ\text{C}$ temperaturstabil sein ^[87].

Anhand des schwerlöslichen Coproduktes Me_3SnF lässt sich der Umsatz zu $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ verfolgen. Die Isolierung des Produktes war mit einem Reinigungsproblem verbunden, da im Endprodukt noch 13 mol% $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$ gefunden wurden.

Die Reaktion von BrF_3 mit $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ verlief in Analogie zu den Fluorphenylsilanen. $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ stellte zusammen mit dem Coprodukt Me_3SiF und nicht umgesetztem RSiMe_3 und RBr (aus der Silan-Darstellung) die Hauptkomponenten in der Reaktionslösung dar.

Bisher unbekanntes $o\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ konnte weder durch Reaktion von Bromtrifluorid mit dem entsprechenden Arylsilan noch mit dem Arylstannan dargestellt werden.



E = Si, Sn

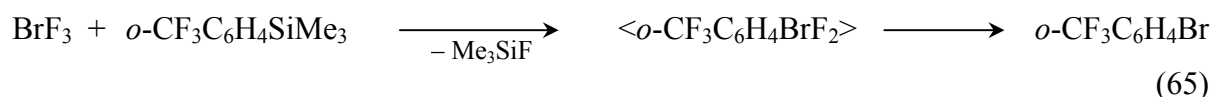
Unmittelbar nach Zugabe von $o\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ zu einer BrF_3 -Lösung in Dichlormethan bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ färbte sich die Reaktionslösung intensiv rot. Die Farbe verblasste beim Lagern der Probe bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb einer Stunde aufgrund von langsamen Folgereaktionen der farbgebenden Verbindungen in der Reaktionslösung (vermutlich Brom oder BrF). Die unmittelbare Bildung von schwerlöslichem Me_3SnF blieb aus. Erst nach 30 Minuten konnte die Bildung geringer Mengen eines Niederschlags festgestellt werden. Die Auswaage dieses Feststoffes entsprach nur 32 % bezogen auf einen quantitativen Umsatz zu Me_3SnF .

Das ^{19}F -NMR-Spektrum dieser Reaktionslösung zeigte ^{19}F -NMR-spektroskopisch nicht die Bildung von RBrF_2 , sondern stattdessen ein komplexes Gemisch mit unbekanntem Verbindungen neben unumgesetztem $o\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ als Hauptkomponente und kleineren Mengen an BrF_3 . Tab. 26 gibt die Zusammensetzung einer Probe nach 15 Minuten Reaktionszeit wieder. Zu diesem Zeitpunkt war die Reaktion nicht vollständig abgelaufen.

Tab. 26: Zusammensetzung der Reaktionslösung der Umsetzung von BrF_3 mit $o\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ nach 15 min Reaktionszeit

	Anteil [mol%]
$o\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$	8,6
$o\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$	54,4
Me_3SiF	3,4
$\text{HF} \cdot x \text{ MeCN}$	4,1
$\text{BrF}_3 \cdot x \text{ MeCN}$	13,9
X	1,0
Y	4,4
Z	10,1

Die Bildung geringer Mengen an $o\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ und Trimethylfluorsilan spricht für eine untergeordnete Difluorbromodesilylierung unter Bildung kleiner Mengen von Broman, welches unter Reduktion weiterreagiert sein kann.



Die aus den Reduktionsmitteln resultierenden Oxidationsprodukte konnten anhand des ^{19}F -NMR-Spektrums aber nicht nachgewiesen werden. Die Verschiebungswerte aller Verbindungen konzentrieren sich auf den kleinen Resonanzbereich der CF_3 -Gruppe (-60 ppm). Eine Zuordnung anhand dieses Substituentensignals war nicht möglich.

Viele dieser unbekanntenen Verbindungen besitzen sehr große Kopplungskonstanten ($J > 50$ Hz) und sprechen für geminale CHF-Fragmente. Die Beobachtung der Brom(-I)-Verbindung neben dem geringen Anteil an Me_3SnF lassen auch bei dieser Reaktion die Bildung von $o\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ als möglich erscheinen.

Nach Abdestillation aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung im Feinvakuum bei -40 °C blieb kein Rückstand in Form von $o\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ zurück. Das Destillat wurde bei

Raumtemperatur aufbewahrt und entfärbte sich dabei. Abschließend wurde es durch GC/MS-Analyse untersucht.

Bei der GC/MS-Analyse konnten im Reaktionsgemisch 33 Komponenten nachgewiesen werden. Diese wiesen mindestens einen Anteil von 0,1 % auf. Die Hauptkomponente der Mischung war Brombutan mit ca. 27 % Anteil. Daneben wurde eine Vielzahl bromierter kurzkettiger Alkane detektiert. *o*-CF₃C₆H₄Br wurde nur mit einem geringen Anteil gefunden.

Die ¹⁹F-NMR-Verschiebungswerte der (Trifluormethyl)phenylbromdifluoride zeigen bei den Resonanzsignalen der CF₃-Gruppen nur geringfügige Verschiebungen im Vergleich zu den (Trifluormethyl)phenyltrimethylsilanen und -stannanen. Die Auswirkungen der sehr unterschiedlichen Substituenten Me₃Si, Me₃Sn und BrF₂ auf die Elektronendichte der Fluoratome der CF₃-Gruppe sind also gering.

Die Fluoratome der BrF₂-Gruppe in den Arylbromanen zeigen beim Wechsel vom *para*- zum *meta*-Isomer eine leichte Entschirmung. Dieser Effekt kann begründet werden durch die ansteigende induktive Wirkung der CF₃-Gruppe auf die hypervalente BrF₂-Gruppe (siehe Kapitel 3.2).

Tab. 27: ¹⁹F-NMR-Daten der (Trifluormethyl)phenylbromdifluoride

	δ (CF ₃) [ppm]	δ (BrF ₂) [ppm]	zum Vergleich*:		
			δ (CF ₃ C ₆ H ₄ SnMe ₃) [ppm]	δ (CF ₃ C ₆ H ₄ SiMe ₃) [ppm]	
<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ BrF ₂ ^{aus [83]}	-63,7	-66,8	<i>p</i> -	- #	-62,1
<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ BrF ₂	-63,6	-65,6	<i>m</i> -	-62,4	-63,1
<i>o</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ BrF ₂	-	-	<i>o</i> -	-62,8	-58,4

* als unverdünnte Flüssigkeiten

keine Werte verfügbar

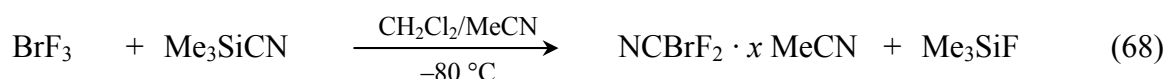
3.7 Die Reaktion von Bromtrifluorid mit Trimethylsilylcyanid

Bisher wurden die Reaktionen zur Fluormonosubstitution an Bromtrifluorid nur mit relativ oxidationsbeständigen, elektronenziehenden Arylgruppen durchgeführt. Das Cyanidanion gehört zur Gruppe der Pseudohalogenide und besitzt ähnliche Eigenschaften, wie z.B. elektronenziehend, nukleophil, relativ oxidationsbeständig^[20]. Das polarisierbare π -System sowie das stark elektronegative Stickstoffatom der Cyan-Gruppe sind entscheidend, um dem Elektronenzug eines starken Elektronenakzeptors zu widerstehen.

Theißen konnte mit Trimethylsilylcyanid den Fluor-Cyan-Austausch an Pentafluorphenylxenon(II)fluorid durchführen^[162, 163]. *Hirschberg* gelang ein verwandter Austausch in der hypervalenten IF₂-Gruppe von C₆F₅IF₂^[164]. Die Reaktion der stärker oxidierend wirkenden Elementfluoride (XeF₂ und IF₃) mit Me₃SiCN sind in der Literatur nicht beschrieben.



Bromtrifluorid reagiert bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in Dichlormethan/Acetonitril-Lösung spontan mit Trimethylsilylcyanid.



Cyanbromdifluorid fällt aus dieser Lösung beim Abkühlen ($< -95\text{ }^\circ\text{C}$) teilweise als farbloser Feststoff aus. Die Isolierung von NCBrF₂ · x MeCN erfolgt aus der Reaktionslösung nach destillativer Entfernung der Lösemittel bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Das farblose Produkt lässt sich anschließend nicht mehr vollständig bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in Dichlormethan lösen. Die Schwerlöslichkeit von „NCBrF₂ · x MeCN“ nach dem Entfernen der Lösemittel weist womöglich auf starke intermolekulare Interaktionen der Moleküle hin. Wechselwirkungen des Stickstoffatoms des Bromans mit Brom(III) oder F···Br^{III}-Wechselwirkungen können diskutiert werden.

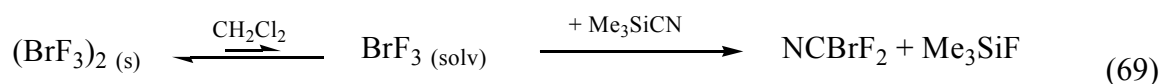
NCBrF₂ · x MeCN ist bei $\leq -35\text{ }^\circ\text{C}$ stabil und zersetzt sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Sekunden explosionsartig hauptsächlich in gasförmige Bestandteile.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von in Dichlormethan suspendiertem $\text{NCBrF}_2 \cdot x \text{MeCN}$ zeigt für die BrF_2 -Gruppe das Resonanzsignal bei $\delta = -44,6$ ppm. Im Vergleich zu den bisher vorgestellten Arylbromdifluoriden ist dieser Wert stark hochfrequent verschoben ($\Delta\delta = 20$ ppm) und spiegelt die induktive Eigenschaft der Cyan-Gruppe wider und unterstreicht den Pseudohalogenidcharakter der CN-Gruppe. Das Resonanzsignal der BrF_2 -Gruppe erscheint auch hochfrequenter als in $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_2$ ($\delta = -48,9$ ppm) ^[46].

Die CN-Resonanz im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta = 87,1$ ppm) ist zu einem Triplett aufgespalten. Die Größe der Kopplungskonstante ($J = 13$ Hz) entspricht einer 2J -Kopplung. Das bedeutet, dass die Cyan-Gruppe über das „weichere“ Kohlenstoffatom an BrF_2 gebunden ist.

Im isolierten Feststoff wurde zusätzlich zum Produkt Acetonitril nachgewiesen. Um dieses aus dem Produkt zu entfernen, wurde die zur Trockne eingeeengte Reaktionslösung mehrfach mit *n*-Pentan und PFB gewaschen. Mit Benzotrifluorid als internem Standard sowohl für ^{19}F und ^1H wurde danach NMR-spektroskopisch ein Verhältnis von NCBrF_2 zu MeCN von 2,5 : 1,0 ermittelt. Die teilweise Entfernung von Acetonitril bewirkte eine Verschiebung des BrF_2 -Resonanzsignals nach $\delta = -36,6$ ppm. Dieser tieffrequente Shift von $\Delta\delta = 8$ ppm spricht für die ursprüngliche Koordination von MeCN an das Brom(III)-Zentrum.

Acetonitril-freies Cyanbromdifluorid wurde erhalten, wenn Trimethylsilylcyanid zu einer Suspension von Bromtrifluorid in Dichlormethan gegeben wurde. Me_3SiCN reagierte innerhalb von 30 Minuten mit bei -85 °C in Dichlormethan sehr schlecht löslichem Bromtrifluorid.



Cyanbromdifluorid fiel aus der Dichlormethan-Reaktionslösung aus und konnte als farbloser Feststoff isoliert werden. Die Löslichkeit von NCBrF_2 in Dichlormethan betrug $71 \mu\text{mol/mL}$ CH_2Cl_2 bei -50 °C ($10,2$ mg/mL).

Die Komponenten der Reaktionslösung Me_3SiCN und CH_2Cl_2 wurden in Abwesenheit von MeCN nicht durch BrF_3 oxidiert (siehe S. 17). Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Mutterlauge des Reaktionsansatzes zeigte nur Spuren von Nebenprodukten.

Der Konstitutionsnachweis für das Produkt gelang durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie und gezielte Reduktion der BrF_2 -Gruppe mit Oxalsäure. Die GC/MS-Analyse bestätigte BrCN als Hauptkomponente in der Reaktionslösung.

Trimethylsilylcyanid besitzt sowohl eine ausreichende Lewis-Acidität, um ein Fluoratom der hypervalent gebundenen BrF_2 -Gruppe zu polarisieren, als auch die erforderliche Nukleophilie (CN-Gruppe), um die Cyan-Gruppe zu übertragen.

Die Aktivierung der BrF_2 -Gruppe in NCBrF_2 durch das Coprodukt Me_3SiF für weitere nukleophile Angriffe kann ausgeschlossen werden, da Me_3SiF mit 30,3 kcal/mol eine kleinere Fluoridionenaffinität besitzt als Me_3SiCN mit 39,5 kcal/mol. Diese Fluoridionenaffinitäten wurden für die Gasphase berechnet (Methode B3LYP mit Basissatz 6-31G*).

Bei Acetonitril-freiem Cyanbromdifluorid liegt das Resonanzsignal der BrF_2 -Gruppe im ^{19}F -NMR-Spektrum bei $\delta = -35,2$ ppm. Der hochfrequente Wert stimmt mit der Abwesenheit eines Elektronendonors überein. Tab. 28 gibt die Verschiebungswerte von NCBrF_2 in Abhängigkeit von der Acetonitrilkonzentration an. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Bindungssituationen am Brom(III)-Zentrum wirken sich kaum auf das Kohlenstoffatom der Cyan-Gruppe aus. Es wird nur eine geringe Abschirmung mit sinkendem MeCN-Gehalt beobachtet, verursacht durch die ansteigende induktive Wirkung der BrF_2 -Gruppe.

Tab. 28: Abhängigkeit der NCBrF_2 -NMR-Daten von Acetonitril

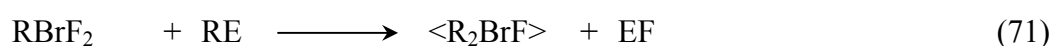
		^{19}F	^{13}C
		$\delta (\text{BrF}_2)$ [ppm]	$\delta (\text{NC})$ [ppm]
$\text{NCBrF}_2 +$	$\gg 2,5$ MeCN	-44,6	87,1
	2,5 MeCN	-36,6	84,6
	0 MeCN	-35,2	84,2
<i>zum Vergleich:</i>	$\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_2$	-48,9	
	<i>p</i> - $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$	-61,7	

Die Streckschwingung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe tritt im Raman-Spektrum bei $\bar{\nu} = 2208 \text{ cm}^{-1}$ auf. Dieser Wert erscheint bei tieferen Frequenzen als die entsprechende Schwingung in Bromcyanid ($\bar{\nu} = 2187 \text{ cm}^{-1}$)^[165].

3.8 Die Darstellung unsymmetrischer Diaryl- und verwandter Bromonium-Salze

Die Darstellung symmetrischer Diorganobromonium-Salze $[R_2Br]X$ wurde schon früher beschrieben. Hierbei sind sehr unterschiedliche Reaktionswege beschriftet worden (siehe Kapitel 1). Organobromdifluoride wurden z.B. von *Nesmeyanov* als Zwischenstufe für die Bildung von Bromonium-Salzen postuliert ^[52], doch erst die Isolierung von $ArBrF_2$ durch *Giesen* erbrachte den Nachweis für deren Existenz ^[46].

Giesen konnte zeigen, dass die Lewis-Acidität des Organylüberträgerreagenzes entscheidend ist, ob die Umsetzung mit Bromtrifluorid auf der Stufe der monosubstituierten Organobromdifluoride bleibt oder eine Weiterreaktion zum Diarylbromonium-Ion erfolgt ^[87].



R = Arylgruppe

E = Lewis-acides Zentrum

Die Lewis-Acidität eines Organylüberträgerreagenzes REX_n wird wesentlich bestimmt durch die Art des Zentralatoms E und die Co-Liganden X der Verbindung wie z.B. $RSiF_3$, $RSiMe_3$, RBF_2 etc. Die Organyl-Gruppe übt einen zusätzlich differenzierenden Einfluss auf die Acidität aus.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Aryltrimethylsilane, -stannane und Diarylquecksilberverbindungen bei gezielt gewählter Stöchiometrie nicht in der Lage sind, Diarylbromonium-Salze zu bilden. Die Zweitsubstitution an Fluorphenyl- und (Trifluormethyl)phenylbromdifluoriden (Gleichung 71) erfordert eine stärkere Lewis-Säure zur Fluoridabstraktion als im ersten Schritt aufgrund der geringen Fluoriddonoreigenschaft von $ArBrF_2$.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Arylbromdifluoride bieten eine gute Ausgangsbasis, um in einer zweiten Stufe unsymmetrische Diorganobromonium-Salze darzustellen. In vielen Bereichen der Element-Fluor-Chemie haben sich Organylbromdifluoride als gute Lewis-saure Überträger von Organylgruppen erwiesen ^[166-169]. Fluor- und Perfluororganylbromdifluoride besitzen eine Fluoridionenaffinität von 80 bis >90 kcal/mol und somit eine

ausreichende Lewis-Acidität, um die Zweitsubstitution bei Arylbromdifluoriden durchzuführen. Ferner stellt das Coprodukt $[\text{BF}_4]^-$ ein schwach koordinierendes Anion dar und ist damit als Gegenion für das elektrophile Kation geeignet.



Ochiai und *Frohn* haben auf Grundlage dieser Überlegungen – ausgehend von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ – bereits unsymmetrische Aryl(alkenyl/alkinyl)bromoniumtetrafluoroborate dargestellt^[81, 82].

Diarylbromonium-Salze zeichnen sich im Vergleich zu den verwandten Arylbromdifluoriden durch eine höhere Temperaturbeständigkeit aus. So zersetzt sich $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_2$ bei Temperaturen oberhalb von 122 °C, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}][\text{BF}_4]$ hingegen erst ab 290 °C. Die Temperaturstabilität wird jedoch stark durch das Anion beeinflusst^[55]. Die abgeschwächte Oxidationswirkung bei Bromonium-Salzen beruht darauf, dass positive Ladung vom Brom(III)-Zentrum auf beide Arylgruppen übertragen wird (σ -System) und das π -System der beiden Arylgruppen stark polarisiert wird und zu einer elektrostatischen Verstärkung der Br-C-Bindung führt.

Die Darstellung von Bromonium-Ionen erfolgte bei dieser Arbeit mit dem Ziel, die Stabilität von 4-F-2-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ durch Transformation zu erhöhen und ein Derivat zur Konstitutionsanalyse des ursprünglichen Bromans zu generieren.

Zur Darstellung wurde eine Dichlormethan-Lösung von Arylbordifluorid mit dem Rohprodukt aus dem Reaktionsansatz von 4-F-2-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ umgesetzt. Dabei war darauf verzichtet worden, 4-F-2-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ nach der Darstellung zu isolieren, um die schnelle Zersetzung des Bromans zu vermeiden. Auf diese Weise wurden drei Bromonium-Derivate von 4-F-2-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ sowie eines von 4-F-3-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ dargestellt.

Bei der Darstellung wurde die vollständige Umsetzung durch einen deutlichen Farbumschlag am Äquivalenzpunkt angezeigt. Die Isolierung der Bromonium-Salze bereitete aber Schwierigkeiten. Im Gegensatz zu Bis(pentafluorphenyl)bromoniumtetrafluoroborat sind die dargestellten Bromonium-Salze bei -40 °C sehr gut in Dichlormethan und Acetonitril löslich. In *n*-Pentan und Diethylether sind die Verbindungen unlöslich. In Mischungen aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeCN}$ und *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 lösen sie sich teilweise. In vielen Experimenten wurde versucht, mit Mischungen dieser Lösemittel eine befriedigende Reinigung zu erreichen. Dies

gelang jedoch nicht, so dass die Bromonium-Salze nur in Reinheiten von 50 – 70 % isoliert werden konnten. Dieses Ergebnis überrascht, da *Ochiai* und *Frohn* die Reinigung anderer partiell fluorierter Bromonium-Salze durch Waschen mit *n*-Hexan bei Raumtemperatur beschreiben ^[81]. Es ist anzunehmen, dass sowohl die Trimethylsilylgruppe als auch das Verhältnis von Wasserstoff- zu Fluoratomen in den Arylgruppen für gute Löslichkeiten sowohl in polaren als auch unpolaren Lösemitteln verantwortlich sind.

Die ¹⁹F-NMR-Verschiebungswerte der C-gebundenen Fluoratome in den unsymmetrischen Diarylbromonium-Salzen zeigen nur geringe Unterschiede zu den Arylbromodifluorid-Stammolekülen. Das Fluoratom der 4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃-Gruppe erfährt durch eine steigende Anzahl an Fluoratomen in der zweiten Arylgruppe einen Hochfrequenzshift (außer in Verbindung **I**), der durch die stärkere induktive Wirkung von Br(III), hervorgerufen durch die zweite Arylgruppe, bewirkt wird. Das kationische Brom(III)-Zentrum wirkt vornehmlich polarisierend auf die fluorärmere Arylgruppe. Auch im Bromonium-Salz **IV** findet man für die 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃-Gruppe eine geringe ¹⁹F-NMR-Hochfeldverschiebung relativ zum Broman.

Tab. 29: ¹⁹F-NMR-Daten von unsymmetrischen Diarylbromonium-Salzen

[RR'Br][BF ₄]		R	R'			
R =	R' =	δ (4-F) [ppm]	δ (F ²) [ppm]	δ (F ^{3,5}) [ppm]	δ (F ⁴) [ppm]	δ ([BF ₄]) [ppm]
I	4-F-2-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ 2-FC ₆ H ₄	-107,4	-106,3	-	-	-149,5
II	3,5-F ₂ C ₆ H ₃	-104,3	-	-102,1	-	-147,8
III	3,4,5-F ₃ C ₆ H ₂	-103,3	-	-125,3	-150,4	-148,1
IV	4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ 3,5-F ₂ C ₆ H ₃	-91,6	-	-102,0	-	-148,0
<i>zum Vergleich:</i>						
4-F-2-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂		-106,1	-	-	-	-
4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂		-93,8	-	-	-	-
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂		-	-110,2	-	-	-

3.8.1 Versuch zur Darstellung von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{Br}][\text{BF}_4]$

Die Pentafluorphenyl-Gruppe ist vorteilhaft zur Stabilisierung stark elektrophiler Kationen. Temperaturempfindliches NCBrF_2 sollte in ein thermisch stabileres Pentafluorphenyl(cyan)-bromoniumtetrafluorborat überführt werden.

Die Reaktion von $\text{NCBrF}_2 \cdot x \text{ MeCN}$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ bei -78°C ergab bei äquivalentem Ansatz der Komponenten keine erkennbare Reaktion. Auch blieb der Farbumschlag am Äquivalenzpunkt aus. Die ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigte ein komplexes Produktgemisch mit mindestens zwei C_6F_5 -haltigen Komponenten. Daneben konnte die Bildung von $[\text{BF}_4]^-$ beobachtet werden. Das relative Molverhältnis der drei Komponenten betrug 1,6 : 1,0 : 4,1.

Die Integralverhältnisse im ^{19}F -NMR-Spektrum sprechen nicht für die Bildung von $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{Br}][\text{BF}_4]$ oder für ein Produktgemisch der beiden symmetrischen Diorgano-bromonium-Ionen $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]^+ / [(\text{CN})_2\text{Br}]^+$.

Die Verschiebungswerte von $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ variieren nur geringfügig gegenüber Pentafluorbrombenzen, was für die Übertragung der C_6F_5 -Gruppe auf das Brom(III)-Zentrum mit nachfolgender Reduktion unter Eliminierung der Co-Liganden zu C_6F_5 sprechen würde.

Tab. 30: ^{19}F -NMR-Daten der Hauptkomponenten der Reaktion von $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ und NCBrF_2

	$\delta (\text{F}^{2,6})$ [ppm]	$\delta (\text{F}^{3,5})$ [ppm]	$\delta (\text{F}^4)$ [ppm]	relativer Anteil
$\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$	-132,6	-160,4	-154,4	1,6
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Y}^*$	-135,4	-164,1	-157,2	1,0
$[\text{BF}_4]^-$	-144,2			4,1
<i>zum Vergleich:</i> $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}]^+ [55]$	-129,8	-156,2	-140,2	
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$	-133,5	-161,0	-154,9	
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$	-141,6	-161,8	-156,4	
$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	-136,9	-162,9	-154,3	
$\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$	-132,5	-159,2	-143,5	
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]^- [170]$	-135,2	-165,3	-160,7	$\delta(\text{BF}_3) = -133,4$

* vermutlich Anion: $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Y}]^-$

Nach Trocknung des Reaktionsansatzes bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde der Rückstand aus einem Acetonitril/*n*-Pentan-Gemisch umkristallisiert und mit einem Acetonitril/Diethylether-Gemisch von weiteren Verunreinigungen befreit.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum des Produktgemisches konnten nach diesem Reinigungsschritt keine Verbindungen zugeordnet werden. Weder die Verschiebungswerte noch die Signalintegrale stimmten mit bekannten C_6F_5 -haltigen Verbindungen überein. Die Darstellung von Pentafluorphenyl(cyan)bromoniumtetrafluorborat war somit nicht erfolgreich.

4 Experimenteller Teil

4.0 Allgemeine Vorbemerkungen

4.0.1 Arbeitsmethoden

Die Experimente wurden - soweit nicht anderweitig beschrieben - unter Argonschutzgasatmosphäre (Ar 4.8 mit folgenden Verunreinigungen: < 10 ppmV N_2 , < 5 ppmV H_2O , < 2 ppmV O_2 , $< 0,5$ ppmV C_nH_m , $< 0,1$ ppmV H_2) durchgeführt. Argon wurde nachgetrocknet (Sicapent[®], Trockenstrecke $\varnothing = 1,5$ cm, $h = 20$ cm).

Hydrolyseempfindliche Feststoffe wurden in einer Glovebox (Firma Braun, Gasreinigung MB 100 G) unter trockener Argonatmosphäre ($H_2O < 1$ ppm) gehandhabt.

Als perfluorierte Reaktionsgefäße wurden FEP-Fallen in drei verschiedenen Größen ($\varnothing_a = 4,10$ mm, $\varnothing_i = 3,50$ mm ("Inliner"); $\varnothing_a = 9,0$ mm, $\varnothing_i = 8,0$ mm ("8 mm FEP-Falle"); $\varnothing_a = 25,4$ mm, $\varnothing_i = 23,0$ mm ("23 mm FEP-Falle") verwendet. Zusätzlich wurden PFA-Fallen mit den Abmessungen $\varnothing_a = 14,0$ mm, $\varnothing_i = 11,7$ mm eingesetzt. Lösungen und Suspensionen wurden mittels „Überdrucktechnik“ von Falle zu Falle überführt. Dazu wurde die Ausgangs- und Zielfalle jeweils mit doppelt durchbohrtem Teflonstopfen über einen Teflonschlauch ($\varnothing_a = 1,5$ mm; $\varnothing_i = 0,7$ mm oder $\varnothing_a = 3,0$ mm; $\varnothing_i = 2,0$ mm) verbunden. An der zweiten Bohrung der Ausgangsfalle wurde Argonüberdruck ($\ll 500$ hPa) aufgebaut. Nach Absenken des Teflon-Transferschlauches in die Lösung/Suspension der Ausgangsfalle erfolgte deren Transfer in die Zielfalle. Die Zielfalle wurde durch einen schwachen Argonstrom an der zweiten Bohrung vor dem Eindringen von Feuchtigkeit geschützt (Abb. 9 und Abb. 10).

Zur Verringerung der elektrostatischen Aufladung der Fluorpolymer-Reaktionsgefäße wurden diese vor Wägungen ca. 30 Sekunden mit einem Deionisationsgebläse (Sartorius, YIB01-0DR) behandelt.

Beim Einsatz größerer FEP-Fallen ($\varnothing_a > 14$ mm) im Vakuum wurden diese durch ein außen eng anliegendes Glasrohr oder eine VA-Feder ($W = 1$ mm) vor Deformation geschützt.

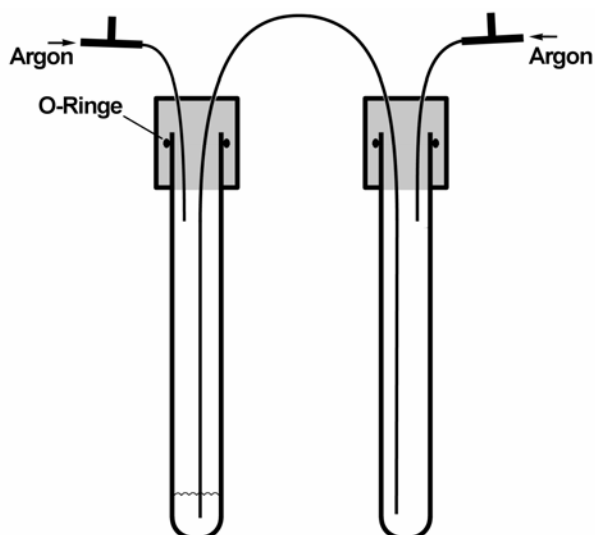


Abb. 9: Überdrucktechnik bei
8 mm FEP-Fallen

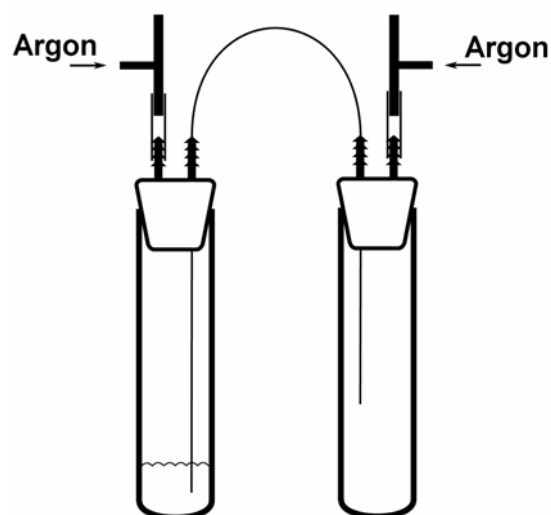


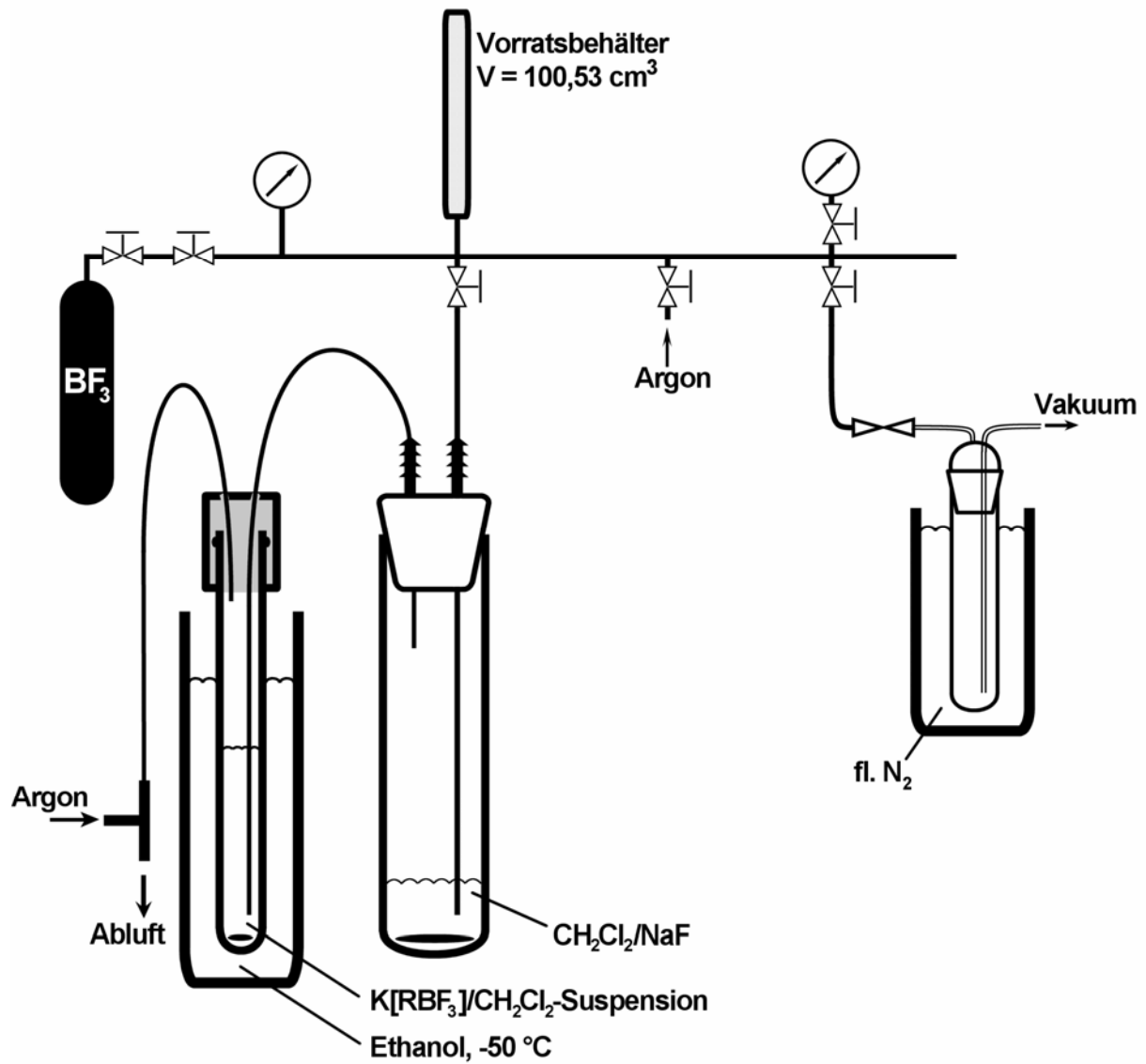
Abb. 10: Überdrucktechnik bei
23 mm FEP-Fallen

Kältebäder unter 0 °C wurden aus Ethanol mit flüssigem Stickstoff und Trockeneis hergestellt.

Arbeiten im Vakuum erfolgten - wenn nicht anders beschrieben - bei ca. 0,03 hPa (FV = Feinvakuum).

Die bei Arbeiten mit HF oder hydrolysierbaren Fluorverbindungen verwendeten Komponenten aus perfluorierten Kunststoffen bestanden aus FEP, einem Tetrafluorethylenhexafluorpropylen-Blockcopolymer: $[-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3))_m]_x$; *mp*: ca. 270 °C; max. Arbeitstemperatur: 205 °C, aus PTFE, Poly(tetrafluorethylen), $(-\text{CF}_2\text{CF}_2)_n$, max. Arbeitstemperatur: 260 °C, oder aus PFA, einem Perfluoralkoxy-Blockcopolymer $[-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-(\text{CF}(\text{OR}_f)-\text{CF}_2)_m]_x$, max. Arbeitstemperatur: 260 °C.

Das Einleiten von leicht hydrolysierbaren Gasen wie BF_3 , SiF_4 , etc. in Reaktionsansätze (FEP-Fallen mit doppelt durchbohrten Teflonstopfen) erfolgte mittels Teflonschlauch. Um Spuren HF z.B. aus BF_3 zu entfernen, wurde der Gasstrom vorher durch eine gerührte Suspension von NaF in CH_2Cl_2 (23 mm FEP-Falle mit doppelt durchbohrtem Teflonstopfen) geleitet. Die Reaktionsfalle wurde durch einen schwachen Argonstrom am Fallenausgang vor dem Eindringen von Feuchtigkeit geschützt.

Abb. 11: Apparatur zur BF_3 -Einleitung

4.0.2 NMR-Spektroskopie

¹H-NMR-Spektroskopie:

Messfrequenz: BRUKER WP 80 SY (SY = 80,13 MHz)
BRUKER AVANCE 300 (BF1 = 300,13 MHz)
BRUKER AVANCE DRX 500 (BF1 = 500,13 MHz)

Die Resonanzen wurden auf ein ¹H-Signal des verwendeten Lösemittel als Sekundärstandard bezogen: CH₂Cl₂: 5,32 ppm; CH₃CN: 1,98 ppm; (CH₃CH₂)₂O: 1,26 ppm und auf δ(SiMe₄) = 0 ppm referenziert.

¹¹B-NMR-Spektroskopie:

Messfrequenz: BRUKER AVANCE 300 (BF1 = 96,29 MHz)
BRUKER AVANCE DRX 500 (BF1 = 160,46 MHz)

Die Verschiebungen wurden auf den SR-Wert einer BF₃·OEt₂/CDCl₃-Lösung (Volumenanteil φ = 15 %) bei 24 °C (δ = 0 ppm) bezogen.

¹³C-NMR-Spektroskopie:

Messfrequenz: BRUKER AVANCE 300 (BF1 = 75,47 MHz)

Die Resonanzen wurden auf ein ¹³C-Signal der verwendeten Lösemittel als Sekundärstandard bezogen: CD₃CN: 118,69 ppm; CD₂Cl₂: 54,00 ppm und auf δ(SiMe₄) = 0 ppm referenziert.

¹⁹F-NMR-Spektroskopie:

Messfrequenz: BRUKER WP 80 SY (SY = 75,39 MHz)
BRUKER AVANCE 300 (BF1 = 282,40 MHz)

Als sekundärer Standard wurde C₆F₆ (δ = -162,90 ppm) bzw. CF₃C₆H₅ (δ = -63,90 ppm) bezogen auf CCl₃F (δ = 0 ppm) intern verwendet oder es wurde mittels SR-Wert auf eine Referenzprobe (5 μL C₆F₆ in 500 μl gleichen Lösemittels bei der jeweiligen Messtemperatur) referenziert.

²⁹Si-NMR-Spektroskopie

Messfrequenz: BRUKER AVANCE 300 (BF1 = 59,63 MHz)

Die Verschiebungen wurden auf den SR-Wert einer Lösung von SiMe₄ in CH₂Cl₂ bei 24 °C (δ = 0 ppm, φ = 1 %) bezogen ^[171].

¹¹⁹Sn-NMR-Spektroskopie

Messfrequenz: BRUKER AVANCE 300 (BF1 = 111,92 MHz)

Die Verschiebungen wurden auf den SR-Wert einer Lösung von SnMe₄ in CH₂Cl₂ bei 24 °C ($\delta = 0$ ppm, $\varphi < 10$ %) bezogen ^[171].

Die Messtemperatur betrug 35 °C am 80 MHz-Spektrometer und 24 °C am 300 MHz- und 500 MHz-Spektrometer, wenn nicht anders angegeben. NMR-Verschiebungswerte tief-frequent zum Standard sind mit einem negativen Vorzeichen versehen. Die Multiplizität der NMR-Signale wird wie folgt charakterisiert:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qu = Quintett, dez = Dezett, m = Multipllett, br = breites, nicht aufgespaltenes Signal, $\tau_{1/2}$ = Halbwertsbreite in Hz; J = Kopplungskonstante, Betrag in Hz. Satelliten werden unter Angabe der Zahl der zwischen den koppelnden Kernen liegenden Bindungen dem Satellit erzeugenden Kern nachgestellt und mit * gekennzeichnet.

Die ¹H-NMR-Spektren der bei Raumtemperatur flüssigen Silane und Stannane (RSiMe₃ und RSnMe₃) wurden unverdünnt mit CD₃CN-Film gemessen und deren Verschiebungswerte mit einer Korrektur $\Delta\delta$ versehen. $\Delta\delta$ wird experimentell aus den Verschiebungswerten der Methylgruppen einer Lösung von 10 μ L *m*-FC₆H₄SiMe₃ in 500 μ L CH₃CN und der unverdünnten Substanz – jeweils gemessen mit CD₃CN-Film – bestimmt und beträgt 0,892: $\Delta\delta = \delta(\text{CH}_3)_{\text{Lsg.}} - \delta(\text{CH}_3)_{\text{unverd.}}$. Dieser Wert wird zu allen Verschiebungswerten der unverdünnt gemessenen Silane und Stannane addiert.

Die Kopplungskonstanten wurden bei Spektren erster Ordnung oder annähernd erster Ordnung direkt aus den Peakmaxima bestimmt. Bei komplexen symmetrischen Signalen wurde der Verschiebungswert des Signalzentrums angegeben, bei unsymmetrischen der intensitätsstarke Bereich. Bei Spektren höherer Ordnung mit dem Erscheinungsbild einer einfachen Multiplizität wird dieses Pseudo-Multipllett in Anführungsstriche angegeben.

Reaktions- und Nebenprodukte, die anhand ihrer Verschiebungswerte mit Hilfe von Literaturwerten nicht zugeordnet werden konnten, werden in absteigender Reihenfolge mit Z, Y, X usw. bezeichnet, wobei die Kennzeichnung sich nur auf den jeweiligen Versuch bezieht. Die Kopplungskonstanten dieser Verbindungen werden ohne nähere Zuordnungen aufgeführt. Zuordnungsvorschläge, die plausibel, aber nicht zweifelsfrei sind, werden in Parenthese gesetzt.

Die Position der Substituenten in Phenylverbindungen wird auf die Position der Brom(III)-Gruppe im Endprodukt bezogen. Die Kohlenstoffatome werden mit Cⁿ ausgezeichnet und die daran gebundenen Fluor-Substituenten mit Fⁿ oder *o*-, *m*-, *p*-F.

Bei ¹³C-NMR-Spektren wurden die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten – soweit möglich – aus den gekoppelten ¹³C-NMR-Spektren entnommen, ansonsten aus den breitbandenkoppelten ¹³C{¹H}- bzw. ¹³C{¹⁹F}-NMR-Spektren.

4.0.3 Nomenklatur

Die Nomenklatur entspricht nicht in allen Fällen den IUPAC-Empfehlungen, sondern wurde so gewählt, dass aufeinander bezogene Verbindungen leicht erkannt werden können (Beispiel: *o*-FC₆H₄Br und *o*-FC₆H₄BrF₂). Brom wurde bei gesättigten, ungesättigten und aromatischen organischen Verbindungen mit Position 1 versehen. Weitere Substituenten werden gemäß den Prioritätsregeln positioniert. [48, 49]

Arylbrom(III)verbindungen werden nicht gemäß den IUPAC-Empfehlungen für organische Chemie als Difluor(fluorphenyl)-λ³-bromane (alternativ: (Difluor-λ³-bromanyl)fluorbenzen), sondern – ausgehend vom Stammsystem BrF₃ – als Arylbromdifluoride bezeichnet. Die Verbindungsklasse als solche wird „Broman“ genannt (in Anlehnung an das Stammhydrid BrH [48]).

4.0.4 Raman-Spektroskopie

Raman-Messungen wurden mit dem FT-Spektrometer Bruker RFS 100/S (Anregung: Nd-YAG Laser, 1064 nm Linie, optische Ausgangsleistung ≤ 500 mW) mit einer Auflösung von 2 cm⁻¹ und 128 Scans durchgeführt. Die Datenverarbeitung erfolgte mit der Software Opus 4.0. Hydrolyseempfindliche Proben wurden in verschlossenen FEP-Inlinern in der 180°-Rückstreugeometrie vermessen. Die Messtemperatur wird den Spektren vorangestellt. Es wurde der Stokes-Bereich von 50 – 4000 cm⁻¹ ausgewertet. Zur Durchführung der Fouriertransformation wurden der Blackman Harris-4-Term und ein Zero-Filling-Factor von 2 verwendet. Die Angabe der Peakmaxima erfolgt in Wellenzahlen $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) mit der Bandenintensität relativ zur intensivsten Bande.

4.0.5 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte bis ca. 250 °C wurden mit dem Schmelzpunktbestimmungsgerät Typ B 510 K der Fa. Büchi Laboratoriums-Technik AG gemessen. Die Substanzen wurden in abgeschmolzenen Glasröhrchen oder verschlossenen FEP-Kapillaren im Silikonbad mit einer Aufheizrate von ca. 1 °C pro Minute erhitzt. Das Thermometer war mit Benzoesäure ($mp = 121$ °C) kalibriert.

4.0.6 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die Analyse wurde mit einem NETZSCH 204 „Phoenix“ Messgerät durchgeführt. Dieses Gerät ist mit einer CC 200 Steuerung, einem Mikroprozessorsystem TASC 414/3A und einem Arbeitsplatzrechner verbunden. Die Kalibrierung der Messanordnung war mit Standardmaterialien erfolgt. Die Abweichung von der Grundlinie beträgt $\pm 0,2$ mW im Bereich von -150 °C bis 700 °C.

Typische Einwaagen lagen zwischen 2 und 5 mg Feststoff. Die Temperaturdifferenz der Probe im Aluminiumtiegel mit gelochtem Deckel und der Referenzprobe (leerer Aluminiumtiegel mit gelochtem Deckel) wird mit gekoppelten Wärmekapazitätssensoren gemessen. Die Messung erfolgt bei einem linearen Aufheizprogramm (5 oder 10 K/min). Als Schutz- und Spülgas wurde trockenes Stickstoffgas verwendet. Die Rohdaten werden mit der NETZSCH Proteus Software (Version 4.2) bearbeitet und ausgewertet.

4.0.7 GC/MS-Analyse

1) Hochleistungsmassenspektrometer AMD 604, gekoppelt mit einem Gaschromatographen HP 5890 (Serie II Plus)

Trennsäule: HP 5; 95 % Methyl-, 5 % Phenylsilicon, chemical bonded; Länge = 30 m;
 $\varnothing = 0,32$ mm, Schichtdicke = 0,25 μm ,

Kopplungskapillare: Quarz, MeSiI-desaktiviert

Temperaturen: Injektor: 240 °C

Kapillarsäule: 70 – 240 °C bei 10 °C/min

Transferleitung: 210 °C

Trägergas: Helium, Fließgeschwindigkeit: 1,5 mL/min

Scanbereich: 41 – 800 m/z

Injektionsvolumen: 0,5 μL

2) Quadrupol-Massenspektrometer Agilent HP 5973N MSD, gekoppelt mit einem Gaschromatographen Agilent HP 6890N (Kaltaufgabesystem und automatischer Probengeber Agilent HP 7683)

Trennsäule: HP 5-MS; 95 % Methyl-, 5 % Phenylsilicon, chemical bonded; Länge = 50 m; $\varnothing = 0,20$ mm, Schichtdicke = 0,33 μm

Trägergas: Helium, Fließgeschwindigkeit: 22 cm/min (linear mit Flusskontrolle)

Temperaturen: Aufgabetemperatur: 50 °C

Heizrate: 300 °C/min

Endtemperatur: 250 °C

Kapillarsäule: 50 – 300 °C bei 5 °C/min

Scanbereich: 10 – 800 m/z

Massenspektrometrische Untersuchungen (EI-Methode) wurden mit den oben aufgeführten Systemen durchgeführt. Ausgehend vom Molekülradikalkation M^+ werden kationische und radikalkationische Fragmente vereinfacht als $[\text{M}^+ - \text{X}]$ formuliert. (X = abgespaltener, nicht detektierter Teil)

4.0.8 Lösemittel

Die verwendeten Lösemittel wurden nach Standardmethoden gereinigt, getrocknet und ggfs. über Molsieb (3 Å) aufbewahrt ^[172].

Molsieb (3 Å, Merck) wurde mit Wasser eine Stunde bei 90 °C erwärmt, dekantiert und in einer Glasfalle im Feinvakuum langsam innerhalb von einer Stunde auf 350 °C erhitzt. Die Temperatur wurde dann 4 Stunden konstant gehalten. Die Aufbewahrung erfolgte unter Argon in einer Glasfalle.

Diethylether, n-Hexan, n-Pentan und Toluol wurden abweichend über Natrium aufbewahrt.

Tetrahydrofuran wurde vor Verwendung frisch über LiAlH₄ destilliert.

Acetonitril wurde eine Stunde mit Kaliumpermanganat (5 g pro Liter Lösemittel) unter Rückfluss gekocht, abdestilliert, über P₄O₁₀ destilliert und über Molsieb (3 Å) aufbewahrt.

1,1,1,3,3-Pentafluorbutan wurde in Gegenwart von P₄O₁₀ destilliert und über Molsieb (3 Å) aufbewahrt.

Dichlormethan wurde jeweils mehrfach mit konzentrierter Schwefelsäure, 5%iger NaHCO₃-Lösung und abschließend mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Vortrocknung mit Na₂SO₄ wurde über P₄O₁₀ destilliert und über Molsieb (3 Å) aufbewahrt.

4.0.9 Ausgangsverbindungen aus dem Laborbestand

Ar	Messer/Air Liquide Ar 4.8
aHF	Solvay Fluor und Derivate GmbH
BF ₃	Messer BF ₃ 1.7; Air Liquide BF ₃ 1.5
B(OCH ₃) ₃	Merck, > 99 %, vor Gebrauch über Natrium destilliert
Brom	Riedel-de-Haën, reinst
Butyllithium	Sigma-Aldrich, 2,5 M in n-Hexan

CaH ₂	Aldrich, zur Synthese (CaH ₂ -Brocken, vor Gebrauch unter Argonatmosphäre zerstoßen)
CdCl ₂	Merck, p.a.
CdBr ₂	Laborbestand
CD ₂ Cl ₂	Deutero GmbH, 99,6 Atom-% D
CD ₃ CN	Deutero GmbH, 99,6 Atom-% D
CDCl ₃	Aldrich Chemie, 99,6 Atom-% D
C ₂ H ₂ O ₄ · 2 H ₂ O	Merck, 97 %
[(CH ₃) ₄ N] F	Laborbestand
C ₆ H ₅ F	Bristol Organics Ltd.; Merck
C ₆ H ₅ CF ₃	Fluorochem Ltd.; Merck
C ₆ F ₅ Br	Institute of Organic Chemistry, Novosibirsk, 99 %
C ₆ F ₆	Bristol Organics Ltd.
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ Br	Fluka; Fluorochem Ltd.; ABCR, 98 %
<i>m</i> -FC ₆ H ₄ Br	Riedel-de-Haën; ABCR, 98 %
<i>p</i> -FC ₆ H ₄ Br	Merck; Riedel-de-Haën; ABCR, 98 %
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ I	ABCR, 98 %
<i>o</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ Br	ABCR, 98 %
<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ Br	Merck-Schuchardt
<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ Br	ABCR, 98 %
F ₂	Solvay Fluor und Derivate GmbH
IF ₅	Laborbestand
HgCl ₂	Riedel-de-Haën
(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₂ Hg	Laborbestand, > 99 %
KF	Riedel-de-Haën
K [HF ₂]	Riedel-de-Haën, reinst
Li [AlH ₄]	Merck-Schuchardt, Pulver zur Synthese
NaF	Laborbestand (getrocknet 5 h bei 350 °C im Feinvakuum)
Me ₃ SiCl	Merck; Janssen Chimica, > 97 %
Me ₃ SiCN	Sigma-Aldrich; Fluka 98 %
Me ₃ SnCl	Laborbestand
Mg	Merck, Späne (nach Grignard)
P ₄ O ₁₀	Merck, p.a.

4.1 Darstellung von Ausgangsverbindungen

4.1.1 Bromtrifluorid

Über P_4O_{10} destilliertes Brom (16,43 g, 0,103 mol) wurde bei 0 °C in einer Quarzglasapparatur (Reaktions-Quarzglasfalle bei 0 °C, Schutz-Quarzglasfalle bei -80 °C, Blasenähler mit Perfluordecalin) mit Fluor (25 Vol-% im Gemisch mit N_2 , 4,99 L F_2 , 0,223 mol F_2) umgesetzt. Durch N_2 ausgetragenes Brom (ca. 50 % des eingesetzten Br_2) wurde in der -80 °C kalten Quarzglasfalle aufgefangen. Nach beendeter Reaktion (positiver Test auf F_2 mit feuchtem KI-Papier) wurde zur Entfernung von gelöstem Fluor 30 min mit N_2 gespült. BrF_3 wurde anschließend, ohne vorherige Destillation, aus der Reaktionsfalle in eine Edelstahlbombe überführt, im Feinvakuum bei -20 bis -30 °C jeweils 1 Minute lang zweimal statisch und einmal dynamisch entgast und abschließend bei Raumtemperatur unter Argon gelagert. Die Entnahme erfolgte aus dem Edelstahlzylinder mit aufgesetztem VA-T-Stück und Kugelhahn über einen Teflonschlauch unter Verwendung eines geringen Argonüberdrucks.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, unverdünnt, CD_3CN -Film) δ/ppm

BrF_3 -24,3 ppm (s, $\tau_{1/2} = 19$ Hz)

Bromtrifluorid einer Charge, die mit unverdünntem F_2 erhalten und einige Jahre in einer Edelstahlbombe gelagert worden war, zeigte in CH_2Cl_2 -Lösung (mit Zusatz von 3 mol MeCN bezogen auf BrF_3) bei -50 °C folgendes ^{19}F -NMR-Spektrum:

^{19}F -NMR (75,39 MHz, -50 °C, $CH_2Cl_2/MeCN$ -Lösung, CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

BrF_3 -14,7 ppm (s br, $\tau_{1/2} = 2100$ Hz)

BrF_5 127,9 ppm (d, $^2J(F_{eq}, F_{ax}) = 65$ Hz, 4 F, F_{eq}), 255,5 ppm (qu, $^2J(F_{ax}, F_{eq}) = 65$ Hz, 1 F, F_{ax})

(unverdünnt: $\delta(F_{eq}) = 132$ ppm, $\delta(F_{ax}) = 270$ ppm, $^2J(F_{eq}, F_{ax}) = 75$ Hz ^[173])

Molprozent: 97,5 % BrF_3 , 2,5 % BrF_5

4.1.2 Aryldifluorborane

allgemeine Methode:

Kaliumaryltrifluorborat ^[170] (1 mmol) wurde in 2 mL CH₂Cl₂ suspendiert und intensiv gerührt. Bei –50 °C wurde BF₃-Gas (5 mmol) eingeleitet (Apparatur siehe Abb. 11, S. 75). Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Suspension zur Vervollständigung der Reaktion noch eine Stunde gerührt. Der Reaktionsansatz wurde bei –78 °C zweimal im statischen Vakuum (Membranvakuumpumpe, 25 hPa) und einmal im dynamischen Vakuum jeweils 3 Minuten entgast. Die Mutterlauge wurde bei Raumtemperatur vom Feststoff abgetrennt. Der Feststoff wurde zweimal mit 2 mL CH₂Cl₂ gewaschen und die vereinigten Mutterlaugen mit C₆F₆ (30 µL, 0,261 mmol) als internem Standard zur ¹⁹F-NMR-spektrometrischen Gehaltsbestimmung versetzt.

Für die nachfolgenden Reaktionen wurden Aryldifluorboran-Lösungen in CH₂Cl₂ verwendet.

4.1.2.1 *ortho*-Fluorphenyldifluorboran

Ansatz: K [*o*-FC₆H₄BF₃] 362,79 mg (1,80 mmol)
 BF₃ 575 mL (23,51 mmol)

Ausbeute: 1,33 mmol (74 %) *o*-FC₆H₄BF₂

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, –10 °C, Lösung in CH₂Cl₂, CD₃CN-Film) δ/ppm

o-FC₆H₄BF₂ –84,9 ppm (s br, τ_{1/2} = 168 Hz, 2 F, BF₂), –102,7 ppm (m, 1 F, F²)

¹H-NMR (300,13 MHz, –10 °C, Lösung in CH₂Cl₂, CD₃CN-Film) δ/ppm

o-FC₆H₄BF₂ 7,12 ppm (dd, ³J(H³,H⁴) = 9 Hz, ³J(H³,F²) = 9 Hz, 1 H, H³), 7,25 ppm (dd, ³J(H⁵,H⁴) = 7 Hz, ³J(H⁵,H⁶) = 7 Hz, 1 H, H⁵), 7,64 ppm (m, H⁶), 7,79 ppm (ddm, ³J(H⁴,H³) = 9 Hz, ³J(H⁴,H⁵) = 7 Hz, 1 H, H⁴)

¹¹B-NMR (96,29 MHz, –10 °C, Lösung in CH₂Cl₂, CD₃CN-Film) δ/ppm

o-FC₆H₄BF₂ 23,1 ppm (s br, τ_{1/2} = 165 Hz)

4.1.2.2 3,5-Difluorphenyldifluorboran

Ansatz: K [3,5-F₂C₆H₃BF₃] 357,87 mg (1,67 mmol)
BF₃ 525 mL (21,45 mmol)

Ausbeute: 1,38 mmol (86 %) 3,5-F₂C₆H₃BF₂

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, Lösung in CH₂Cl₂, CD₃CN-Film) δ/ppm

3,5-F₂C₆H₃BF₂ -90,1 ppm (s br, τ_{1/2} = 161 Hz, 2 F, BF₂), -109,6 ppm (m, 2 F, F^{3,5})

¹H-NMR (300,13 MHz, Lösung in CH₂Cl₂, CD₃CN-Film) δ/ppm

3,5-F₂C₆H₃BF₂ 7,10 ppm (tt, ³J(H⁴,F^{3,5}) = 9 Hz, ⁴J(H⁴,H^{2,6}) = 2 Hz, 1 H, H⁴), 7,40 ppm (m, 2 H, H^{2,6})

¹¹B-NMR (96,29 MHz, Lösung in CH₂Cl₂, CD₃CN-Film) δ/ppm

3,5-F₂C₆H₃BF₂ 23,0 ppm (s br, τ_{1/2} = 156 Hz)

4.1.2.3 3,4,5-Trifluorphenyldifluorboran

Ansatz: K [3,4,5-F₃C₆H₂BF₃] 322,80 mg (1,36 mmol)
BF₃ 313 mL (12,79 mmol)

Ausbeute: 1,24 mmol (91,2 %) 3,4,5-F₃C₆H₂BF₂

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, Lösung in CH₂Cl₂, CD₃CN-Film) δ/ppm

3,4,5-F₃C₆H₂BF₂ -90,5 ppm (s br, τ_{1/2} = 38 Hz, 2 F, BF₂), -134,2 ppm (m, 2 F, F^{3,5}),
-152,0 ppm (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴,H^{2,6}) = 7 Hz, 1 F, F⁴)

¹¹B-NMR (96,29 MHz, Lösung in CH₂Cl₂, CD₃CN-Film) δ/ppm

3,4,5-F₃C₆H₂BF₂ 22,8 ppm (s br, τ_{1/2} = 125 Hz)

4.1.2.4 Pentafluorphenyldifluorboran

Ansatz: K [C₆F₅BF₃] 575,34 mg (2,10 mmol)
 BF₃ 457 mL (18,70 mmol)

Ausbeute: 1,83 mmol (87 %) C₆F₅BF₂

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, Lösung in CH₂Cl₂, CD₃CN-Film) δ/ppm

C₆F₅BF₂ -74,3 ppm (s br, τ_{1/2} = 208 Hz, 2 F, BF₂), -128,9 ppm (m, 2 F, F^{2,6}), -143,7 ppm
(tt, ³J(F⁴, F^{3,5}) = 20 Hz, ⁴J(F⁴, F^{2,6}) = 7 Hz, 1 F, F⁴), -161,2 ppm (m, 2 F, F^{3,5})

4.1.3 Fluorphenyltrimethylsilane

4.1.3.1 *para*- und *meta*-Fluorphenyltrimethylsilan ^[174]

Exemplarischer Ansatz:

Zu Magnesiumspänen (1,22 g, 50 mmol) in 10 mL Diethylether wurde ein Drittel einer Lösung aus *meta*- bzw. *para*-Bromfluorbenzen (8,75 g, 50 mmol) in 10 mL Diethylether getropft. Nach Einsetzen der Reaktion wurde die Zutropfrate der Bromfluorbenzenlösung so reduziert, dass der Ansatz unter leichtem Rückfluss blieb. Nach vollständiger Zugabe wurde noch eine Stunde unter Rückfluss gekocht, bevor der Reaktionsumsatz durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie ermittelt wurde. Bei Raumtemperatur wurde die Reagenzlösung nach Grignard langsam unter Rühren in eine Lösung von frisch destilliertem Chlortrimethylsilan (5,43 g, 50 mmol) in 10 mL Diethylether getropft. Der Reaktionsansatz wurde anschließend zwei Stunden unter Rückfluss gehalten und 16 Stunden bei Raumtemperatur gelagert.

Nach wässriger Aufarbeitung mit einer Lösung von 4,5 g NH₄Cl (84,13 mmol) in 90 mL Wasser und 45 mL 10%iger HCl wurde die Etherphase abgetrennt, die wässrige Phase noch dreimal mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. Die weitere Reinigung erfolgte durch fraktionierte Destillation.

4.1.3.1.1 *para*-Fluorphenyltrimethylsilan ^[174]

bp: 62 - 66 °C (15 hPa)

mp: -24 bis -23 °C

Auswaage: 4,39 g (26,1 mmol)

Ausbeute: 51,2 %

¹⁹F-NMR (75,39 MHz, 35 °C, unverdünnt, CD₃CN-Film) δ/ppm

p-FC₆H₄SiMe₃ -110,9 ppm (tt, ³*J*(F⁴,H^{3,5}) = 9 Hz, ⁴*J*(F⁴,H^{2,6}) = 6 Hz)

p-FC₆H₄Br -114,6 ppm (m)

Molprozent: 97,0 % *p*-FC₆H₄SiMe₃, 3,0 % *p*-FC₆H₄Br

^1H -NMR (300,13 MHz, unverdünnt, CD_3CN -Film) δ/ppm

$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ 0,30 ppm (s, 9 H, CH_3 ; $^{13}\text{C}^*$ (1J) = 119 Hz), 7,00 ppm (m, 2 H, $\text{H}^{3,5}$),
7,47 ppm (m, 2 H, $\text{H}^{2,6}$)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59,63 MHz, unverdünnt, CD_3CN -Film) δ/ppm

$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ -5,0 ppm (dm, $^5J(\text{Si},\text{F}^4) = 1$ Hz)

4.1.3.1.2 *meta*-Fluorphenyltrimethylsilan ^[174]

bp: 69 °C (15 hPa)

mp: -106 °C

Auswaage: 11,72 g (69,6 mmol)

Ausbeute: 68,7 %

^{19}F -NMR (282,40 MHz, unverdünnt, CD_3CN -Film) δ/ppm

$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ -112,8 ppm (dddd, $^3J(\text{F}^3,\text{H}^2) = 9$ Hz, $^3J(\text{F}^3,\text{H}^4) = 9$ Hz, $^4J(\text{F}^3,\text{H}^5) = 5$ Hz,
 $^5J(\text{F}^3,\text{H}^6) = 1$ Hz) (-114,5 ppm ^[175])

$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Br}$ -111,0 ppm (m)

Molprozent: 97,0 % $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$, 3,0 % $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Br}$

^1H -NMR (300,13 MHz, unverdünnt, CD_3CN -Film) δ/ppm

$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ 0,28 ppm (m, 9 H, CH_3 ; $^{13}\text{C}^*$ (1J) = 119 Hz), 6,95 ppm (m, 1 H, H^4),
7,17 – 7,29 ppm (m, 3 H, H^2 , H^5 , H^6)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59,63 MHz, unverdünnt, CD_3CN -Film) δ/ppm

$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ -4,5 ppm (d, $^4J(\text{Si},\text{F}^3) = 2$ Hz)

4.1.3.2 *ortho*-Fluorphenyltrimethylsilan ^[176]

Magnesiumspäne (2,74 g, 112,78 mmol) wurden in 10 mL Diethylether vorgelegt und mit Chlortrimethylsilan (12,15 g, 111,84 mmol) versetzt. Hierzu wurde innerhalb von 40 Minuten *ortho*-Bromfluorbenzen (19,82 g, 113,25 mmol) unter Rühren getropft, so dass der Reaktionsansatz leicht unter Rückfluss blieb. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde mit einer Lösung von 4,5 g NH₄Cl (84,13 mmol) in 90 mL Wasser und 45 mL 10%iger HCl wässrig aufgearbeitet. Die Etherphase wurde abgetrennt, die wässrige Phase noch dreimal mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. Die weitere Reinigung erfolgte zweimal durch fraktionierte Destillation.

Es konnten zwei Fraktionen isoliert werden:

Fraktion 1:

bp: 61 - 64 °C (15 hPa)

Auswaage: 7,04 g

Molprozent: 72,1 % *o*-FC₆H₄SiMe₃, 26,4 % *o*-FC₆H₄Br

Fraktion 2:

bp: 64 °C (15 hPa) ^[176]

Auswaage: 1,19 g

Molprozent: 94,3 % *o*-FC₆H₄SiMe₃, 4,7 % *o*-FC₆H₄Br

Ausbeute: 32,9 % (bezogen auf die Gesamtmenge an *o*-FC₆H₄SiMe₃ in beiden Substanzgemischen)

mp: -105,5 °C (Fraktion 2)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, unverdünnt, CD₃CN-Film) δ/ppm

o-FC₆H₄SiMe₃ -99,8 ppm (m)

o-FC₆H₄Br -106,1 ppm (dddd, ³*J*(F²,H³) = 9 Hz, ⁴*J*(F²,H⁶) = 7 Hz, ⁴*J*(F²,H⁴) = 5 Hz, ⁵*J*(F²,H⁵) = 1 Hz)

^1H -NMR (300,13 MHz, unverdünnt, CD_3CN -Film) δ/ppm

$o\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$	0,29 ppm (d, $^5J(\text{CH}_3, \text{F}^2) = 1 \text{ Hz}$, 9 H, CH_3 ; $^{13}\text{C}^*$ (1J) = 120 Hz), 6,82 ppm (ddm, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^4) = 8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 8 \text{ Hz}$, 1 H, H^5), 6,96 ppm (dddd, $^3J(\text{H}^3, \text{F}^2) = 7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 7 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^3, \text{H}^5) = 1 \text{ Hz}$, $^5J(\text{H}^3, \text{H}^6) = 1 \text{ Hz}$, 1 H, H^3), 7,13 ppm (m, 1 H, H^4), 6,41 ppm (m, 1 H, H^6)
$o\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Br}$	6,69 ppm (ddm, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^4) = 8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 8 \text{ Hz}$, 1 H, H^5), 6,79 ppm (ü, 1 H, H^3), 6,94 ppm (ü, 1 H, H^4), 7,23 ppm (m, 1 H, H^6)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59,63 MHz, unverdünnt, CD_3CN -Film) δ/ppm

$o\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$	-5,6 ppm (d, $^3J(\text{Si}, \text{F}^2) = 6 \text{ Hz}$)
--	--

4.1.4 Fluorphenyltrimethylstannane

4.1.4.1 *para*- und *meta*-Fluorphenyltrimethylstannan

Exemplarischer Ansatz:

Zu Magnesiumspänen (0,61 g, 25 mmol) in 10 mL Diethylether wurde ein Drittel einer Lösung aus *meta*- bzw. *para*-Bromfluorbenzen (4,38 g, 25 mmol) in 10 mL Diethylether getropft. Nach Einsetzen der Reaktion wurde die Zutropfrate der Bromfluorbenzenlösung so reduziert, dass der Ansatz unter leichtem Rückfluss blieb. Nach vollständiger Zugabe wurde eine Stunde bei Rückfluss gekocht und dann der Reaktionsumsatz ^{19}F -NMR-spektroskopisch ermittelt. Bei Raumtemperatur wurde die Reagenzlösung nach Grignard langsam unter Rühren in eine Lösung von Chlortrimethylstannan (2,72 g, 25 mmol) in 20 mL Diethylether getropft. Der Reaktionsansatz wurde dann drei Stunden unter Rückfluss und 14 Stunden bei Raumtemperatur gehalten.

Nach wässriger Aufarbeitung mit einer Lösung von 6 g NH_4Cl (112,25 mmol) in 120 mL Wasser und 60 mL 10%iger HCl wurde die Etherphase abgetrennt, die wässrige Phase noch dreimal mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. Die weitere Reinigung erfolgte durch fraktionierte Destillation.

4.1.4.1.1 *para*-Fluorphenyltrimethylstannan*bp*: 80 – 82 °C (15 hPa) ^[177]

Auswaage: 2,74 g (10,6 mmol)

Ausbeute: 49,9 %

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, unverdünnt, CD₃CN-Film) δ/ppm

<i>p</i> -FC ₆ H ₄ SnMe ₃	-113,0 ppm	(tt, ³ <i>J</i> (F ⁴ ,H ^{3,5}) = 10 Hz, ⁴ <i>J</i> (F ⁴ ,H ^{2,6}) = 6 Hz; ¹³ C* (¹ <i>J</i>) = 246 Hz,)	(-112,1 ppm ^[178])
C ₆ H ₅ F	-115,7 ppm	(tt, ³ <i>J</i> (F ¹ ,H ^{2,6}) = 9 Hz, ⁴ <i>J</i> (F ¹ ,H ^{3,5}) = 5 Hz)	
Z	-124,9 ppm	(hept, <i>J</i> _Z = 4 Hz, „1 F“)	

Molprozent: 92,2 % *p*-FC₆H₄SnMe₃, 4,0 % C₆H₅F, 2,7 % Z¹H-NMR (300,13 MHz, unverdünnt, CD₃CN-Film) δ/ppm

<i>p</i> -FC ₆ H ₄ SnMe ₃	-0,14 ppm (s, 9 H, CH ₃ ;	¹³ C* (¹ <i>J</i>) = 129 Hz, ¹¹⁷ Sn* (² <i>J</i>) = 53 Hz, ¹¹⁹ Sn* (² <i>J</i>) = 55 Hz),	6,52 ppm („dd“, <i>J</i> (H,F ⁴) = 9 Hz, <i>J</i> (H,F ⁴) = 9 Hz, 2 H, H ^{3,5}),	6,94 ppm („dd“, <i>J</i> (H,F ⁴) = 8 Hz, <i>J</i> (H,F ⁴) = 6 Hz, 2 H, H ^{2,6})
--	--------------------------------------	--	---	---

¹¹⁹Sn-NMR (111,92 MHz, unverdünnt, CD₃CN-Film) δ/ppm

<i>p</i> -FC ₆ H ₄ SnMe ₃	-26,7 ppm	(dez tdt, ² <i>J</i> (Sn,CH ₃) = 55 Hz, ³ <i>J</i> (Sn,H ^{2,6}) = 12 Hz, ⁵ <i>J</i> (Sn,F ⁴) = 9 Hz, ⁴ <i>J</i> (Sn,H ^{3,5}) = 8 Hz)
--	-----------	---

¹³C{¹⁹F}-NMR (75,47 MHz, unverdünnt, CD₃CN-Film) δ/ppm

<i>p</i> -FC ₆ H ₄ SnMe ₃	-10,7 ppm (q „qu“, ¹ <i>J</i> (CH ₃ ,CH ₃) = 129 Hz, ⁿ <i>J</i> (CH ₃ ,H/X) = 1 Hz, CH ₃),
	114,2 ppm (ddm, ¹ <i>J</i> (C ^{3,5} ,H ^{3,5}) = 161 Hz, ² <i>J</i> (C ^{3,5} ,H ^{2,6}) = 19 Hz C ^{3,5}),
	136,3 ppm (ddd, ¹ <i>J</i> (C ^{2,6} ,H ^{2,6}) = 160 Hz, ² <i>J</i> (C ^{2,6} ,H ^{3,5}) = 11 Hz, ³ <i>J</i> (C ^{2,6} ,H ^{6,2}) = 7 Hz, C ^{2,6}),
	160,8 ppm (tt, ² <i>J</i> (C ¹ ,H ^{2,6}) = 11 Hz, ³ <i>J</i> (C ¹ ,H ^{3,5}) = 5 Hz, C ¹),
	164,0 ppm (tt, ² <i>J</i> (C ⁴ ,H ^{3,5}) = 11 Hz, ³ <i>J</i> (C ⁴ ,H ^{2,6}) = 5 Hz, C ⁴) ^[179]

4.1.4.1.2 meta-Fluorphenyltrimethylstannan*bp*: 85 – 87 °C (15 hPa) ^[177]

Auswaage: 4,04 g (15,60 mmol)

Ausbeute: 69,9 %

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, unverdünnt, CD₃CN-Film) δ/ppm*m*-FC₆H₄SnMe₃ -113,2 ppm (m) (-112,4 ppm ^[178])*m*-FC₆H₄Br -112,9 ppm (m)C₆H₅F -113,8 ppm (m)

Z -112,4 ppm (m, „1 F“)

Molprozent: 97,3 % *m*-FC₆H₄SnMe₃, 1,4 % *m*-FC₆H₄Br, 0,5 % C₆H₅F, 0,9 % Z¹H-NMR (300,13 MHz, unverdünnt, CD₃CN-Film) δ/ppm*m*-FC₆H₄SnMe₃ -0,15 ppm (s, 9 H, CH₃; ¹³C* (¹*J*) = 129 Hz, ¹¹⁷Sn* (²*J*) = 53 Hz), ¹¹⁹Sn* (²*J*) = 55 Hz), 6,44 ppm (m, 1 H, H⁴), 6,74 – 6,83 ppm (m, ü, 3 H, H², H⁵, H⁶)¹¹⁹Sn-NMR (111,92 MHz, unverdünnt, CD₃CN-Film) δ/ppm*m*-FC₆H₄SnMe₃ -25,8 ppm (m) (-25,0 ppm ^[180])**Einfluss des Lösemittels auf die NMR-Verschiebungswerte von *m*-FC₆H₄SnMe₃**

Eine Lösung von 75 μL *m*-FC₆H₄SnMe₃ in 300 μL Lösemittel zeigt folgende ¹⁹F-NMR-Verschiebungssignale:

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, Lösung, CD₃CN-Film)

Lösemittel	$\delta(\text{F}^3)$		
CCl₄	-112,6 ppm	dddd	$^3J(\text{F}^3, \text{H}^2) = 9 \text{ Hz},$ $^3J(\text{F}^3, \text{H}^4) = 8 \text{ Hz},$ $^4J(\text{F}^3, \text{H}^5) = 5 \text{ Hz},$ $^5J(\text{F}^3, \text{H}^6) = 1 \text{ Hz},$ $^{13}\text{C}^* (^1J) = 253 \text{ Hz}$
CH₂Cl₂	-114,6 ppm	dddd	$^3J(\text{F}^3, \text{H}^2) = 9 \text{ Hz},$ $^3J(\text{F}^3, \text{H}^4) = 8 \text{ Hz},$ $^4J(\text{F}^3, \text{H}^5) = 5 \text{ Hz},$ $^5J(\text{F}^3, \text{H}^6) = 1 \text{ Hz},$ $^{13}\text{C}^* (^1J) = 251 \text{ Hz}$
CH₃CN	-114,6 ppm	m	$^{13}\text{C}^* (^1J) = 247 \text{ Hz}$

¹H-NMR (300,13 MHz, Lösung, CD₃CN-Film) δ/ppm

Lösemittel	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{H}^4)$	$\delta(\text{H}^6)$	$\delta(\text{H}^2), \delta(\text{H}^5)$
CCl₄	-0,44 ppm s, $^{13}\text{C}^* (^1J) = 129 \text{ Hz},$ $^{117/119}\text{Sn}^* (^2J) = 54 \text{ Hz}$	6,17 ppm m	6,26 - 6,55 ppm	
CH₂Cl₂	-0,61 ppm d, $^6J(\text{CH}_3, \text{F}^3) = 0,4 \text{ Hz}$ $^{13}\text{C}^* (^1J) = 129 \text{ Hz},$ $^{117}\text{Sn}^* (^2J) = 54 \text{ Hz},$ $^{119}\text{Sn}^* (^2J) = 56 \text{ Hz},$	6,05 ppm m	6,29 ppm ddm, $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 8 \text{ Hz},$ $^4J(\text{H}^6, \text{H}^4) = 3 \text{ Hz}$	6,32 - 6,44 ppm
CH₃CN	0,07 ppm m, $^{13}\text{C}^* (^1J) = 129 \text{ Hz},$ $^{117/119}\text{Sn}^* (^2J) = 56 \text{ Hz}$	6,75 ppm m	7,00 ppm dd, $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 8 \text{ Hz},$ $^4J(\text{H}^6, \text{H}^4) = 3 \text{ Hz}$	7,02 - 7,14 ppm

4.1.4.2 *ortho*-Fluorphenyltrimethylstannan ^[177, 181]

Zu Magnesiumspänen (0,46 g, 18,93 mmol) in 20 mL Diethylether wurde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ *ortho*-Fluoriodbenzen (4,09 g, 18,42 mmol), gelöst in 25 mL Diethylether, tropfenweise gegeben, so dass die Innentemperatur des Reaktionsansatzes nicht über $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ stieg. Nach vollständiger Zugabe wurde 2 Stunden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Der Umsatz wurde ^{19}F -NMR-spektroskopisch bestimmt. Die leicht braune Lösung wurde langsam in eine $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalte Lösung von Chlortrimethylstannan (3,63 g, 18,22 mmol) in 20 mL Diethylether getropft und innerhalb von 14 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus 4,5 g NH_4Cl (84,13 mmol), 90 mL Wasser und 45 mL 10%ige HCl aufgearbeitet, die wässrige Phase noch dreimal mit Ether extrahiert, die organischen Phasen vereinigt, mit MgSO_4 getrocknet und abschließend vom Lösemittel befreit. Die Reinigung erfolgte durch fraktionierte Destillation im Vakuum.

Es konnten zwei Fraktionen isoliert werden:

Fraktion 1:

bp: 85 - 90,5 $^{\circ}\text{C}$ (15 hPa)

Auswaage: 1,87 g

Molprozent: 89,5 % *o*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$, 10,5 % *o*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$

Fraktion 2:

bp: 90,5 - 93 $^{\circ}\text{C}$ (15 hPa) ^[177, 181]

Auswaage: 1,27 g

Molprozent: 99,3 % *o*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$, 0,7 % *o*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$

Ausbeute: 63,2 % (bezogen auf die Gesamtmenge an *o*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$ in beiden Substanzgemischen)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, unverdünnt, CD_3CN -Film) δ/ppm

o- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$ -94,1 ppm (m)

o- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{I}$ -92,7 ppm (m)

¹H-NMR (300,13 MHz, unverdünnt, CD₃CN-Film) δ/ppm

o-FC₆H₄SnMe₃ −0,11 ppm (s, 9 H, CH₃), 6,42 ppm (m, 1 H, H⁵), 6,54 ppm (m, 1 H, H³),
6,68 ppm (m, 1 H, H⁴), 6,87 ppm (m, 1 H, H⁶)

¹¹⁹Sn-NMR (111,92 MHz, unverdünnt, CD₃CN-Film) δ/ppm

o-FC₆H₄SnMe₃ −29,6 ppm (dez m, ²*J*(Sn,CH₃) = 57 Hz)

4.1.5 (Trifluormethyl)phenyltrimethylsilane und -stannane

Exemplarischer Ansatz

Zu Brom(trifluormethyl)benzen (6,75 g, 30 mmol) in 30 mL Diethylether wurden innerhalb von 15 Minuten bei −78 °C 30 mmol Butyllithium (2,5 molare Lösung; 12 mL) getropft. Die gelbe Lösung wurde 45 Minuten bei −78 °C gerührt und der Reaktionsumsatz durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie bestimmt. Dem Umsatz entsprechend wurden ≤ 30 mmol Chlortrimethylsilan (≤ 3,26 g) bzw. Chlortrimethylstannan (≤ 5,98 g) in 20 mL Diethylether bei −78 °C langsam mit der (Trifluormethyl)phenyllithium-Lösung versetzt. Der Reaktionsansatz wurde innerhalb von 36 h auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 36 h gerührt.

Nach wässriger Aufarbeitung mit einer Lösung von 4,5 g NH₄Cl (84,13 mmol) in 90 mL Wasser und 45 mL 10%iger HCl wurde die Etherphase abgetrennt, die wässrige Phase noch dreimal mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. Die weitere Reinigung erfolgte durch fraktionierte Destillation im Membranpumpenvakuum (15 hPa).

4.1.5.1 *meta*-(Trifluormethyl)phenyltrimethylsilan ^[182]

bp: 58 - 64 °C (15 hPa) (175,1 °C, 1013 hPa) ^[182]

Auswaage: 2,68 g (12,28 mmol)

Ausbeute: 60,0 %

Molprozent: 91 % *m*-CF₃C₆H₄SiMe₃, 9 % *m*-CF₃C₆H₄Br

(Destillationen mit einer Drehbandkolonne brachten keine besseren Trennungsergebnisse)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, unverdünnt, CD_3CN -Film) δ/ppm

$m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ -63,1 ppm (s)
 $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ -63,3 ppm (s) (-64,0 ppm) ^[183]

^1H -NMR (300,13 MHz, unverdünnt, CD_3CN -Film) δ/ppm

$m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ 1,11 ppm (s, , 9 H, CH_3 ; $^{13}\text{C}^*$ (1J) = 120 Hz), 8,16 ppm (dd, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^4)$ = 8 Hz, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6)$ = 8 Hz, 1 H, H^5), 8,38 ppm (d, $^3J(\text{H}^4, \text{H}^5)$ = 8 Hz, 1 H, H^4), 8,50 ppm (d, $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5)$ = 7 Hz, 1 H, H^6), 8,72 ppm (s, 1 H, H^2)
 $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ 7,77 ppm (m, 1 H, H^4), 7,98 ppm (m, 3 H, H^2 , H^5 , H^6)
 (7,7 ppm (3 H, H^4 , H^5 , H^6), 7,9 ppm (1 H, H^2) ^[183])

4.1.5.2 *ortho*-(Trifluormethyl)phenyltrimethylsilan ^[182]

bp: 63 °C (15 hPa) (185,5 °C, 1013 hPa) ^[182]

Auswaage: 3,18 g (14,57 mmol)

Ausbeute: 45,3 %

Molprozent: 95 % *o*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$, 5 % *o*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$

^{19}F -NMR (282,40 MHz, unverdünnt, CD_3CN -Film) δ/ppm

o- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ -58,4 ppm (s)
o- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ -63,2 ppm (s) (-63,9 ppm) ^[183]

^1H -NMR (300,13 MHz, unverdünnt, CD_3CN -Film) δ/ppm

o- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ 1,49 ppm (m, 9 H, CH_3 ; $^{13}\text{C}^*$ (1J) = 120 Hz), 7,19 ppm (ddm, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^4)$ = 7 Hz, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6)$ = 7 Hz, 1 H, H^5), 7,27 ppm (ddm, $^3J(\text{H}^4, \text{H}^3)$ = 7 Hz, $^3J(\text{H}^4, \text{H}^5)$ = 7 Hz, 1 H, H^4), 7,53 ppm (dm, $^3J(\text{H}^3, \text{H}^4)$ = 8 Hz, 1 H, H^3), 7,62 ppm (dm, $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5)$ = 7 Hz, 1 H, H^6)
o- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ 7,03 ppm (m, 2 H, H^3 , H^5), 7,41 ppm (m, 2 H, H^4 , H^6)
 (7,5 ppm (3 H, H^3 , H^4 , H^5) 7,8 ppm (1 H, H^6) ^[183])

^{29}Si -NMR (59,63 MHz, Lösung in Et_2O , CD_3CN -Film) δ/ppm

o- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ 7,1 ppm (q, $^4J(\text{Si}, \text{CF}_3)$ = 1 Hz)

alternative Darstellung:

Magnesium (0,857 g, 35,26 mmol) wurde in Chlortrimethylsilan (3,809 g, 35,06 mmol) und 30 mL Diethylether suspendiert und mit einem Viertel einer Lösung von *ortho*-Brom(trifluormethyl)benzen (7,904 g, 35,13 mmol) in 20 mL Diethylether versetzt. Nach Einsetzen der Reaktion wurde die Zutropfrate der Brom(trifluormethyl)benzenlösung so reduziert, dass der Ansatz unter leichtem Rückfluss blieb. Nach zwei Stunden unter Rückfluss und 8 Stunden bei Raumtemperatur wurde der Reaktionsansatz mit einer Lösung von 4,5 g NH₄Cl (84,13 mmol) in 90 mL Wasser und 45 mL 10%iger HCl wässrig aufgearbeitet. Die Etherphase wurde abgetrennt, die wässrige Phase noch dreimal mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. Die weitere Reinigung erfolgte durch fraktionierte Destillation.

bp: 78 °C (27 hPa)

Auswaage: 1,66 g (7,60 mmol)

Ausbeute: 21,7 %

Molprozent: 93,0 % *o*-CF₃C₆H₄SiMe₃, 7,0 % *o*-CF₃C₆H₄Br

4.1.5.3 *meta*-(Trifluormethyl)phenyltrimethylstannan ^[182]

bp: 81 °C (15 hPa)

mp: ca. -80 °C

Dichte: ρ = 1,48 g/mL bei 23 °C

Auswaage: 7,24 g (23,44 mmol)

Ausbeute: 77,7 %

Molprozent: 99 % *m*-CF₃C₆H₄SnMe₃, 1 % *m*-CF₃C₆H₄Br

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, unverdünnt, CD₃CN-Film) δ/ppm

m-CF₃C₆H₄SnMe₃ -62,4 ppm (s; ¹³C* (¹J) = 272 Hz)

m-CF₃C₆H₄Br -63,0 ppm (s)

$^1\text{H-NMR}$ (300,13 MHz, unverdünnt, $\text{CD}_3\text{CN-Film}$) δ/ppm

$m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$ $-0,11$ ppm (s, 9 H, CH_3 ; $^{117}\text{Sn}^*$ (2J) = 54 Hz, $^{119}\text{Sn}^*$ (2J) = 56 Hz),
 $6,86$ ppm (dd, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^4) = 8$ Hz, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 8$ Hz, 1 H, H^5), $7,06$ ppm
 (d, $^4J(\text{H}^6, \text{H}^2) = 8$ Hz, 1 H, H^6 ; $^{117/119}\text{Sn}^*$ (3J) = 42 Hz), $7,20$ ppm (d,
 $^3J(\text{H}^4, \text{H}^5) = 7$ Hz, 1 H, H^4 ; $^{117/119}\text{Sn}^*$ (3J) = 43 Hz), $7,44$ ppm (s, 1 H,
 H^2 ; $^{117/119}\text{Sn}^*$ (3J) = 43 Hz)

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (111,92 MHz, unverdünnt, $\text{CD}_3\text{CN-Film}$) δ/ppm

$m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$ $-23,9$ ppm (dez m, $^2J(\text{Sn}, \text{CH}_3) = 52$ Hz) $(-23,9$ ppm)^[184]

$^{13}\text{C-NMR}$ (75,47 MHz, unverdünnt, $\text{CD}_3\text{CN-Film}$) δ/ppm

$m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$:

$-11,8$ ppm (q „qu“, $^1J(\text{CH}_3, \text{CH}_3) = 129$ Hz, $^nJ(\text{CH}_3, \text{H}/\text{X}) = 1$ Hz, CH_3 ; $^{117}\text{Sn}^*$ (1J) = 342 Hz,
 $^{119}\text{Sn}^*$ (1J) = 357 Hz), $123,2$ ppm (qddd, $^1J(\text{CF}_3, \text{CF}_3) = 272$ Hz, $^3J(\text{CF}_3, \text{H}^2) = 4$ Hz, $^3J(\text{CF}_3, \text{H}^4)$
 = 4 Hz, $^4J(\text{CF}_3, \text{H}^5) = 1$ Hz, CF_3), $123,2$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^4, \text{H}^4) = 163$ Hz, C^4), $126,4$ ppm (dm,
 $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6) = 161$ Hz, C^6), $128,6$ ppm (qdd, $^2J(\text{C}^3, \text{CF}_3) = 31$ Hz, $^2J(\text{C}^3, \text{H}^2) = 8$ Hz, $^2J(\text{C}^3, \text{H}^4) =$
 1 Hz, C^3), $130,4$ ppm (dm, $^1J(\text{C}^2, \text{H}^2) = 161$ Hz, C^2), $137,5$ ppm (dddm, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 159$ Hz,
 $^2J(\text{C}^5, \text{H}^4) = 8$ Hz, $^2J(\text{C}^5, \text{H}^6) = 8$ Hz, C^5), $142,0$ ppm (m, C^1)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75,47 MHz, unverdünnt, $\text{CD}_3\text{CN-Film}$) δ/ppm

$m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$:

$-11,8$ ppm (s, CH_3 ; $^{117}\text{Sn}^*$ (1J) = 342 Hz, $^{119}\text{Sn}^*$ (1J) = 357 Hz), $123,2$ ppm (q, $^1J(\text{CF}_3, \text{CF}_3) =$
 272 Hz, CF_3), $123,2$ ppm (q, $^3J(\text{C}^4, \text{CF}_3) = 4$ Hz, C^4), $126,4$ ppm (s, C^6 ; $^{117}\text{Sn}^*$ (2J) = 42 Hz,
 $^{119}\text{Sn}^*$ (2J) = 44 Hz), $128,6$ ppm (q, $^2J(\text{C}^3, \text{CF}_3) = 31$ Hz, C^3), $130,4$ ppm (q, $^3J(\text{C}^2, \text{CF}_3) =$
 4 Hz, C^2 ; $^{117/119}\text{Sn}^*$ (2J) = 40 Hz), $137,5$ ppm (q, $^4J(\text{C}^5, \text{CF}_3) = 1$ Hz, C^5 ; $^{117/119}\text{Sn}^*$ (3J) =
 34 Hz), $142,0$ ppm (s, C^1 ; $^{117}\text{Sn}^*$ (1J) = 418 Hz, $^{119}\text{Sn}^*$ (1J) = 437 Hz)

4.1.5.4 *ortho*-(Trifluormethyl)phenyltrimethylstannan

bp: 57 °C (15 hPa)

mp: < -78 °C

Dichte: $\rho = 1,12$ g/mL bei 26 °C

Auswaage: 2,35 g (7,61 mmol)

Ausbeute: 34,8 %

Reinheit: 99,0 %

^{19}F -NMR (282,40 MHz, unverdünnt, CD_3CN -Film) δ/ppm

o- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$ -62,8 ppm (s)

^1H -NMR (300,13 MHz, unverdünnt, CD_3CN -Film) δ/ppm

o- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$ 0,39 ppm (s, 9 H, CH_3 ; $^{117/119}\text{Sn}^*$ (2J) = 54 Hz), 7,64 – 7,99 ppm (4 H, $\text{H}^2, \text{H}^4, \text{H}^5, \text{H}^6$)

Eine Lösung von *o*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$ in Et_2O zeigt folgende NMR-Signale:

^{19}F -NMR (282,40 MHz, Lösung in Et_2O , CD_3CN -Film) δ/ppm

o- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$ -59,9 ppm (s)

^1H -NMR (300,13 MHz, Lösung in Et_2O , CD_3CN -Film) δ/ppm

o- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$ 0,18 ppm (q, $^6J(\text{CH}_3, \text{CF}_3) = 1$ Hz, 9 H, CH_3 ; $^{117/119}\text{Sn}^*$ (2J) = 54 Hz), 7,29 ppm (m, 2 H, H^4, H^6), 7,50 ppm (m, 2 H, H^3, H^5)

4.1.6 Bis(fluorphenyl)quecksilberverbindungen

4.1.6.1 Bis(*meta*-fluorphenyl)quecksilber

Zu Magnesiumspänen (0,48 g, 19,75 mmol) in 10 mL Diethylether wurde in 10 mL Diethylether gelöstes *meta*-Bromfluorbenzen (3,67 g, 20,95 mmol) gegeben und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde zu Quecksilberdichlorid (2,30 g, 9,67 mmol), gelöst in 8 mL Tetrahydrofuran, getropft und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsansatz wurde mit einer Lösung aus 4,5 g NH₄Cl (85,13 mmol), 45 g 10%ige HCl und 90 mL Wasser hydrolysiert, dreimal mit Diethylether extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Destillation der Lösemittel wurde der gelbe, ölige Rückstand aus 8 mL Methanol umkristallisiert und die Kristalle im Feinvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Auswaage: 2,38 g (6,09 mmol)

Ausbeute: 64 %

Reinheit: 100 %

Löslichkeit in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur: > 44 mg/mL

DSC: bei 118,4 °C (Onset-Temperatur) endothermer Effekt (Schmelzpunkt), bei 229,0 °C (Onset-Temperatur) stark exothermer Effekt (Zersetzung)
(*mp*: 114 - 116 °C^[100])

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, Lösung in CH₂Cl₂, CD₃CN-Film) δ/ppm

(*m*-FC₆H₄)₂Hg -114,4 ppm (dddd, ³*J*(F³,H²) = 9 Hz, ³*J*(F³,H⁴) = 9 Hz, ⁴*J*(F³,H⁵) = 6 Hz, ⁵*J*(F³,H⁶) = 1 Hz; ¹⁹⁹Hg* (⁴*J*) = 60 Hz)
(-114,2 ppm^[100, 185])

4.1.6.2 Bis(*ortho*-fluorphenyl)quecksilber

Zu Magnesiumspänen (0,58 g, 23,74 mmol) in 10 mL Diethylether wurde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ *ortho*-Fluoriodbenzen (5,26 g, 23,70 mmol), gelöst in 10 mL Diethylether, tropfenweise gegeben. Der Ansatz wurde zwei Stunden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Der Umsatz wurde ^{19}F -NMR-spektroskopisch bestimmt. Die leichtbraune Lösung wurde in eine $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalte Lösung von Quecksilberdichlorid (2,17 g, 7,97 mmol) in 10 mL Tetrahydrofuran getropft und innerhalb von 12 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt.

Die Suspension wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus 4,5 g NH_4Cl (85,13 mmol), 90 mL Wasser und 45 mL 10%ige HCl aufgearbeitet, die wässrige Phase noch dreimal mit Ether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, mit CaCl_2 getrocknet und abschließend vom Lösemittel befreit. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus 8 mL Methanol.

Auswaage: 1,94 g

Ausbeute: 63 %

Reinheit: 95 % (*o*- FC_6H_4) $_2\text{Hg}$, 4 % *o*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{Br}$

alternative Methode:

Zu einer $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten Lösung von *ortho*-Bromfluorbenzol (4,39 g, 25,35 mmol) in 20 mL Diethylether wurde unter Schutzgas langsam eine ca. $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ warme 2 molare Lösung von Butyllithium in *n*-Hexan (10,6 mL, ca. 26,3 mmol) zugetropft, so dass die Innentemperatur nicht über $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ stieg (anderenfalls erfolgt LiF-Eliminierung!). Der Reaktionsansatz wurde 30 Minuten bei maximal $-87\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Lösung wurde unverzüglich zu einer $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten Lösung von Quecksilberdichlorid (3,42 g, 12,60 mmol) in 40 mL Tetrahydrofuran gegeben, 1 Stunde bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend innerhalb von 12 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Die wässrige Aufarbeitung erfolgte wie zuvor beschrieben.

Auswaage: 3,17 g

Ausbeute: 65 %

Löslichkeit in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur: 50,5 mg/mL

DSC: bei 94,8 °C (Onset-Temperatur) endothermer Effekt (Schmelzpunkt), bei 179,7 °C
(Onset-Temperatur) exothermer Effekt (Zersetzung) (mp: 109 - 110 °C [186])

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, Suspension in CH₂Cl₂, CD₃CN-Film) δ/ppm

(*o*-FC₆H₄)₂Hg -94,3 ppm (m; ¹³C* (¹J) = 234 Hz, ¹⁹⁹Hg* (²J) = 426 Hz [187])

o-FC₆H₄Br -117,4 ppm (m)

Molprozent: 98,9 % (*o*-FC₆H₄)₂Hg, 1,1 % *o*-FC₆H₄Br

¹H-NMR (300,13 MHz, Suspension in CH₂Cl₂, CD₃CN-Film) δ/ppm

(*o*-FC₆H₄)₂Hg 6,30 ppm (m ü, 1 H, H³), 6,40 ppm (m ü, 2 H, H⁴, H⁵), 6,60 ppm (m, 1 H, H⁶)

¹³C-NMR (75,47 MHz, Suspension in CH₂Cl₂, CD₃CN-Film) δ/ppm

(*o*-FC₆H₄)₂Hg:

115,0 ppm (dm, ¹J(C³,H³) = 163 Hz, C³), 124,9 ppm (ddd, ¹J(C⁵,H⁵) = 162 Hz, ²J(C⁵,H⁶) = 7 Hz, ⁴J(C⁵,F²) = 3 Hz, C⁵), 130,2 ppm (dm, ¹J(C⁴,H⁴) = 162 Hz, C⁴), 137,8 ppm (dm, ¹J(C⁶,H⁶) = 162 Hz, C⁶), 152,6 ppm (dm, ²J(C¹,F²) = 46 Hz, C¹), 166,9 ppm (dm, ¹J(C²,F²) = 233 Hz, C²) [188]

¹³C{¹H}-NMR (75,47 MHz, Suspension in CH₂Cl₂, CD₃CN-Film) δ/ppm

(*o*-FC₆H₄)₂Hg:

115,0 ppm (d, ²J(C³,F²) = 28 Hz, C³), 124,9 ppm (d, ⁴J(C⁵,F²) = 3 Hz, C⁵), 130,2 ppm (d, ³J(C⁴,F²) = 8 Hz, C⁴), 137,8 ppm (d, ³J(C⁶,F²) = 16 Hz, C⁶), 152,6 ppm (dd, ²J(C¹,F²) = 46 Hz, ⁴J(C¹,F²) = 2 Hz, C¹), 166,9 ppm (d, ¹J(C²,F²) = 233 Hz, C²)

¹³C{¹⁹F}-NMR (75,47 MHz, Suspension in CH₂Cl₂, CD₃CN-Film) δ/ppm

(*o*-FC₆H₄)₂Hg:

115,0 ppm (dd, ¹J(C³,H³) = 163 Hz, ²J(C³,H⁴) = 7 Hz, C³), 124,9 ppm (ddd, ¹J(C⁵,H⁵) = 162 Hz, ²J(C⁵,H⁶) = 7 Hz, C⁵), 130,2 ppm (dddd, ¹J(C⁴,H⁴) = 162 Hz, ²J(C⁴,H³) = 9 Hz, ²J(C⁴,H⁵) = 2 Hz, ³J(C⁴,H⁶) = 1 Hz, C⁴), 137,8 ppm (dd, ¹J(C⁶,H⁶) = 162 Hz, ²J(C⁶,H⁵) = 10 Hz, C⁶), 152,6 ppm (m, C¹), 166,9 ppm (m, C²)

4.1.7 Versuche zur Darstellung von Bis(fluorphenyl)cadmium-Verbindungen

Eine Lösung von Fluorphenylmagnesiumbromid in Diethylether wurde zu einer Suspension von Cadmiumchlorid in Diethylether gegeben und mehrere Stunden unter Rückfluss gehalten. Im Falle der *ortho*-Fluorphenylverbindung wurde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Lösung von *ortho*-Fluorphenylmagnesiumiodid mit CdCl_2 umgesetzt und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mehrere Stunden gerührt und abschließend 2 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Nach Bildung eines Niederschlags wurde die Mutterlauge abgetrennt und der Niederschlag mit Diethylether gewaschen. Das Lösemittel der Mutterlauge wurde abdestilliert, der Rückstand im Feinvakuum getrocknet und versucht zu sublimieren.

Es konnte kein Produkt isoliert werden. Das Reaktionsprodukt zersetzte sich beim Sublimieren.

Die Bildung von Bis(*ortho*-fluorphenyl)cadmium konnte ^{19}F -NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. In der Reaktionssuspension wurden außer den Ausgangsverbindungen keine weiteren Bestandteile gefunden.

In der Reaktionslösung der Darstellung von Bis(*para*-fluorphenyl)cadmium wurde folgende Zusammensetzung ermittelt:

^{19}F -NMR (282,40 MHz, Reaktionssuspension in Et_2O , CD_3CN -Film) δ/ppm

$\langle(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\rangle$	$-113,3\text{ ppm}$	(tt, $^3J(\text{F}^4, \text{H}^{3,5}) = 9\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{H}^{2,6}) = 6\text{ Hz}$, 2 F, $\text{F}^{4,4'}$) [189]
$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Z}$	$-115,6\text{ ppm}$	(tt, $^3J(\text{F}^4, \text{H}^{3,5}) = 8\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{H}^{2,6}) = 5\text{ Hz}$, „1 F^{c} , F^4)
$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Y}$	$-116,0\text{ ppm}$	(tt, $^3J(\text{F}^4, \text{H}^{3,5}) = 9\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{H}^{2,6}) = 5\text{ Hz}$, „1 F^{c} , F^4)
$\langle(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{Cd}\rangle$	$-116,5\text{ ppm}$	(tt, $^3J(\text{F}^4, \text{H}^{3,5}) = 10\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{H}^{2,6}) = 7\text{ Hz}$, „2 F^{c} , $\text{F}^{4,4'}$)

Molprozent: 61,3 % $\langle(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{Cd}\rangle$, 14,5 % $\langle(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\rangle$, 5,2 % $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Z}$, 19,1 % $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Y}$

Es wurde versucht, das Reaktionsprodukt dieser Darstellung (gelbes Pulver) im Feinvakuum mit einer Aufheizrate von $0,6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ zu sublimieren. Ab $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ zersetzte sich das Pulver, ohne dass vorher Sublimat erhalten worden war.

alternative Methode ^[190]:

Eine Lösung von *para*-Fluorphenylmagnesiumbromid wurde zu Cadmiumdichlorid, suspendiert in Diethylether, gegeben und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mutterlauge wurde vom gebildeten Niederschlag getrennt und vom Lösemittel befreit. Der gelbe Rückstand wurde zweimal mit Cyclohexan gewaschen. Der Rückstand wurde danach im Feinvakuum getrocknet, anschließend mit *n*-Hexan gewaschen und erneut im Feinvakuum getrocknet. Es wurde versucht, das gelbe Pulver im Hochvakuum ($6,6 \cdot 10^{-6}$ hPa) zu sublimieren. Ab 145 °C begann die Zersetzung des Pulvers.

In der Reaktionslösung der Darstellung von Bis(*meta*-fluorphenyl)cadmium wurde folgende Zusammensetzung ermittelt:

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, Reaktionssuspension in Et₂O, CD₃CN-Film) δ/ppm

<i>m</i> -FC ₆ H ₄ Br	-112,9 ppm (m)
(<i>p</i> -FC ₆ H ₄) ₂	-113,3 ppm (ttt, ³ J(F ⁴ ,H ^{3,5}) = 9 Hz, ⁴ J(F ⁴ ,H ^{2,6}) = 6 Hz, ⁷ J(F ⁴ ,H ^{2',6'}) = 0,3 Hz, 2 F, F ^{4,4'}) ^[189]
<(m-FC ₆ H ₄) ₂ Cd>	-115,4 ppm (dddd, ³ J(F ³ ,H ²) = 9 Hz, ³ J(F ³ ,H ⁴) = 8 Hz, ⁴ J(F ³ ,H ⁵) = 6 Hz, ⁵ J(F ³ ,H ⁶) = 1 Hz, 2 F, F ^{3,3'})
<i>m</i> -FC ₆ H ₄ Z	-110,7 ppm (ddm, ³ J(F ³ ,H ²) = 8 Hz, ³ J(F ³ ,H ⁴) = 8 Hz, ⁴ J(F ³ ,H ⁵) = 6 Hz, „1 F“, F ³)
<i>m</i> -FC ₆ H ₄ Y	-112,5 ppm (m, „1 F“)

Molprozent: 36,7 % *m*-FC₆H₄Br, 7,6 % (*p*-FC₆H₄)₂, 50,1 % <(m-FC₆H₄)₂Cd>, 3,5 % *m*-FC₆H₄Z, 2,1 % *m*-FC₆H₄Y

Es wurde versucht, das Reaktionsprodukt aus der Darstellung (gelbes Harz) im Feinvakuum mit einer Aufheizrate von 1 °C/min zu sublimieren. Ab 110 °C zersetzte es sich das Produkt, ohne dass vorher Sublimat erhalten worden war.

4.2 Umsetzungen von BrF₃ mit Bis(fluorphenyl)quecksilberverbindungen

4.2.1 Die Reaktion von BrF₃ mit Bis(*ortho*-fluorphenyl)quecksilber

BrF₃ (211,46 mg, 1,55 mmol) wurde bei –78 °C durch Zugabe eines –78 °C kalten Gemisches von Acetonitril (195,43 mg, 4,76 mmol) in 2,5 mL CH₂Cl₂ gelöst. Die BrF₃-Lösung wurde auf NaF (117,82 mg, 2,80 mmol) gegeben, 5 Minuten lang gerührt und unter Rühren mit einer –40 °C kalten Lösung von (*o*-FC₆H₄)₂Hg (302,67 mg, 0,78 mmol) in 5 mL CH₂Cl₂ versetzt. Nach 5 Minuten Rühren wurde die Mutterlauge vom weißen Feststoff (NaF + HgF₂) abgetrennt und bei –40 °C im Feinvakuum von den Lösemitteln befreit. Der Rückstand wurde bei –78 °C 12 Stunden lang gelagert. Dabei kristallisiert das schwachgelbe Produkt aus. Das isolierte Produkt wurde in CH₂Cl₂ bei –40 °C gelöst und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Ausbeute: 64 % (bezogen auf BrF₃)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, –40 °C, Lösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

o-FC₆H₄BrF₂ –57,4 ppm (s, 2 F, BrF₂), –110,2 ppm (m, 1 F, F²)

o-FC₆H₄Br –108,7 ppm (ddd, ³J(F²,H³) = 9 Hz, ⁴J(F²,H⁶) = 7 Hz, ⁴J(F²,H⁴) = 5 Hz)

(*o*-FC₆H₄)₂ –116,9 ppm (ddd, ³J(F²,H³) = 10 Hz, ⁴J(F²,H⁶) = 8 Hz, ⁴J(F²,H⁴) = 5 Hz)^[189, 191]

Molprozent: 89 % *o*-FC₆H₄BrF₂, 5,6 % *o*-FC₆H₄Br, 0,7 % (*o*-FC₆H₄)₂

¹H-NMR (300,13 MHz, –40 °C, Lösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

o-FC₆H₄BrF₂ 7,38 ppm (dd, ³J(H⁵,H⁴) = 8 Hz, ³J(H⁵,H⁶) = 8 Hz, 1 H, H⁵), 7,45 ppm (ddd, ³J(H³,F²) = 9 Hz, ³J(H³,H⁴) = 9 Hz, ⁴J(H³,H⁵) = 1 Hz, 1 H, H³), 7,68 ppm (m, 1 H, H⁴), 8,09 ppm (dd, ³J(H⁶,H⁵) = 7 Hz, ⁴J(H⁶,F²) = 7 Hz, 1 H, H⁶)

o-FC₆H₄Br 7,08 ppm (m, 1 H, H⁵), 7,18 ppm (ddd, ³J(H³,F²) = 9 Hz, ³J(H³,H⁴) = 9 Hz, ⁴J(H³,H⁵) = 2 Hz, 1 H, H³), 7,32 ppm (m, ü, 1 H, H⁴), 7,58 ppm (ddd, ³J(H⁶,H⁵) = 8 Hz, ⁴J(H⁶,F²) = 7 Hz, ⁴J(H⁶,H⁴) = 2 Hz, 1 H, H⁶)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

o- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$:

118,0 ppm (dt, $^2J(\text{C}^3, \text{F}^2) = 20\text{ Hz}$, $^4J(\text{C}^3, \text{BrF}_2) = 1\text{ Hz}$, C^3), 126,6 ppm (m, C^5), 130,2 ppm (s, C^4), 132,6 ppm (dt, $^2J(\text{C}^1, \text{F}^2) = 19\text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^1, \text{BrF}_2) = 10\text{ Hz}$, C^1), 136,0 ppm (dt, $^3J(\text{C}^6, \text{F}^2) = 8\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^6, \text{BrF}_2) = 2\text{ Hz}$, C^6), 155,0 ppm (d, $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 257\text{ Hz}$, C^2)

o- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{Br}$:

108,7 ppm (d, $^2J(\text{C}^1, \text{F}^2) = 21\text{ Hz}$, C^1), 116,9 ppm (d, $^2J(\text{C}^3, \text{F}^2) = 21\text{ Hz}$, C^3), 125,7 ppm (d, $^4J(\text{C}^5, \text{F}^2) = 4\text{ Hz}$, C^5), 129,4 ppm (d, $^3J(\text{C}^4, \text{F}^2) = 7\text{ Hz}$, C^4), 133,5 ppm (s, C^6), 158,8 ppm (d, $^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) = 246\text{ Hz}$, C^2)

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (75,47 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

o- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$:

118,0 ppm (ddd, $^1J(\text{C}^3, \text{H}^3) = 170\text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^3, \text{H}^4) = 9\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^3, \text{H}^5) = 1\text{ Hz}$, C^3), 126,6 ppm (dm, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 169\text{ Hz}$, C^5), 130,2 ppm (ddm, $^1J(\text{C}^4, \text{H}^4) = 172\text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^4, \text{H}^5) = 9\text{ Hz}$, C^4), 132,6 ppm (dddd, $^2J(\text{C}^1, \text{H}^6) = 13\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^1, \text{H}^5) = 8\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^1, \text{H}^3) = 4\text{ Hz}$, $^4J(\text{C}^1, \text{H}^4) = 2\text{ Hz}$, C^1), 136,0 ppm (dm, $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6) = 166\text{ Hz}$, C^6), 155,0 ppm (dddd, $^2J(\text{C}^2, \text{H}^3) = 12\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^2, \text{H}^4) = 8\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^2, \text{H}^6) = 5\text{ Hz}$, $^4J(\text{C}^2, \text{H}^5) = 2\text{ Hz}$, C^2)

o- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{Br}$:

108,7 ppm (m, C^1), 116,9 ppm (ü, C^3), 125,7 ppm (dd, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 165\text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^5, \text{H}^6) = 8\text{ Hz}$, C^5), 129,4 ppm (ddm, $^1J(\text{C}^4, \text{H}^4) = 165\text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^4, \text{H}^3) = 9\text{ Hz}$, C^4), 133,5 ppm (ü, C^6), 158,8 ppm (m, C^2)

4.2.2 Die Reaktion von BrF_3 mit Bis(*meta*-fluorphenyl)quecksilber

BrF_3 (249,78 mg, 1,83 mmol) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durch Zugabe eines $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Gemisches von Acetonitril (236,50 mg, 5,76 mmol) in 0,5 mL CH_2Cl_2 gelöst. Die BrF_3 -Lösung wurde auf NaF (112 mg, 2,68 mmol) gegeben, 10 Minuten lang gerührt. Die Mutterlauge wurde zügig in eine $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kalte Suspension von (*m*- FC_6H_4) $_2\text{Hg}$ (190,12 mg, 0,48 mmol) in 4 mL CH_2Cl_2 gegeben. Nach 30 Minuten Rühren bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Mutterlauge vom weißen Feststoff (HgF_2) abgetrennt, bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ im Feinvakuum von den Lösemitteln befreit, bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ zweimal mit jeweils 0,5 mL PFB gewaschen und abschließend bei $\leq -35\text{ }^\circ\text{C}$ im FV

getrocknet. Das isolierte Produkt wurde in CH_2Cl_2 bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gelöst und ^{19}F -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$	$-65,0\text{ ppm (s, 2 F, BrF}_2\text{)}, -107,4\text{ ppm (ddd, } ^3J(\text{F}^3, \text{H}^2) = 8\text{ Hz, } ^3J(\text{F}^3, \text{H}^4) = 8\text{ Hz, } ^4J(\text{F}^3, \text{H}^5) = 6\text{ Hz, 1 F, F}^3\text{)}$
$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_4$	$69,0\text{ ppm (s, 4 F, BrF}_4\text{)}, -105,3\text{ ppm (m, 1 F, F}^3\text{)}$
$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Br}$	$-112,3\text{ ppm (s, } \tau_{1/2} = 25\text{ Hz)}$

Molprozent: 72 % $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$, 3,5 % $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_4$, 19,3 % $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Br}$

^1H -NMR (300,13 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$	$7,37\text{ ppm (ddd, } ^3J(\text{H}^4, \text{H}^5) = 8\text{ Hz, } ^3J(\text{H}^4, \text{F}^3) = 8\text{ Hz, } ^4J(\text{H}^4, \text{H}^2) = 2\text{ Hz, 1 H, H}^4\text{)}, 7,63\text{ ppm (ddd, } ^3J(\text{H}^5, \text{H}^4) = 8\text{ Hz, } ^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 8\text{ Hz, } ^4J(\text{H}^5, \text{F}^3) = 6\text{ Hz, 1 H, H}^5\text{)}, 7,75\text{ ppm (dt, } \ddot{\text{u}}, ^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 8\text{ Hz, } ^4J(\text{H}^6, \text{BrF}_2) = 2\text{ Hz, 1 H, H}^6\text{)}, 7,77\text{ ppm (m, 1 H, H}^2\text{)}$
$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_4$	$7,49\text{ ppm (m, 1 H, H}^6\text{)}, 8,05\text{ ppm (m, 1 H, H}^2\text{)}$ Die Signale von H^4 und H^5 wurden von Signalen der restlichen Verbindungen überlagert.
$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Br}$	$6,87 - 7,15\text{ ppm (m, 3 H, H}^{2,4,5}\text{)}, 7,26\text{ ppm (m, 1 H, H}^6\text{)}^{[192]}$

^{13}C -NMR (75,47 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$:

$114,8\text{ ppm (ddm, } ^1J(\text{C}^2, \text{H}^2) = 175\text{ Hz, } ^2J(\text{C}^2, \text{F}^3) = 25\text{ Hz, C}^2\text{)}, 119,4\text{ ppm (ddm, } ^1J(\text{C}^4, \text{H}^4) = 168\text{ Hz, } ^2J(\text{C}^4, \text{F}^3) = 21\text{ Hz, C}^4\text{)}, 122,6\text{ ppm (dm, } ^1J(\text{C}^6, \text{H}^6) = 175\text{ Hz, C}^6\text{)}, 132,0\text{ ppm (dm, } ^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 170\text{ Hz, C}^5\text{)}, 144,0\text{ ppm (m, C}^1\text{)}, 161,9\text{ ppm (dm, } ^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 254\text{ Hz, C}^3\text{)}$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$:

$114,8\text{ ppm (dt, } ^2J(\text{C}^2, \text{F}^3) = 27\text{ Hz, } ^3J(\text{C}^2, \text{BrF}_2) = 3\text{ Hz, C}^2\text{)}, 119,4\text{ ppm (dt, } ^2J(\text{C}^4, \text{F}^3) = 21\text{ Hz, } ^5J(\text{C}^4, \text{BrF}_2) = 2\text{ Hz, C}^4\text{)}, 122,6\text{ ppm (dt, } ^4J(\text{C}^6, \text{F}^3) = 3\text{ Hz, } ^3J(\text{C}^6, \text{BrF}_2) = 3\text{ Hz, C}^6\text{)}, 132,0\text{ ppm (d, } ^3J(\text{C}^5, \text{F}^3) = 8\text{ Hz, C}^5\text{)}, 144,0\text{ ppm (dt, } ^3J(\text{C}^1, \text{F}^3) = 10\text{ Hz, } ^2J(\text{C}^1, \text{BrF}_2) = 10\text{ Hz, C}^1\text{)}, 161,9\text{ ppm (dt, } ^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) = 252\text{ Hz, } ^4J(\text{C}^3, \text{BrF}_2) = 2\text{ Hz, C}^3\text{)}$

m-FC₆H₄BrF₄:

110,1 ppm (m, C²), 117,1 ppm (m, C⁶), 121,5 ppm (d, ²*J*(C⁴,F³) = 21 Hz, C⁴), 131,1 ppm (d, ³*J*(C⁵,F³) = 8 Hz, C⁵), 182,1 ppm (s, C¹)

Das Signal von C³ bei ca. 161,7 ppm^[94] wurde nicht detektiert.

m-FC₆H₄Br:

117,1 ppm (m, C²), 121,5 ppm (d, C¹), 131,1 ppm (d, C⁵)

Die weiteren Signale von *m*-FC₆H₄Br wurden nicht detektiert.

4.2.3 Die Reaktion von BrF₃ mit Bis(*para*-fluorphenyl)quecksilber

BrF₃ (405,0 mg, 2,96 mmol) wurde bei –78 °C durch Zugabe eines –78 °C kalten Gemisches von Acetonitril (371,55 mg, 9,05 mmol) in 0,5 mL CH₂Cl₂ gelöst. Die Lösung wurde auf NaF (131,35 mg, 3,13 mmol) gegeben, 10 Minuten lang gerührt und unter Rühren mit einer –78 °C kalten Suspension von (*p*-FC₆H₄)₂Hg (631,71 mg, 1,62 mmol) in 1,5 mL CH₂Cl₂ versetzt. Nach jeweils 20 Minuten bei –78 °C und –40 °C wurde die Mutterlauge vom weißen Feststoff (NaF + HgF₂) abgetrennt, bei –35 °C im Feinvakuum von den Lösemitteln befreit, bei –38 °C zweimal mit jeweils 0,5 mL PFB gewaschen und abschließend bei ≤ –35 °C im FV getrocknet. Das isolierte Produkt wurde in CH₂Cl₂ bei –40 °C gelöst und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch charakterisiert.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, –40 °C, Lösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

p-FC₆H₄BrF₂ –61,7 ppm (s, τ_{1/2} = 11 Hz, 2 F, BrF₂), –104,7 ppm (tt, ³*J*(F⁴,H^{3,5}) = 13 Hz, ⁴*J*(F⁴,H^{2,6}) = 5 Hz, 1 F, F⁴)

p-FC₆H₄Br –115,1 ppm (tt, ³*J*(F⁴,H^{3,5}) = 9 Hz, ⁴*J*(F⁴,H^{2,6}) = 5 Hz)

Molprozent: 91,9 % *p*-FC₆H₄BrF₂, 8,1 % *p*-FC₆H₄Br

4.3 Umsetzungen von BrF₃ mit Fluorphenyltrimethylstannanen

4.3.1 Die Reaktion von BrF₃ mit *ortho*-Fluorphenyltrimethylstannan

BrF₃ (314,0 mg, 2,29 mmol, –80 °C) löste sich nach Zugabe eines –80 °C kalten Gemisches von Acetonitril (368,0 mg, 8,96 mmol) in 2,0 mL CH₂Cl₂. Die BrF₃-Lösung wurde unter Rühren mit einer –80 °C kalten Lösung von *o*-FC₆H₄SnMe₃ (664,0 mg, 2,56 mmol) in 0,5 mL CH₂Cl₂ versetzt. Die Reaktionssuspension verblieb 20 Minuten bei –78 °C, 15 Minuten bei –68 °C und 15 Minuten bei –40 °C. Die Lösemittel wurden im Feinvakuum bei ≤ –35 °C abdestilliert. Nach vollständiger Trocknung des leicht orangefarbenen Feststoffs wurde durch dreimaliges Extrahieren mit jeweils 2 mL –40 °C kaltem CH₂Cl₂ das Rohprodukt als Lösung erhalten. Nach Entfernung des Lösemittels bei –40 °C im FV wurde das Produkt aus einer CH₂Cl₂-Lösung (1 ml) bei –78 °C durch Zugabe von 2 mL –78 °C kaltem *n*-Pentan als farbloser Feststoff ausgefällt. Während der Abtrennung des Feststoffes zersetzte sich das Produkt. Die ¹⁹F-NMR-Charakterisierung von *o*-FC₆H₄BrF₂ basiert auf der CH₂Cl₂-Mutterlauge der Reaktionssuspension.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, –50 °C, Reaktionssuspension in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

o-FC₆H₄BrF₂ –58,0 ppm (s, br, τ_{1/2} = 11 Hz, 2 F, BrF₂), –110,3 ppm (m, 1 F, F²)

o-FC₆H₄SnMe₃ –95,8 ppm (m, ^{117/119}Sn* (³J) = 60 Hz)

o-FC₆H₄Br –108,9 ppm (m)

Z –65,0 ppm (m, „1 F“)

Y 39,9 ppm (qm, ⁿJ(F,“CH₃“) = 46 Hz)

Molprozent: 78,0 % *o*-FC₆H₄BrF₂, 6,4 % *o*-FC₆H₄SnMe₃, 14,4 % *o*-FC₆H₄Br, 1,1 % Z

(Integral von Y ist nicht auswertbar, Anteil < 5 %)

4.3.2 Die Reaktion von BrF₃ mit *meta*-Fluorphenyltrimethylstannan

BrF₃ (221,84 mg, 1,62 mmol) wurde bei –78 °C nach Zugabe eines –78 °C kalten Gemisches von Acetonitril (214,30 mg, 5,22 mmol) in 4 mL CH₂Cl₂ gelöst. Die BrF₃-Lösung wurde auf NaF (80,29 mg, 1,91 mmol) gegeben, 5 Minuten lang gerührt und unter Rühren mit einer –78 °C kalten Lösung von *m*-FC₆H₄SnMe₃ (430,34 mg, 1,66 mmol) in 1 mL CH₂Cl₂ versetzt.

Die Lösemittel wurden im Feinvakuum bei ≤ -35 °C abdestilliert. Nach vollständiger Trocknung des leicht orangefarbenen Feststoffs wurde durch zweimaliges Extrahieren mit jeweils 2 mL -40 °C kaltem CH_2Cl_2 das Rohprodukt als Lösung erhalten. Nach Entfernung des Lösemittels bei -40 °C im FV erfolgte die Reinigung durch Umkristallisation von -40 °C nach -78 °C aus einer Mischung von 1 mL Dichlormethan und 2 mL Diethylether. Die multi-NMR-Charakterisierung von $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ erfolgt in CH_2Cl_2 -Lösung.

Primärer Feststoff aus der CH_2Cl_2 -Extraktion (Me_3SnF abzüglich eingesetztem NaF):

171,67 mg (0,94 mmol, 58 %)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, -50 °C, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ $-65,0$ ppm (s, 2 F, BrF_2), $-107,5$ ppm (m, 1 F, F^3)

$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$ $-115,1$ ppm (m)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ $-114,0$ ppm (m)

Z $-91,2$ ppm (m, „1 F^{c} “)

Y $-111,8$ ppm (td, $J(\text{F},\text{H}) = 7$ Hz, $J(\text{F},\text{H}) = 6$ Hz, „1 F^{c} “)

Molprozent: 87,9 % $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$, 9,6 % $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$, 0,8 % $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, 1,5 % Z, 0,9 % Y

Die Anwesenheit von $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$ im Endprodukt zeigt, dass es zu Verlusten der ursprünglich eingesetzten Menge BrF_3 gekommen sein muss.

^1H -NMR (300,13 MHz, -50 °C, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$: 7,34 ppm (dd, ü, $^3J(\text{H}^4,\text{H}^5) = 8$ Hz, $^3J(\text{H}^4,\text{F}^3) = 8$ Hz, 1 H, H^4), 7,61 ppm (m, 1 H, H^5), 7,76 ppm (m, 2 H, $\text{H}^{2,6}$)

$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$: 0,25 ppm (s, 9 H, CH_3 ; $^{117/119}\text{Sn}^*$ (2J) = 55 Hz), 6,96 ppm (m, 1 H, H^4), 7,18 ppm (m, 1 H, H^5), 7,26 (m, ü, 2 H, $\text{H}^{2,6}$)

^{13}C -NMR (75,47 MHz, -50 °C, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$:

115,1 ppm (ddm, $^1J(\text{C}^2,\text{H}^2) = 172$ Hz, $^3J(\text{C}^2,\text{F}^3) = 26$ Hz, C^2), 119,7 ppm (ddm, $^1J(\text{C}^4,\text{H}^4) = 168$ Hz, $^2J(\text{C}^4,\text{F}^3) = 18$ Hz, C^4), 122,9 ppm (dm, $^1J(\text{C}^6,\text{H}^6) = 174$ Hz, C^6), 132,2 ppm (dd, $^1J(\text{C}^5,\text{H}^5) = 170$ Hz, $^3J(\text{C}^5,\text{F}^3) = 8$ Hz, C^5), 144,2 ppm (m, C^1), 162,1 ppm (dm, $^1J(\text{C}^3,\text{F}^3) = 254$ Hz, C^3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, $-50\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

m- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$:

115,1 ppm (dt, $^2J(\text{C}^2,\text{F}^3) = 27\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^2,\text{BrF}_2) = 2\text{ Hz}$, C^2), 119,7 ppm (d, $^2J(\text{C}^4,\text{F}^3) = 21\text{ Hz}$, C^4), 122,9 ppm (dt, $^4J(\text{C}^6,\text{F}^3) = 3\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^6,\text{BrF}_2) = 3\text{ Hz}$, C^6), 132,2 ppm (d, $^3J(\text{C}^5,\text{F}^3) = 8\text{ Hz}$, C^5), 144,2 ppm (dt, $^3J(\text{C}^1,\text{F}^3) = 10\text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^1,\text{BrF}_2) = 10\text{ Hz}$, C^1), 162,1 ppm (d, $^1J(\text{C}^3,\text{F}^3) = 254\text{ Hz}$, C^3),

m- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$:

$-9,8\text{ ppm}$ (q, $^1J(\text{CH}_3,\text{CH}_3) = 129\text{ Hz}$, CH_3), $121,9\text{ ppm}$ (d, $^2J(\text{C}^4,\text{F}^3) = 17\text{ Hz}$, C^4), $129,4\text{ ppm}$ (d, $^3J(\text{C}^5,\text{F}^3) = 6\text{ Hz}$, C^5), $131,4\text{ ppm}$ (d, $^4J(\text{C}^6,\text{F}^3) = 3\text{ Hz}$, C^6),

Die Signale von C^1 , C^2 und C^3 waren zu intensitätsschwach, um sie zweifelsfrei vom Rauschen zu unterscheiden.

4.3.3 Die Reaktion von BrF_3 mit *para*-Fluorphenyltrimethylstannan

BrF_3 (270,22 mg, 1,97 mmol) wurde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ nach Zugabe eines $-80\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Gemisches von Acetonitril (259,19 mg, 6,31 mmol) in 2,7 mL CH_2Cl_2 gelöst. Die BrF_3 -Lösung wurde zu einer Suspension von NaF (155,83 mg, 3,71 mmol) in 2 mL CH_2Cl_2 gegeben, 5 Minuten lang gerührt und unter Rühren mit einer $-80\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Lösung von *p*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$ (521,25 mg, 2,01 mmol) in 0,8 mL CH_2Cl_2 versetzt. Nach 10 Minuten Rühren wurden die Lösemittel der Suspension im Feinvakuum bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ abdestilliert. Nach vollständiger Trocknung des schwach gelben Feststoffs wurde das Rohprodukt zweimal mit jeweils 2 mL $-40\text{ }^\circ\text{C}$ kaltem CH_2Cl_2 extrahiert. Der Extrakt wurde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ im Feinvakuum eingengt, getrocknet und zweimal folgender Prozedur unterworfen: Lösung des Rückstands in 1 mL PFB bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$, Kristallisation des Produktes nach jeweils 20 Minuten aus dieser Lösung, Abtrennung des Produktes und Trocknung im Feinvakuum bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$. Die multi-NMR-Charakterisierung von *p*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ erfolgt in CH_2Cl_2 -Lösung.

Primärer Feststoff der CH_2Cl_2 -Extraktion (Me_3SnF abzüglich eingesetztem NaF):

330,07 mg (1,81 mmol, 91,6 %)

^{19}F -NMR (282,40 MHz, $-50\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$	$-62,3\text{ ppm (d, }^6J(\text{BrF}_2, \text{F}^4) = 5\text{ Hz, 2 F, BrF}_2), -106,1\text{ ppm (m, 1 F, F}^4)$
$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Br}$	$-116,5\text{ ppm (tt, }^3J(\text{F}^4, \text{H}^{3,5}) = 9\text{ Hz, }^4J(\text{F}^4, \text{H}^{2,6}) = 5\text{ Hz)}$
$o\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Br}$	$-110,7\text{ ppm (ddd, }^3J(\text{F}^2, \text{H}^3) = 8\text{ Hz, }^4J(\text{F}^2, \text{H}^6) = 6\text{ Hz, }^4J(\text{F}^2, \text{H}^4) = 4\text{ Hz)}$
PFB	$-63,5\text{ ppm (tt, }^3J(\text{CF}_3, \text{CH}_2) = 9\text{ Hz, }^4J(\text{CF}_3, \text{CF}_2) = 9\text{ Hz, 3 F, CF}_3),$ $-88,9\text{ ppm (m, 2 F, CF}_2)$
$1,4,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$	$-92,0\text{ ppm (m, 1 F, F}^1), -96,9\text{ ppm (dddd, }^3J(\text{F}^4, \text{H}^3) = 2\text{ Hz, }^3J(\text{F}^4, \text{H}^5) =$ $2\text{ Hz, }^4J(\text{F}^4, \text{H}^2) = 2\text{ Hz, }^4J(\text{F}^4, \text{H}^6) = 2\text{ Hz, 2 F, F}^4) \text{ [193]}$
Z	$-106,5\text{ ppm (m, }^1\text{ F}^{\text{c}})$
Y	$-108,1\text{ ppm (m, }^1\text{ F}^{\text{c}})$
X	$-114,0\text{ ppm (tdm, }^nJ(\text{F, H}) = 8\text{ Hz, }^mJ(\text{F, H}) = 6\text{ Hz, }^1\text{ F}^{\text{c}})$

Molprozent: 86,3 % $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$, 6,4 % $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Br}$, 1,1 % $o\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Br}$, 0,5 % PFB, 1 % $1,4,4\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, 1,1 % Z, 2,2 % Y, 1,3 % X

^1H -NMR (300,13 MHz, $-50\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$:	$7,30\text{ ppm (,dd}^{\text{c}}, J(\text{F}^4, \text{H}) = 9\text{ Hz, } J(\text{F}^4, \text{H}) = 8\text{ Hz, 2 H, H}^{3,5}), 7,99\text{ ppm (,dd}^{\text{c}},$ $J(\text{F}^4, \text{H}) = 9\text{ Hz, } J(\text{F}^4, \text{H}) = 5\text{ Hz, 2 H, H}^{2,6})$
$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Br}$:	$6,98\text{ ppm (,t}^{\text{c}}, J(\text{F}^4, \text{H}) = 9\text{ Hz, 2 H, H}^{3,5}), 7,45\text{ ppm (,dd}^{\text{c}}, J(\text{F}^4, \text{H}) = 9\text{ Hz,}$ $J(\text{F}^4, \text{H}) = 5\text{ Hz, 2 H, H}^{2,6})$

^{13}C -NMR (75,47 MHz, $-50\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$:	
	$118,6\text{ ppm (ddd, }^1J(\text{C}^{3,5}, \text{H}^{3,5}) = 169\text{ Hz, }^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) = 24\text{ Hz, }^2J(\text{C}^{3,5}, \text{H}^{2,6}) = 4\text{ Hz, C}^{3,5}),$
	$130,1\text{ ppm (dm, }^1J(\text{C}^{2,6}, \text{H}^{2,6}) = 173\text{ Hz, C}^{2,6}), 140,4\text{ ppm (m, C}^1), 164,0\text{ ppm (dm, }^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) =$ $254\text{ Hz, C}^4)$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, $-50\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$:	
	$118,6\text{ ppm (d, }^2J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^4) = 24\text{ Hz, C}^{3,5}), 130,1\text{ ppm (dt, }^3J(\text{C}^{2,6}, \text{F}^4) = 10\text{ Hz, }^3J(\text{C}^{2,6}, \text{BrF}_2) =$ $2\text{ Hz, C}^{2,6}), 140,4\text{ ppm (td, }^2J(\text{C}^1, \text{BrF}_2) = 11\text{ Hz, }^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 3\text{ Hz, C}^1), 164,0\text{ ppm (dt,}$ $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 254\text{ Hz, }^5J(\text{C}^4, \text{BrF}_2) = 2\text{ Hz, C}^4)$

4.4 Umsetzungen von BrF₃ mit Fluorphenyltrimethylsilanen

4.4.1 Die Reaktion von BrF₃ mit *para*-Fluorphenyltrimethylsilan

BrF₃ (280,96 mg, 2,05 mmol) wurde bei –78 °C mit einem –35 °C kalten Gemisch von Acetonitril (264,06 mg, 6,43 mmol) in 1,5 mL 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (PFB) versetzt. Das gefrorene Gemisch wurde langsam auf –35 °C erwärmt. Dabei löste sich BrF₃ vollständig auf. Die Lösung wurde auf NaF (51,14 mg, 1,22 mmol) gegeben, 5 Minuten lang gerührt, abgetrennt und unter Rühren mit einer –35 °C kalten Lösung von *p*-FC₆H₄SiMe₃ (351,51 mg, 2,09 mmol) in 0,5 mL PFB versetzt. Nach 5 Minuten Rühren kristallisierte das Produkt aus. Nach Abtrennung der Mutterlauge bei –40 °C, sechsmaligem Waschen des Rückstandes bei –35 °C mit jeweils 1 mL PFB und Trocknen im Feinvakuum bei –35 °C resultierte *p*-FC₆H₄BrF₂ als farbloses Produkt. Die multi-NMR-Charakterisierung von *p*-FC₆H₄BrF₂ erfolgt in CH₂Cl₂-Lösung.⁷

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, –50 °C, Lösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

p-FC₆H₄BrF₂: –62,4 ppm (d, ⁶J(BrF₂,F⁴) = 4 Hz, 2 F, BrF₂), –106,0 ppm (m, 1 F, F⁴)

p-FC₆H₄Br: –116,4 ppm (tt, ³J(F⁴,H^{3,5}) = 9 Hz, ⁴J(F⁴,H^{2,6}) = 5 Hz)

C₆H₅F: –114,0 ppm (m)

PFB: –63,0 ppm (m, 3 F), –88,9 ppm (m, 2 F)

Molprozent: 96,4 % *p*-FC₆H₄BrF₂, 1,8 % *p*-FC₆H₄Br, 1,2 % C₆H₅F, 0,4 % PFB

¹H-NMR (300,13 MHz, –50 °C, Lösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

p-FC₆H₄BrF₂: 7,33 ppm (m, 2 H, H^{3,5}), 8,00 ppm („ddd“, J(F⁴,H) = 9 Hz, J(F⁴,H) = 5 Hz, J(F⁴,H) = 2 Hz, 2 H, H^{2,6})

p-FC₆H₄Br: 6,99 ppm (m, 2 H, H^{3,5}), 7,46 ppm (m, 2 H, H^{2,6})

C₆H₅F: 7,61 ppm (m, 3 H, H^{2,4,6}), 7,71 ppm (m, 2 H, H^{3,5})

⁷ Die Darstellung von *p*-FC₆H₄BrF₂ gelang ebenfalls in CH₂Cl₂. Die Reaktionstemperatur kann dann –78 °C betragen. Das Produkt kristallisiert aus der Reaktionslösung nicht aus. Weitere Reaktionsbedingungen sind auf S. 118 beschrieben.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, $-50\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

p- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$:

119,1 (d, $^2J(\text{C}^{3,5},\text{F}^4) = 24\text{ Hz}$, $\text{C}^{3,5}$), 130,6 (d, $^3J(\text{C}^{2,6},\text{F}^4) = 10\text{ Hz}$, $\text{C}^{2,6}$), 140,9 (td, $^2J(\text{C}^1,\text{BrF}_2) = 11\text{ Hz}$, $^4J(\text{C}^1,\text{F}^4) = 3\text{ Hz}$, C^1), 164,5 (dt, $^1J(\text{C}^4,\text{F}^4) = 254\text{ Hz}$, $^5J(\text{C}^4,\text{BrF}_2) = 2\text{ Hz}$, C^4)

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (75,47 MHz, $-50\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

p- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$:

119,1 (dd, $^1J(\text{C}^{3,5},\text{H}^{3,5}) = 170\text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^{3,5},\text{H}^{2,6}) = 5\text{ Hz}$, $\text{C}^{3,5}$), 130,6 (dd, $^1J(\text{C}^{2,6},\text{H}^{2,6}) = 173\text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^{2,6},\text{H}^{3,5}) = 6\text{ Hz}$, $\text{C}^{2,6}$), 140,9 (tt, $^2J(\text{C}^1,\text{H}^{2,6}) = 12\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^1,\text{H}^{3,5}) = 4\text{ Hz}$, C^1), 164,5 (tt, $^2J(\text{C}^4,\text{H}^{3,5}) = 10\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^4,\text{H}^{2,6}) = 5\text{ Hz}$, C^4)

4.4.2 Die Reaktion von BrF_3 mit *meta*-Fluorphenyltrimethylsilan

BrF_3 (213,29 mg, 1,56 mmol) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ nach Zugabe eines $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Gemisches von Acetonitril (200,57 mg, 4,89 mmol) in 2,2 mL CH_2Cl_2 gelöst. Die Lösung wurde auf NaF (75 mg, 1,79 mmol) gegeben, 5 Minuten lang gerührt, abgetrennt und unter Rühren mit einer $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Lösung von *m*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ (272,17 mg, 1,62 mmol) in 0,7 mL CH_2Cl_2 versetzt. Die Lösemittel wurden im Feinvakuum bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ abdestilliert. Der orangefarbene, feste Reaktionsrückstand wurde zweimal bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ mit je 1 mL *n*-Pentan gewaschen, bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in CH_2Cl_2 gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert. Der auskristallisierte Feststoff wurde abgetrennt und bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1 mL *n*-Pentan gewaschen. Das leicht gelbe Produkt zersetzte sich bei Wiederholungen des Versuches teilweise während der Aufarbeitung zu einem rotbraunen Öl. Die multi-NMR-Charakterisierung von isoliertem 4-F-2-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ erfolgt in CH_2Cl_2 -Lösung.⁸

^{19}F -NMR (282,40 MHz, $-50\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

4-F-2-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ $-54,8\text{ ppm}$ (d, $^6J(\text{BrF}_2,\text{F}^4) = 7\text{ Hz}$, 2 F, BrF_2), $-106,1\text{ ppm}$ (m, 1 F, F^4)

⁸ Die Reaktion gelang auch in PFB. Der Reaktionsablauf ist auf S. 115 beschrieben (Unterschied: NaF wurde vor der Zugabe des Silans nicht abgetrennt). Der molare Anteil von 4-F-2-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ ($\delta_{\text{F}} = -55,1\text{ ppm}$ und $-106,0\text{ ppm}$) betrug lediglich 26 %. Die restlichen Bestandteile waren zahlreiche Zerfalls- und Nebenprodukte, die nicht abgetrennt werden konnten.

$^1\text{H-NMR}$ (300,13 MHz, $-50\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

4-F-2-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ 0,46 ppm (s, 9 H, CH_3), 7,21 ppm (ddd, $^3J(\text{H}^5, \text{F}^4) = 9\text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 8\text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^5, \text{H}^3) = 3\text{ Hz}$, 1 H, H^5), 7,37 ppm (dd, $^3J(\text{H}^3, \text{F}^4) = 8\text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^3, \text{H}^5) = 3\text{ Hz}$, 1 H, H^3), 8,02 ppm (dd, $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 9\text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^6, \text{F}^4) = 6\text{ Hz}$, 1 H, H^6)

4.4.3 Die Reaktion von BrF_3 mit *ortho*-Fluorphenyltrimethylsilan

BrF_3 (321,81 mg, 2,34 mmol) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem $-35\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Gemisch von Acetonitril (304,51 mg, 7,42 mmol) in 1,7 mL 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (PFB) versetzt. Das gefrorene Gemisch wurde langsam auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, wobei BrF_3 vollständig in Lösung ging. Die Lösung wurde auf NaF (231,39 mg, 2,35 mmol) gegeben, 5 Minuten gerührt und unter Rühren mit einer $-35\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Lösung von *o*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ (404,39 mg, 2,40 mmol) in 1,2 mL PFB versetzt. Nach 5 Minuten Rühren kristallisierte das Produkt aus. Die Lösemittel wurden bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ im Feinvakuum abdestilliert. Nach zweimaliger Extraktion mit je 1 mL $-40\text{ }^\circ\text{C}$ kaltem CH_2Cl_2 , Befreiung vom Lösemittel im Feinvakuum bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ und achtmaligem Waschen bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ mit je 1 mL PFB wurde 4-F-3-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ als farbloses Produkt erhalten. Die multi-NMR-Charakterisierung von isoliertem 4-F-3-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ erfolgt in CH_2Cl_2 -Lösung.

mp: 86 - 88 $^\circ\text{C}$

re-mp: 88 $^\circ\text{C}$

Zersetzung: ab 155 $^\circ\text{C}$

Löslichkeit in PFB: 13,4 mg/mL (bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$)

$^{19}\text{F-NMR}$ (282,40 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CD_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

4-F-3-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ $-60,8\text{ ppm}$ (d, $^6J(\text{BrF}_2, \text{F}^4) = 6\text{ Hz}$, 2 F, BrF_2), $-93,8\text{ ppm}$ (m, 1 F, F^4)

Molprozent: 99,7 % 4-F-3-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$, 0,2 % PFB

^1H -NMR (300,13 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CD_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

4-F-3-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ 0,39 ppm (s, 9 H, CH_3), 7,25 ppm (ddm, $^3J(\text{H}^5, \text{F}^4) = 10\text{ Hz}$,
 $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 8\text{ Hz}$, 1 H, H^5), 8,03 ppm (m, 2 H, H^2 , H^6)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59,63 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

4-F-3-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ $-1,7\text{ ppm}$ (d, $^3J(\text{Si}, \text{F}^4) = 5\text{ Hz}$, SiMe_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CD_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

4-F-3-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$

$-1,7\text{ ppm}$ (d, $^4J(\text{CH}_3, \text{F}^4) = 1\text{ Hz}$, CH_3 ; $^{29}\text{Si}^*$ (1J) = 54 Hz), 118,2 ppm (d, $^2J(\text{C}^5, \text{F}^4) = 29\text{ Hz}$, C^5), 131,4 ppm (d, $^3J(\text{C}^6, \text{F}^4) = 10\text{ Hz}$, C^6), 131,9 ppm (dt, $^2J(\text{C}^3, \text{F}^4) = 35\text{ Hz}$, $^4J(\text{C}^3, \text{BrF}_2) = 1\text{ Hz}$, C^3), 134,9 ppm (d, $^3J(\text{C}^2, \text{F}^4) = 14\text{ Hz}$, C^2), 141,7 ppm (td, $^2J(\text{C}^1, \text{BrF}_2) = 11\text{ Hz}$, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 3\text{ Hz}$, C^1), 168,4 ppm (dt, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 249\text{ Hz}$, $^5J(\text{C}^4, \text{BrF}_2) = 2\text{ Hz}$, C^4)

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (75,47 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CD_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

4-F-3-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$

$-1,7\text{ ppm}$ (q, $^1J(\text{CH}_3, \text{CH}_3) = 120\text{ Hz}$, CH_3), 118,2 ppm (d, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 169\text{ Hz}$, C^5), 131,4 ppm (dd, $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6) = 173\text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^6, \text{H}^5) = 6\text{ Hz}$, C^6), 131,9 ppm (s, C^3)⁹, 134,9 ppm (dd, $^1J(\text{C}^2, \text{H}^2) = 172\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^2, \text{H}^6) = 6\text{ Hz}$, C^2), 141,7 ppm (ddd, $^2J(\text{C}^1, \text{H}^6) = 11\text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^1, \text{H}^2) = 4\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^1, \text{H}^5) = 4\text{ Hz}$, C^1), 168,4 ppm (ddd, $^2J(\text{C}^4, \text{H}^5) = 11\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^4, \text{H}^2) = 11\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^4, \text{H}^6) = 4\text{ Hz}$, C^4)

2D – DEPT: $^{13}\text{C} / ^1\text{H}$ (75,47 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

Kreuzpeaks bei 118,2 ppm / 7,3 ppm (C^5 / H^5)

131,5 ppm / 8,0 ppm (C^6 / H^6)

134,9 ppm / 8,0 ppm (C^2 / H^2)

⁹ Die ^{29}Si -Satelliten sind aufgrund des kleinen S/N-Verhältnisses des ^{13}C -NMR-Spektrums nicht zu erkennen.

4.4.3.1 Thermische Zersetzung von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂

4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ wurde bei -40 °C in einen FEP-Inliner überführt und unter Argonatmosphäre aufbewahrt. In einem Schmelzpunktbestimmungsgerät wurden der Schmelzpunkt und der *re*-Schmelzpunkt bestimmt. Anschließend wurde die Temperatur auf 180 °C erhöht (Zersetzungspunkt > 155 °C) und 10 Minuten gehalten. Nach erfolgter Zersetzung wurde der FEP-Inliner in flüssigem Stickstoff auf -196 °C abgekühlt, bei -40 °C in 0,7 mL CH₂Cl₂ gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, -40 °C, Lösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

4,4,5,5-F₄-3-(SiMe₃)C₆H₂Br (**1**) -91,0 (m, 2 F, F⁴), -96,34 ppm (m, 2 F, F⁵)

4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br (**2**) -104,8 ppm (m)

**o*-FC₆H₄Br -110,7 ppm (ddd, ³J(F²,H³) = 8 Hz, ⁴J(F²,H⁶) = 6 Hz, ⁴J(F²,H⁴) = 5 Hz)

Me₃SiF -158,6 ppm (dez, ³J(F,CH₃) = 8 Hz)

HF -186,7 (s)

Z -63,2 ppm (m), -87,5 ppm (m), -93,4 ppm (m),
-105,6 ppm (m), -132,4 ppm (qu, ⁿJ(F,H) = 6 Hz),
-164,0 ppm (m)

*entstanden aus *o*-FC₆H₄BrF₂ (Nebenprodukt von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂)

Molprozent:

18,4 % 4,4,5,5-F₄-3-(SiMe₃)C₆H₂Br, 25,9 % 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br, 3,6 % *o*-FC₆H₄Br, 12,2 % Me₃SiF, 16,1 % HF, 23,8 % Z

Der Verschiebungswert für die Cyclohexadien-Verbindung (**1**) wurde abgeleitet aus 4,4,5,5-F₄C₆H₂Br ^[193], der für die Benzen-Verbindung (**2**) aus 1,4-Br₂-2-FC₆H₃ ^[194].

¹H-NMR (300,13 MHz, -40 °C, Lösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

4,4,5,5-F₄-3-(SiMe₃)C₆H₂Br 0,21 ppm (m, 9 H, CH₃), 6,9 – 7,2 ppm (m, ü, 2 H)

4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br 0,26 ppm (m, 9 H, CH₃), 6,89 ppm (dd, ⁴J(H²,H⁶) = 9 Hz, ⁴J(H²,F⁴) = 9 Hz, 1 H, H²), 7,43 (m, ü, 1 H, H⁵), 7,46 (m, ü, 1 H, H⁶)

Me₃SiF 0,18 ppm (d, ³J(CH₃,F) = 8 Hz)

4.4.3.2 Darstellungsvariante von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ in CH₂Cl₂ in Anwesenheit von NaF

Die Reaktion wurde durchgeführt wie in Kapitel 4.4.3 beschrieben, jedoch mit CH₂Cl₂ als Lösemittel. Die Reaktionstemperatur betrug $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. NaF wurde vor der Zugabe der *o*-FC₆H₄SiMe₃-Lösung nicht abgetrennt, sondern erst nach vollständigem Reaktionsumsatz und unmittelbar vor der Aufarbeitung der Reaktionslösung. Das Produkt blieb bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Dichlormethan gelöst und wurde durch Einengen im FV bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ als gelber Farbstoff isoliert. Die Reinigung erfolgte durch mehrmaliges Waschen mit *n*-Pentan und Tieftemperaturkristallisation aus einer konzentrierten CH₂Cl₂-Lösung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dieses Produkt wurde in CH₂Cl₂-Lösung charakterisiert.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, Lösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ /ppm

4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂	$-60,6\text{ ppm (d, } {}^6J(\text{BrF}_2, \text{F}^4) = 5\text{ Hz, 2 F, BrF}_2), -93,4\text{ ppm (s, 1 F, F}^4)$
4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ Br	$-104,6\text{ ppm (m)}$
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂	$-57,2\text{ ppm (s, BrF}_2), -109,5\text{ ppm (s, F}^2)$
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ Br	$-108,2\text{ ppm (ddd, } {}^3J(\text{F}^2, \text{H}^3) = 9\text{ Hz, } {}^4J(\text{F}^2, \text{H}^6) = 7\text{ Hz, } {}^4J(\text{F}^2, \text{H}^4) = 4\text{ Hz)}$
$\langle(o\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\rangle$	$-110,1\text{ ppm (m)}$
HF	$-177,8\text{ ppm (s br)}$
Z	$-64,9\text{ ppm (m)}$
Y	$-91,7\text{ ppm (m)}$

Molprozent: 77,8 % 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂, 5,8 % 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br, 1,0 % *o*-FC₆H₄Br, 5,6 % *o*-FC₆H₄BrF₂, 0,9 % $\langle(o\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\rangle$, 7,1 % HF, 0,7 % Z, 1,1 % Y

Die optimale Reinigung erfolgte wie in Kapitel 4.4.3 beschrieben durch mehrmaliges Waschen mit PFB bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ wurde als farbloser Feststoff mit 99 % Reinheit erhalten.

4.4.3.3 Darstellungsvariante von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ in CH₂Cl₂ in Abwesenheit von NaF

Die Reaktion wurde durchgeführt wie in Kapitel 4.4.3 beschrieben, jedoch mit CH₂Cl₂ als Lösemittel. Die Reaktionstemperatur betrug $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. NaF wurde vor der Zugabe der *o*-FC₆H₄SiMe₃-Lösung abgetrennt. Das Produkt blieb bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Dichlormethan gelöst. Die CH₂Cl₂-Reaktionslösung zeigte 15 Minuten nach Zugabe des Silans zur BrF₃-Lösung folgende Zusammensetzung:

¹⁹F-NMR (75,39 MHz, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, Reaktionslösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ /ppm

4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂	$-61,7\text{ ppm (d, } {}^6J(\text{BrF}_2, \text{F}^4) = 4\text{ Hz, 2 F, BrF}_2), -93,9\text{ ppm (s, 1 F, F}^4)$
4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ Br	$-104,8\text{ ppm (s)}$
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂	$-58,3\text{ ppm (s, BrF}_2), -110,3\text{ ppm (s, F}^2)$
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ Br	$-108,9\text{ ppm (s)}$
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ SiMe ₃	$-101,9\text{ ppm (s)}$
Me ₃ SiF	$-158,3\text{ ppm (m)}$
HF	$-181,7\text{ ppm (s br)}$
Z	$-65,8\text{ ppm (s)}$
Y	$-91,7\text{ ppm (s); } -92,3\text{ ppm (s)}$

Molprozent: 26,3 % 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂, 1,3 % 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br, 4,6 % *o*-FC₆H₄Br, 3,3 % *o*-FC₆H₄BrF₂, 11,8 % *o*-FC₆H₄SiMe₃, 9,2 % Me₃SiF, 37,5 % HF, 5,9 % Z, 2,0 % Y

Nach Entfernung der Lösemittel bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ im FV erfolgte die Reinigung durch mehrmaliges Waschen mit *n*-Pentan. Die Tieftemperaturkristallisation aus einer konzentrierten CH₂Cl₂-Lösung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ schlug fehl. Das sauberste Produkt besaß folgende Zusammensetzung (Charakterisierung durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie in CH₂Cl₂-Lösung. Der Verschiebungswert von HF betrug jetzt $\delta = -171,9\text{ ppm}$):

Molprozent: 31,2 % 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂, 2,7 % 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br, 8,1 % *o*-FC₆H₄Br, 2,3 % *o*-FC₆H₄BrF₂, 41,7 % HF, 1,5 % Z, 12,4 % Y

Das so erhaltene Produkt wird im weiteren Verlauf der Arbeit als „stark verunreinigtes 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂“ bezeichnet, welches sich durch einen hohen Anteil an Neben- und Zerfallsprodukten (ca. 69 %) auszeichnet.

4.4.3.4 Versuche zur Entfernung von HF aus verunreinigtem 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂

„Stark verunreinigtes 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂“ (Gehalt: 31 %) wurde in 0,6 mL CH₂Cl₂ gelöst und bei –40 °C nacheinander dreimal auf NaF, einmal auf KF, einmal auf CaH₂ und abschließend einmal bei Raumtemperatur auf LiAlH₄ gegeben. Nach jeder Behandlung der Reaktionslösung wurde die Lösung ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.

#	HF-Absorber	Einwaage HF-Absorber [mg]	Stoffmenge HF-Absorber [mmol]	relatives Integralverhältnis RBrF ₂ : „HF“
0	-	0	0	1,5 : 1
1	NaF	115,32	2,75	1,4 : 1
2	NaF	132,10	3,15	1,6 : 1
3	NaF	132,02	3,14	1,3 : 1
4	KF	34,56	0,59	1,6 : 1
5	CaH ₂	18,82	0,45	1,6 : 1
6	LiAlH ₄	91,99	2,42	--*

*: kein RBrF₂ und HF vorhanden

Bis einschließlich der Zugabe von CaH₂ zeigte sich keine Änderung in der Zusammensetzung der Probe. Die Zugabe von LiAlH₄ führte sowohl zur vollständigen Entfernung von HF aus der Probe als auch zur Zersetzung des Produktes. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum dieses Gemisches zeigte neben 4,4,5,5-F₄-3-(SiMe₃)C₆H₂Br viele Signale im Bereich von –92 bis –118 ppm, die nicht zugeordnet werden können.

Kontrollexperimente mit NaF, KF und CaH₂ belegten die Reaktion von HF in CH₂Cl₂ mit allen drei Reagenzien.

4.4.3.5 Die gezielte Reduktion von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂

Oxalsäure-Dihydrat (114,68 mg, 0,910 mmol) wurde in 1 mL Wasser gelöst und mit einer –40 °C kalten Lösung von gereinigtem 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ (0,194 mmol) in 1 mL CH₂Cl₂ versetzt. Unter leichter Gasentwicklung färbte sich die organische Phase dunkelbraun und wurde nach 15 Minuten intensiven Rührens abgetrennt, NMR-spektroskopisch und GC-MS-analytisch untersucht.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, Lösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

4,4,5,5-F₄-3-(SiMe₃)C₆H₂Br –90,4 (m, 2 F, F⁴), –95,9 ppm (m, 2 F, F⁵)

4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br –104,2 ppm (m)

**o*-FC₆H₄Br –110,2 ppm (ddd, ³J(F²,H³) = 9 Hz, ⁴J(F²,H⁶) = 6 Hz, ⁴J(F²,H⁴) = 4 Hz)

Me₃SiF –158,1 ppm (dez, ³J(F,CH₃) = 8 Hz)

* entstanden aus *o*-FC₆H₄BrF₂ (Nebenprodukt von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂)

Molprozent:

1,1 % 4,4,5,5-F₄-3-(SiMe₃)C₆H₂Br, 74,3 % 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br, 1,3 % *o*-FC₆H₄Br, 16,4 % Me₃SiF

¹H-NMR (500,13 MHz, Lösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br 0,30 ppm (d, ⁵J(CH₃,F⁴) = 1 Hz, 9 H, CH₃), 6,88 ppm (dd, ⁴J(H²,H⁶) = 8 Hz, ⁴J(H²,F⁴) = 8 Hz, 1 H, H²), 7,43 (m, ü, 1 H, H⁵), 7,46 (m, ü, 1 H, H⁶)

Me₃SiF 0,21 ppm (d, ³J(CH₃,F) = 9 Hz)

²⁹Si{¹H}-NMR(59,63 MHz, Lösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br –4,3 ppm (d, ³J(Si,F⁴) = 6 Hz)

^{13}C -NMR (75,47 MHz, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br

-1,4 ppm (qm, $^1J(\text{CH}_3, \text{CH}_3) = 120$ Hz, CH₃), 116,9 ppm (ddd, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 164$ Hz, $^2J(\text{C}^5, \text{F}^4) = 28$ Hz, $J(\text{C}^5, \text{H}^6) = 1$ Hz, C⁵), 117,1 ppm (ddd, $^2J(\text{C}^1, \text{H}^6) = 10$ Hz, $^2J(\text{C}^1, \text{H}^2) = 3$ Hz, $^3J(\text{C}^1, \text{H}^5) = 3$ Hz, C¹), 129,7 ppm (dm, $^2J(\text{C}^3, \text{F}^4) = 33$ Hz, C³), 134,1 ppm (ddd, $^1J(\text{C}^2, \text{H}^2) = 168$ Hz, $^3J(\text{C}^2, \text{F}^4) = 9$ Hz, $^3J(\text{C}^2, \text{H}^6) = 6$ Hz, C²), 137,8 ppm (ddd, $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6) = 167$ Hz, $^3J(\text{C}^6, \text{F}^4) = 12$ Hz, $^3J(\text{C}^6, \text{H}^2) = 6$ Hz, C⁶), 166,4 ppm (dddd, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 241$ Hz, $^2J(\text{C}^4, \text{H}^5) = 12$ Hz, $^3J(\text{C}^4, \text{H}^2) = 11$ Hz, $^3J(\text{C}^4, \text{H}^6) = 5$ Hz, C⁴)

GC/MS-Analyse

t_R	m/z	Zuordnung
1,40 min	92	Me ₃ SiF
7,58 min	246 (^{79}Br) 248 (^{81}Br)	4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ Br
3,52 min	174 (^{79}Br) 176 (^{81}Br)	<i>o</i> -FC ₆ H ₄ Br*
6,58 min	252 ($^{79}\text{Br} + ^{79}\text{Br}$) 254 ($^{79}\text{Br} + ^{81}\text{Br}$) 256 ($^{81}\text{Br} + ^{81}\text{Br}$)	1,4-Br ₂ -2-FC ₆ H ₃

* entstanden aus *o*-FC₆H₄BrF₂ (Nebenprodukt von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂)

Fragmentierung von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br:

m/z (70 eV) =

246/248 (85/86) [M⁺], 231/233 (84/85) [M⁺ -CH₃], 215/217 (19/19), 203/205 (57/55) [SiC₆H₃BrF⁺], 169/171 (74/74) [M⁺ -SiMe₂ -F], 152 (66) [M⁺ -CH₃ -Br], 151 (88) [M⁺ -CH₃ -Br], 149 (69), 143 (43), 141 (41), 137 (48), 131 (32), 125 (72) [SiC₆H₆F⁺], 106 (39) [125 -F], 105 (90) [125 -HF], 103 (22), 91 (16) [C₇H₇⁺], 90 (33) [169 -Br], 89 (48) [169 -HBr], 87 (44), 79 (33), 77 (77), 75 (52), 73 (25) [SiMe₃⁺], 63 (39), 49 (39), 47 (100) [SiF⁺], 43 (20) [SiMe⁺] ^[145, 195]

4.5 Reaktionen von Fluorphenylbromdifluoriden

4.5.1 Untersuchung der Reaktion von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ mit HF

4.5.1.1 Die Reaktion von gereinigtem 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ mit HF

Mehrfach gereinigtes 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ (Gehalt: 85 %; ca. 80 mg, 280 μmol) wurde in 1 mL CH₂Cl₂ bei -40 °C gelöst und langsam mit einer Lösung von aHF (219 μmol) in 190 μL CH₂Cl₂ versetzt. Nach anfänglicher Schwarzfärbung an der Eintropfstelle bildete sich nach vollständiger Zugabe von aHF eine hellbraune Lösung über einem farblosen Feststoff. Die ¹⁹F- und ¹H-NMR-spektroskopische Analyse des Feststoffes in MeCN ergab keine Anwesenheit einer fluor- oder protonenhaltigen Verbindung.

¹⁹F-NMR (75,39 MHz, -40 °C, Mutterlauge in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

4,4,5,5-F ₄ -3-(SiMe ₃)C ₆ H ₂ Br	-91,0 ppm (m ü, 2 F, F ⁴), -96,3 ppm (m, 2 F, F ⁵)
4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ Br	-104,8 ppm (m)
Me ₃ SiF	-158,3 ppm (hex, ³ J(F,CH ₃) = 8 Hz, 1 F)
HF	-180,7 ppm (s)
Z	-90,1 ppm (m, ü)
Y	-109,4 ppm (m)

Molprozent:

11,6 % 4,4,5,5-F₄-3-(SiMe₃)C₆H₂Br, 8,8 % 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br, 11,3 % Me₃SiF, 52,2 % HF, 3,4 % Z, 6,8 % Y

4.5.1.2 Die Reaktion eines 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂-Rohproduktes mit HF

„Stark verunreinigtes 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂“ (Gehalt: 24 %; 279,1 μmol) wurde in 500 μL CH₂Cl₂ bei –40 °C gelöst, mit einer –40 °C kalten Lösung von aHF (61,4 μmol) in 120 μL CH₂Cl₂ versetzt, 2 Minuten kräftig durchmischt und anschließend ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.

	Stoffmenge vor HF-Zugabe	Stoffmenge nach HF-Zugabe	Zunahme
4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂	279,1 μmol	279,1 μmol	0 %
HF	641,2 μmol	701,4 μmol	9,3 %

¹⁹F-NMR (75,39 MHz, –40 °C, Mutterlauge in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ –60,7 ppm (d, ⁶J(F,F⁴) = 5 Hz, 2 F, BrF₂), –93,7 ppm (m, 1 F, F⁴)

**o*-FC₆H₄BrF₂ –57,2 ppm (s, 2 F, BrF₂), –110,0 ppm (m, 1 F, F²)

**o*-FC₆H₄Br –108,1 ppm (s)

HF –172,6 ppm (s)

Z –64,8 ppm (s, „1 F“)

*entstanden aus *o*-FC₆H₄BrF₂ (Nebenprodukt von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂)

Molprozent: 23,4 % 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂, 5,1 % *o*-FC₆H₄BrF₂, 6,3 % *o*-FC₆H₄Br, 58,8 % HF, 6,3 % Z

4.5.2 Die Reaktion von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ mit [NMe₄]F

„Stark verunreinigtes 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂“ (Gehalt: 24 %; 85 μmol) wurde bei –40 °C in 600 μL CH₂Cl₂ gelöst und zu –40 °C kaltem [Me₄N]F (8,60 mg, 92,33 μmol) gegeben. Unmittelbar nach Zugabe färbte sich die Reaktionslösung intensiv braun. Die Reaktionslösung wurde ¹⁹F- und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Reaktionslösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂	-61,3 ppm (dd, $^4J(\text{BrF}_2, \text{F}^4) = 5\text{ Hz}$, 2 F, BrF ₂), -94,2 ppm (m, 1 F, F ⁴)
4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ Br	-105,0 ppm (m, 1 F)
* <i>o</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂	-57,8 ppm (s, 2 F, BrF ₂), -110,9 ppm (m, 1 F, F ²)
* <i>o</i> -FC ₆ H ₄ Br	-109,1 ppm (ddd, $^3J(\text{F}^2, \text{H}^3) = 9\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^2, \text{H}^6) = 7\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^2, \text{H}^4) = 5\text{ Hz}$)
Me ₃ SiF	-158,9 ppm (dez, $^3J(\text{F}, \text{CH}_3) = 7\text{ Hz}$, 1 F; $^{29}\text{Si}^* (^1J) = 281\text{ Hz}$)
<CHF ₃ >	-79,2 ppm (d, $^2J(\text{F}, \text{H}) = 79\text{ Hz}$, 3 F)
Z	-108 bis -121 ppm: viele Verbindungen in geringen Anteilen

*entstanden aus *o*-FC₆H₄BrF₂ (Nebenprodukt von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂)

Stoffmengen/Molprozent:

43,62 μmol (26,4 %) 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂, 24,0 μmol (14,5 %) 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br, 2,60 μmol (3,1 %) *o*-FC₆H₄BrF₂, 9,1 μmol (5,5 %) *o*-FC₆H₄Br, 42,75 μmol (25,8 %) Me₃SiF, 1,8 μmol (1,1 %) CHF₃

^1H -NMR (300,13 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Reaktionslösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

Me ₃ SiF	0,18 ppm (d, $^3J(\text{CH}_3, \text{F}) = 7\text{ Hz}$, 9 H, CH ₃)
4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ Br	0,26 ppm (s, 9 H, CH ₃), 6,77 - 7,76 ppm (H ² , H ⁵ , H ⁶)
4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂	0,33 ppm (s, 9 H, CH ₃), 7,20 ppm (dd, $^3J(\text{H}^5, \text{F}^4) = 8\text{ Hz}$, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 8\text{ Hz}$, 1 H, H ⁵), 7,96 ppm (m, 2 H, H ² , H ⁶)
[Me ₄ N] ⁺ Y ⁻	3,25 ppm (s)
Z	6,77 - 7,76 ppm: viele überlagerte Signale

4.5.3 Die Reaktion von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ mit IF₅

Iodpentafluorid (93,43 mg, 421,1 μmol) wurde bei –78 °C in 1 mL CH₂Cl₂ suspendiert und mit 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ (138,3 μmol, Gehalt: 67 mol%) in 1 mL CH₂Cl₂ versetzt. An der Eintropfstelle färbte sich die Reaktionslösung violett und wurde leicht trüb. 10 Minuten nach vollständiger Zugabe färbte sich der Reaktionsansatz hellbraun, und ein leicht brauner Niederschlag fiel aus. Dieser wurde als IF₅ identifiziert. Die Mutterlauge wurde ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, –60 °C, Reaktionslösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

IF ₅	55,7 ppm (qu, ² J(F _{ax} ,F _{eq}) = 91 Hz, 1 F, F _{ax}), 6,8 ppm (d, ² J(F _{eq} ,F _{ax}) = 91 Hz, 4 F, F _{eq})
Me ₃ SiF	–156,8 ppm (dez, ³ J(F,CH ₃) = 6 Hz)
4,4,5,5-F ₄ -3-(SiMe ₃)C ₆ H ₂ Br	–91,2 ppm (m, 2 F, F ⁴), –96,5 ppm (m, 2 F, F ⁵)
4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ Br	–104,9 ppm (m)
Z	–86,1 ppm (m)
Y	–87,8 ppm (m)

Stoffmengen:

283 μmol (68,7 %) IF₅, 16,1 μmol (3,9 %) Me₃SiF, 21,8 μmol (5,3 %) 4,4,5,5-F₄-3-(SiMe₃)C₆H₂Br, 47,5 μmol (11,5 %) 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br, 9,6 μmol (2,3 %) Z, 9,6 μmol (2,3 %) Y

4.5.4 Die Reaktion von 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ mit *o*-FC₆H₄SnMe₃

„Verunreinigtes 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂“ (Gehalt: 68 %; ca. 30 mg, 141 μmol) wurde bei –40 °C in 600 μL CH₂Cl₂ gelöst und mit *o*-FC₆H₄SnMe₃ (9 μL, 50,9 μmol im Gemisch mit 10 % *o*-FC₆H₄I) versetzt. Die spontane Orangefärbung des Ansatzes verschwand nach einigen Minuten und ein Feststoff fiel aus (Identifizierung siehe unten). Diese Mutterlauge (**1**) wurde abgetrennt und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR (75,39 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Mutterlauge (1) in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂	-61,1 ppm (d, $^4J(\text{BrF}_2, \text{F}^4) = 5\text{ Hz}$, 2 F, BrF ₂), -93,9 ppm (m, 1 F, F ⁴)
*4,4,5,5-F ₄ -3-(SiMe ₃)C ₆ H ₂ Br	-90,9 ppm (m, 2 F, F ⁴), -96,2 ppm (m, 2 F, F ⁵)
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ SnMe ₃	-95,8 ppm (m)
*4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ Br	-104,7 ppm (m)
* <i>o</i> -FC ₆ H ₄ Br	-110,6 ppm (m)
*Me ₃ SiF	-158,4 ppm (dez, $^3J(\text{F}, \text{CH}_3) = 8\text{ Hz}$)
*(HF) _{koord}	-169,1 ppm (m, br)
Z	-117,1 ppm (m, „1 F“)

* aus der Darstellung von RBrF₂ eingetragene Verunreinigungen

Molprozent:

33,0 % 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂, 4,7 % 4,4,5,5-F₄-3-(SiMe₃)C₆H₂Br, 23 % *o*-FC₆H₄SnMe₃,
16,8 % 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br, 4,2 % Me₃SiF, 10 % HF, 4,7 % *o*-FC₆H₄Br, 3,7 % Z

Die Mutterlauge wurde 14 Tagen bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und anschließend erneut ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Mutterlauge (1) nach 14 d in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

<i>o</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂	-57,6 ppm (s, 2 F, BrF ₂), -110,1 ppm (m, 1 F, F ²)
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ SnMe ₃	-97,9 ppm (m)
4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ Br	-107,9 ppm (m)
(HF) _{koord}	-167,4 (m br)
Z	-107,5 ppm (m, „1 F“)

Molprozent:

17,7 % *o*-FC₆H₄BrF₂, 29,9 % *o*-FC₆H₄SnMe₃, 31,4 % 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br, 21 % Z,
HF-Anteil nicht bestimmbar

Nach Abtrennung der Mutterlauge (**1**) wurde versucht, den isolierten Feststoff in MeCN ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$), anschließend bei Raumtemperatur nacheinander in *n*-Hexan, Toluol, Aceton, Methanol und DMSO zu lösen. Da keine Löslichkeit, auch im ^{19}F -NMR-Spektrum, beobachtet wurde, wurden die Lösemittel nach den Löseversuchen im FV abdestilliert. Abschließend wurde zu dem getrockneten Feststoff Me_3SiCl (172 mg, 1,58 mmol) in 250 μL CH_2Cl_2 gegeben und die Suspension NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, Suspension des Feststoffs mit Me_3SiCl in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film)

Me_3SiF : $\delta = -158,9\text{ ppm}$ (dez, $^3J(\text{F},\text{CH}_3) = 8\text{ Hz}$, 1 F)

^{119}Sn -NMR (111,92 MHz, Suspension des Feststoffs in Gegenwart von Me_3SiCl

in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film)

kein Signal

4.6 Umsetzungen von BrF₃ mit (Trifluormethyl)phenyltrimethylstannanen und -silanen

4.6.1 Die Reaktion von BrF₃ mit *meta*-(Trifluormethyl)phenyltrimethylstannan

BrF₃ (246,98 mg, 1,80 mmol) wurde bei –80 °C nach Zugabe eines –80 °C kalten Gemisches von Acetonitril (233,62 mg, 5,69 mmol) in 2 mL CH₂Cl₂ gelöst. Die BrF₃-Lösung wurde auf NaF (97 mg, 2,31 mmol) gegeben, 5 Minuten lang gerührt und unter Rühren mit einer –80 °C kalten Lösung von *m*-CF₃C₆H₄SnMe₃ (577,81 mg, 1,87 mmol) in 3 mL CH₂Cl₂ versetzt. Die Lösemittel der schwach orangefarbenen Suspension wurden im Feinvakuum bei ≤ –40 °C abdestilliert, und es wurde ein leicht orangefarbener Feststoff erhalten. Nach vollständiger Trocknung im FV bei –40 °C wurde das Rohprodukt durch dreimaliges Extrahieren mit jeweils 2 mL –78 °C kaltem CH₂Cl₂ und nach Abdestillation des Lösemittels im FV bei –35 °C erhalten. Die Reinigung des farblosen Produktes erfolgte durch Umkristallisation einer –40 °C kalten Lösung aus 1 mL Dichlormethan und 1 mL *n*-Pentan bei –78 °C. Die multi-NMR-Charakterisierung von *m*-CF₃C₆H₄BrF₂ erfolgte in CH₂Cl₂-Lösung.

Primärer Feststoff der CH₂Cl₂-Extraktion (Me₃SnF abzüglich eingesetztem NaF):

329,89 mg (1,80 mmol, 100 %)

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, –40 °C, Lösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

m-CF₃C₆H₄BrF₂ –63,6 ppm (s, ü, 3 F, CF₃), –65,6 ppm (s, 2 F, BrF₂)

m-CF₃C₆H₄SnMe₃ –63,3 ppm (s, ü)

Molprozent: 87 % *m*-CF₃C₆H₄BrF₂, 13 % *m*-CF₃C₆H₄SnMe₃

¹H-NMR (300,13 MHz, –50 °C, Reaktionslösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

m-CF₃C₆H₄BrF₂ 7,25 - 7,90 ppm (m, ü, H⁴, H⁵, H⁶), 8,05 - 8,25 ppm (m, ü, H²)

m-CF₃C₆H₄SnMe₃ 0,21 ppm (s, 9 H, CH₃; ^{117/119}Sn* (²J) = 55 Hz), 7,25 - 7,90 ppm (m, ü, H⁴, H⁵, H⁶), 8,05 - 8,25 ppm (m, ü, H²)

4.6.2 Die Reaktion von BrF₃ mit *meta*-(Trifluormethyl)phenyltrimethylsilan

BrF₃ (195,93 mg, 1,43 mmol) wurde bei –80 °C durch Zugabe eines –80 °C kalten Gemisches von Acetonitril (174,77 mg, 4,26 mmol) in 1,0 mL CH₂Cl₂ gelöst. Die BrF₃-Lösung wurde auf NaF (111,41 mg, 2,65 mmol) gegeben, 5 Minuten lang gerührt und unter Rühren mit einer –80 °C kalten Lösung von *m*-CF₃C₆H₄SiMe₃ (328,23 mg, 1,50 mmol) in 1,0 mL CH₂Cl₂ versetzt. Die gelbe Reaktionslösung wurde multi-NMR-spektroskopisch analysiert.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, –40 °C, Reaktionslösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ BrF ₂	–63,4 ppm (m, 3 F, CF ₃), –65,3 ppm (s, τ _{1/2} = 4 Hz, 2 F, BrF ₂)
<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ Br	–63,5 ppm (m, 3 F)
<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ SiMe ₃	–63,1 ppm (m, 3 F)
Me ₃ SiF	–158,3 ppm (dez, ³ J(F,CH ₃) = 7 Hz, 1 F; ²⁹ Si* (¹ J) = 273 Hz)
Z	–64,6 ppm (m, „3 F“)
Y	–71,2 ppm (m, „1 F“)

Molprozent: 28,8 % *m*-CF₃C₆H₄BrF₂, 11,8 % *m*-CF₃C₆H₄Br, 13,3 % *m*-CF₃C₆H₄SiMe₃, 40,8 % Me₃SiF, 1,0 % Z, 4,3 % Y

¹H-NMR (300,13 MHz, –40 °C, Reaktionslösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ BrF ₂	7,52 - 7,80 ppm (m, ü, 1 H, H ⁵), 7,86 ppm (m, 1 H, H ⁴), 8,17 ppm (m, 1 H, H ⁶), 8,25 ppm (m, 1 H, H ²)
<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ SiMe ₃	0,24 ppm (s, 9 H, CH ₃), 7,52 - 7,80 ppm (m, ü, 4 H, H ² , H ⁴ , H ⁵ , H ⁶)
<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ Br	7,37 ppm (m, 1 H, H ⁴), 7,45 ppm (m, 1 H, H ⁵), 7,52 - 7,80 ppm (m, ü, 2 H, H ² , H ⁶)
Me ₃ SiF	0,17 ppm (d, ³ J(CH ₃ ,F) = 7 Hz)

4.6.3 Die Reaktion von BrF₃ mit *ortho*-(Trifluormethyl)phenyltrimethylstannan

BrF₃ (178,76 mg, 1,31 mmol) wurde bei –80 °C durch Zugabe eines –80 °C kalten Gemisches von Acetonitril (168,04 mg, 4,09 mmol) in 2 mL CH₂Cl₂ gelöst. Die BrF₃-Lösung wurde auf NaF (126 mg, 3,00 mmol) gegeben, 5 Minuten lang gerührt und unter Rühren mit einer –80 °C kalten Lösung von *o*-CF₃C₆H₄SnMe₃ (418,81 mg, 1,36 mmol, Reinheit: 99 %) in

3 mL CH_2Cl_2 versetzt. Die Reaktionslösung färbte sich unmittelbar tiefrot. Es fiel kein Feststoff aus. Erst nach 30 Minuten bildete sich dieser in geringem Maße.

Die Mutterlauge wurde abgetrennt und untersucht. Das Gewicht des Feststoffs betrug 204,64 mg (bei 100%igem Umsatz: $m(\text{Me}_3\text{SnF}) + m(\text{NaF}) = 364,70$ mg). Die Mutterlauge zeigte viele ^{19}F -NMR-Signale zwischen -35 und -88 ppm sowie um -120 ppm. Nach Entfernen der Lösemittel bei -40 °C im Feinvakuum verblieb kein Rückstand in der FEP-Falle. Das Destillat wurde bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dabei wurde es farblos. Es wurde anschließend durch GC/MS-Analyse untersucht.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, -50 °C, Mutterlauge in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

$\langle o\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \rangle$ $-63,6$ ppm (m, „3 F“)

$\langle o\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3 \rangle$ $-66,8$ ppm (m, „3 F“)

Z $-34,9$ ppm, $-61,4$ ppm (q, $J = 13$ Hz), $-62,8$ ppm (dd, $J = 11$ Hz, $J = 1$ Hz), $-64,1$ ppm (d, $J = 70$ Hz), $-67,9$ ppm (m), $-69,0$ ppm (m), $-69,7$ ppm (m), $-72,3$ ppm (m), $-74,9$ ppm (q, $J = 16$ Hz), $-87,5$ ppm (q, $J = 17$ Hz), $-116,9$ ppm (dt, $J = 57$ Hz, $J = 18$ Hz), $-119,3$ ppm (dq, $J = 67$ Hz, $J = 20$ Hz), $-173,9$ ppm (m), $-218,9$ ppm (tt, $J = 48$ Hz, $J = 26$ Hz)

Molprozent: 8,5 % $o\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, 2,5 % $o\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$

^1H -NMR (300,13 MHz, -40 °C, Mutterlauge in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

0,85 ppm (t ü, $J = 8$ Hz), 1,18 ppm (m), 1,36 ppm (m), 1,76 ppm (m), 3,40 ppm (t, $J = 7$ Hz), 7,35 bis 7,80 ppm: mehrere überlagerte Signale

^{119}Sn -NMR (111,92 MHz, -40 °C, Mutterlauge in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

keine Signale

GC/MS:

Mit der Retentionszeit $t_R = 44,38$ min wurde 1-Brom-2-(trifluormethyl)benzen detektiert. Daneben wurden weitere Verbindungen gefunden: 1-Fluorbutan, Brommethan, 1-Brombutan, Dibrommethan, 1,3-Dibrompropan, 2,5-Dibromhexan und 1,2-Dibromcyclohexan.

4.6.4 Die Reaktion von BrF₃ mit *ortho*-(Trifluormethyl)phenyltrimethylsilan

BrF₃ (303,07 mg, 2,21 mmol) wurde bei –80 °C durch Zugabe eines –80 °C kalten Gemisches von Acetonitril (283,25 mg, 6,90 mmol) in 0,8 mL CH₂Cl₂ gelöst. Die BrF₃-Lösung wurde auf NaF (130,14 mg, 3,10 mmol) gegeben, 5 Minuten lang gerührt und unter Rühren mit einer –80 °C kalten Lösung von *o*-CF₃C₆H₄SiMe₃ (502,74 mg, 2,30 mmol, Reinheit: 95 %) in 0,8 mL CH₂Cl₂ versetzt. Die Reaktionslösung färbte sich unmittelbar tiefrot und 1 Stunde nach vollständiger Zugabe des Silans wurde sie farblos.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, –80 °C, Reaktionslösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

<i>o</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ Br	–63,8 ppm (s, „3 F“)
<i>o</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ SiMe ₃	–59,0 ppm (s, τ _{1/2} = 5 Hz, „3 F“)
Me ₃ SiF	–158,6 ppm (dez, ³ J(F,CH ₃) = 7 Hz, 1 F; ²⁹ Si* (¹ J) = 273 Hz)
HF · x MeCN	–180,8 ppm (d, ¹ J(F,H) = 445 Hz)
BrF ₃ · x MeCN	–10,2 ppm (s br, τ _{1/2} = 850 Hz)
Z	–36,8 ppm (s)
Y	–61,2 ppm (s)
X	–54,7 bis –67,2 ppm (13 Signale, teilweise Multipletts)

Molprozent: 8,6 % *o*-CF₃C₆H₄Br, 54,4 % *o*-CF₃C₆H₄SiMe₃, 3,4 % Me₃SiF, 4,1 % HF, 13,9 % BrF₃ · x MeCN, 1 % Z, 4,4 % Y, 10,1 % X

¹H-NMR (300,13 MHz, –80 °C, Reaktionslösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

Me ₃ SiF	0,16 ppm (d, ³ J(CH ₃ ,F) = 7 Hz)
<i>o</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ SiMe ₃	0,26 ppm (s, 9 H, CH ₃), 7,41 ppm (m, ü, 1 H, H ⁵), 7,47 ppm (m, ü, 1 H, H ⁴), 7,66 ppm (m, 2 H, H ³ , H ⁶)
<i>o</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ Br	7,83 ppm (m, 2 H, H ³ , H ⁵), 7,93 ppm (m, 1 H, H ⁴), 8,27 ppm (m, 1 H, H ⁶)

²⁹Si-NMR (59,63 MHz, –80 °C, Reaktionslösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

<i>o</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ SiMe ₃	–0,7 ppm (m)
---	--------------

4.7 Umsetzungen von BrF_3 mit Trimethylsilylcyamid

4.7.1 Die Reaktion von BrF_3 mit Me_3SiCN in Anwesenheit von CH_3CN

BrF_3 (212,04 mg, 1,55 mmol) wurde bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ durch Zugabe eines $-80\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Gemisches von Acetonitril (199,10 mg, 4,85 mmol) in 1,5 mL CH_2Cl_2 gelöst. Die BrF_3 -Lösung wurde langsam unter Rühren mit einer $-80\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Lösung von Me_3SiCN (161,53 mg, 1,63 mmol) in 1 mL CH_2Cl_2 versetzt. Nach 5 Minuten wurden die Lösemittel im Feinvakuum bei -40 bis $-35\text{ }^\circ\text{C}$ abdestilliert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff isoliert und war in CH_2Cl_2 bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ nur schlecht löslich.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, $-60\text{ }^\circ\text{C}$, Suspension in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

$\text{NCBrF}_2 \cdot x \text{ MeCN}$	$-44,6\text{ ppm}$ (s, $\tau_{1/2} = 16\text{ Hz}$)
$\text{HF} \cdot x \text{ MeCN}$	$-179,8\text{ ppm}$ (d, $^1J(\text{F},\text{H}) = 476\text{ Hz}$)
Z	$3,7\text{ ppm}$ (q, $^nJ = 13\text{ Hz}$, „1 F“)
Y	$-22,2\text{ ppm}$ (qm, $^nJ = 15\text{ Hz}$, „1 F“)
X	$-49,1\text{ ppm}$ (s, „1 F“)

Molprozent (im gelösten Teil): 87,2 % $\text{NCBrF}_2 \cdot x \text{ MeCN}$, 0,8 % $\text{HF} \cdot x \text{ MeCN}$, 3,7 % Z, 0,5 % Y, 7,8 % X

^{13}C -NMR (75,47 MHz, $-60\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

$\text{NCBrF}_2 \cdot x \text{ MeCN}$	$87,1\text{ ppm}$ (t, $^2J(\text{C},\text{BrF}_2) = 13\text{ Hz}$)
MeCN	$2,4\text{ ppm}$ (q, $^1J(\text{CH}_3,\text{CH}_3) = 137\text{ Hz}$, CH_3), $118,0\text{ ppm}$ (q, $^2J(\text{CN},\text{CH}_3) = 10\text{ Hz}$, CN)

4.7.1.1 Versuch zur Entfernung von MeCN aus $\text{NCBrF}_2 \cdot x \text{ MeCN}$

Frisch dargestelltes, festes Produkt wurde bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ zweimal mit jeweils 1 mL *n*-Pentan gewaschen. Dabei zersetzte sich das Produkt teilweise. Die braune Mutterlauge wurde abgetrennt, der zurückgebliebene Feststoff wurde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ im Feinvakuum getrocknet, bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ zweimal mit je 1 mL PFB gewaschen und erneut im Feinvakuum getrocknet.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

$\text{NCBrF}_2 \cdot 0,4 \text{ MeCN}$	$-36,6 \text{ ppm (s)}$
$\langle \text{Me}_3\text{SiF} \rangle$	$-153,6 \text{ ppm (s br, } \tau_{1/2} = 29 \text{ Hz)}$
HF	$-181,2 \text{ ppm (s br, } \tau_{1/2} = 35 \text{ Hz)}$
Z	$-20,6 \text{ ppm (s, } \approx 1 \text{ F}^{\text{c}})$
Y	$-71,0 \text{ ppm (s, } \approx 1 \text{ F}^{\text{c}})$
X	$-77,1 \text{ ppm (s br, } \tau_{1/2} = 50 \text{ Hz, } \approx 1 \text{ F}^{\text{c}})$
als quantitativer Standard	
$\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_5$	$-63,9 \text{ ppm (s)}$

Molprozent: 75,8 % $\text{NCBrF}_2 \cdot 0,4 \text{ MeCN}$, 2,7 % $\langle \text{Me}_3\text{SiF} \rangle$, 4,2 % HF, 0,5 % Z, 7,3 % Y, 9,6 % X

^1H -NMR (300,13 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

$\langle \text{Me}_3\text{SiF} \rangle$	$0,02 \text{ ppm (s, } \tau_{1/2} = 4 \text{ Hz, } \approx 9 \text{ H}^{\text{c}})$
MeCN	$2,01 \text{ ppm (s, 3 H)}$
W	$1,14 \text{ ppm (m)}$
V	$1,94 \text{ ppm (t, } ^nJ = 15 \text{ Hz)}$
als quantitativer Standard	
$\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_5$	$7,44 - 7,65 \text{ ppm}$

Molprozent: 2,4 % $\langle \text{Me}_3\text{SiF} \rangle$, 76,9 % MeCN, 8,2 % Z, 12,5 % Y

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

$\text{NCBrF}_2 \cdot 0,4 \text{ MeCN}$	$84,6 \text{ ppm (t, } ^2J(\text{C,F}) = 14 \text{ Hz)}$
MeCN	$2,1 \text{ ppm (s, CH}_3), 117,1 \text{ ppm (m, CN)}$
$\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_5$	$124,0 \text{ ppm (q, } ^1J(\text{CF}_3, \text{CF}_3) = 271 \text{ Hz, CF}_3), 124,8 \text{ ppm (q, } ^3J(\text{C}^{2,6}, \text{CF}_3) = 4 \text{ Hz, C}^{2,6}), 128,6 \text{ ppm (s, C}^{3,5}), 131,8 \text{ ppm (q, } ^5J(\text{C}^4, \text{CF}_3) = 1 \text{ Hz, C}^4)$. Das C^1 -Signal wurde nicht detektiert.

Aus den ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren wurde ein Verhältnis von NCBrF_2 zu MeCN von 2,5 : 1 ermittelt.

4.7.2 Die Reaktion von BrF₃ mit Me₃SiCN in Abwesenheit von CH₃CN

BrF₃ (161,74 mg, 1,18 mmol) wurde bei –85 °C mit 1 mL CH₂Cl₂ versetzt und gerührt. Zur Suspension wurde langsam unter Rühren eine –85 °C kalte Lösung von Me₃SiCN (121,36 mg, 1,22 mmol) in 0,7 mL CH₂Cl₂ gegeben und 30 Minuten bei steigender Temperatur von –85 °C bis –55 °C gerührt, bis der Bodenkörper von BrF₃ vollständig verschwunden war. Das zeitgleich gebildete Produkt war in CH₂Cl₂ nahezu unlöslich und wurde nach Zentrifugieren bei –78 °C und Abtrennung der Mutterlauge im Feinvakuum bei –40 °C getrocknet.

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, –50 °C, Suspension in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

NCBrF₂ –35,2 ppm (s, 2 F)

¹³C-NMR (75,47 MHz, –50 °C, Suspension in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

NCBrF₂ 84,2 ppm (t, ²J(C,F) = 14 Hz)

RAMAN (isoliertes getrocknetes Produkt, 100 mW, Messtemperatur: –120 bis –90 °C)

$\bar{\nu}$: 84 (13; FEP), 107 (9), 113 (9), 198 (9; $\delta_{\text{in-plane}}(\text{BrF}_2)$), 209 (4), 495 (100; $\nu_s(\text{BrF}_2)$), 550 (17), 733 (6), 2208 (16; $\nu_s(\text{CN})$)

Löslichkeit in CH₂Cl₂:

70,96 µmol/mL CH₂Cl₂ (10,2 mg/mL) bei –50 °C

4.7.3 Die gezielte Reduktion von NCBrF₂

BrF₃ (111,69 mg, 0,82 mmol) wurde bei –80 °C durch Zugabe eines –80 °C kalten Gemisches von Acetonitril (105,62 mg, 2,57 mmol) in 0,5 mL CH₂Cl₂ gelöst. Die BrF₃-Lösung wurde auf NaF (73 mg, 1,74 mmol) gegeben, 5 Minuten lang gerührt und langsam unter Rühren mit einer –80 °C kalten Lösung von Me₃SiCN (99,21 mg, 0,82 mmol) in 0,5 mL CH₂Cl₂ versetzt. Die farblose Mutterlauge der Reaktionssuspension wurde bei –80 °C abgetrennt und zu einer Suspension von Oxalsäure-Dihydrat (196,82 mg, 1,56 mmol) in 1 mL Wasser bei Raumtemperatur gegeben. Unter heftiger Gasentwicklung färbte sich der Reduktionsansatz

rot-orange. Die organische Phase wurde abgetrennt, 10 Minuten über NaF gelagert und GC/MS-analytisch untersucht.

GC/MS-Analyse

t_R [min]	m/z	Zuordnung
4,39	92	Me ₃ SiF
5,12	105 (⁷⁹ Br) 107 (⁸¹ Br)	NCBr
8,49	162	(Me ₃ Si) ₂ O
69,40	140	FC ₆ H ₄ COOH
restliche Substanzen jeweils < 0,5 %		

Fragmentierung von NCBr

m/z = 107/105 (91/100) [M⁺], 93/91 (1/2) [BrC⁺], 81/79 (9/10) [Br⁺], 54 (1), 53 (1), 41, 36, 26 (1) [CN⁺], 12 [C⁺]

4.8 Darstellung von Diarylbromonium-Salzen

allgemeine Darstellung:

RBrF₂ (1 mmol) wurde wie zuvor beschrieben hergestellt. Die Reaktionslösung wurde ohne Isolierung von RBrF₂ unmittelbar weiter umgesetzt und dazu in eine 23 mm FEP-Falle überführt. Unter Rühren wurde bei –78 °C die geringfügig mehr als äquivalente Menge der R'BF₂-Lösung zugetropft. Am Äquivalenzpunkt erfolgte ein Farbumschlag von gelb nach dunkelbraun. Die Lösemittel wurden anschließend bei –40 °C im Feinvakuum entfernt. Die Aufarbeitung der Diarylbromonium-Verbindungen wird den einzelnen Verbindungen vorangestellt.

4.8.1 {4-Fluor-2-(trimethylsilyl)phenyl}(ortho-fluorphenyl)bromonium-tetrafluoroborat

Ansatz: *o*-FC₆H₄BF₂ 1,33 mmol
 4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ 1,31 mmol

Reinigung: Das feste Rohprodukt wurde mit *n*-Pentan (–40 °C) gewaschen und mit einem Et₂O/MeCN-Gemisch (7,5:1; 1,7 mL) bei –40 °C versetzt. Hierbei trat eine Entmischung der Phasen auf. Die untere, dunkelbraune, flüssige Phase wurde abgetrennt und im FV bei –40 °C getrocknet.

Anteil des Bromoniumsalzes im Endprodukt: 70 %

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, –40 °C, Lösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

[{4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃}(2-FC₆H₄)Br] [BF₄]:

4-F-2-(SiMe ₃)C ₆ H ₃	–107,2 ppm (m, 1 F)
2-FC ₆ H ₄	–106,3 ppm (m, 1 F)
[BF ₄] [–]	–149,5 ppm (s br, τ _{1/2} = 26 Hz, 4 F)
C ₆ H ₅ F	–114,2 ppm (tt, ³ J(F ¹ ,F ^{2,6}) = 9 Hz, ⁴ J(F ¹ ,F ^{3,5}) = 6 Hz)
[BF ₃ Z] [–]	–150,1 ppm (s, „3 F ^c)
[BF ₃ Y] [–]	–153,6 ppm (s, „3 F ^c)
X	–93 bis –108 ppm: 15 kleine Signale (Multipletts)

Molprozent: 70 % [RR'Br] [BF₄], 1 % C₆H₅F, 4 % [BF₃Z]⁻, 2 % [BF₃Y]⁻, 23 % X

¹H-NMR (300,13 MHz, -40 °C, Lösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

[{4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃}(2-FC₆H₄)Br] [BF₄]:

4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃: 0,46 ppm (s, 9 H, CH₃), 7,25 ppm (m, 1 H, H⁵), 7,37 ppm (dd, ³J(H³,F⁴) = 8 Hz, ⁴J(H³,H⁵) = 3 Hz, 1 H, H³), 7,88 ppm (dd, ³J(H⁶,H⁵) = 9 Hz, ⁴J(H⁶,F⁴) = 4 Hz, 1 H, H⁶)
2-FC₆H₄: 7,45 ppm (m, 2 H, H^{3,5}), 7,75 ppm (m, 1 H, H⁴), 8,00 ppm (dd, ³J(H⁶,H⁵) = 7 Hz, ⁴J(H⁶,F²) = 7 Hz, 1 H, H⁶)

¹¹B-NMR (96,29 MHz, -40 °C, Lösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

[{4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃}(2-FC₆H₄)Br] [BF₄]: -1,2 ppm (s, τ_{1/2} = 6 Hz)

[BF₃Z]⁻: -0,3 ppm (s, ü)

[BF₃Y]⁻: 4,4 ppm (s br, τ_{1/2} = ca. 250 Hz)

4.8.2 {4-Fluor-2-(trimethylsilyl)phenyl}(3,5-difluorphenyl)bromonium-tetrafluoroborat

Ansatz: 3,5-F₂C₆H₃BF₂ 1,33 mmol

4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ < 1,56 mmol

Reinigung: viermalige Umkristallisation aus einem CH₂Cl₂/*n*-Pentan-Gemisch (1:3; 2,5 mL) von -35 °C nach -78 °C

Anteil des Bromoniumsalzes im Endprodukt: 70 %

^{19}F -NMR (282,40 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

[{4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃}(3,5-F₂C₆H₃)Br] [BF₄]:

4-F-2-(SiMe ₃)C ₆ H ₃	-104,3 ppm (m, 1 F)
3,5-F ₂ C ₆ H ₃	-102,1 ppm (m, 2 F)
[BF ₄] ⁻	-147,8 ppm (s br, $\tau_{1/2} = 8\text{ Hz}$, 4 F)
*< <i>m</i> -(FC ₆ H ₄) ₂ >	-110,9 ppm (m, „2 F“)
*<4-F-2-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ Br>	-113,7 ppm (s, „1 F“)
*Z	-70,1 ppm (qu, $J = 16\text{ Hz}$, „1 F“)
Y ⁺ [BF ₃ OH] ⁻	-102,5 ppm (m, „1 F“), -136 bis -138 (s br, $\tau_{1/2} = 396\text{ Hz}$, 3 F, [BF ₃ OH] ⁻) ^[196]
*X	-104,6 ppm (qu, $J = 7\text{ Hz}$, „1 F“)

* eingetragene Verunreinigungen aus der RBrF₂-Darstellung

Molprozent: 70 % [RR'Br] [BF₄], 1,6 % (*m*-FC₆H₄)₂, 12,4 % 4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃Br, 3 % Z, 8,4 % Y⁺ [BF₃OH]⁻, 2,8 % X

^1H -NMR (300,13 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

[{4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃}(3,5-F₂C₆H₃)Br] [BF₄]:

4-F-2-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ :	0,36 ppm (s, 9 H, CH ₃), 7,34 ppm (m, 1 H, H ⁵), 7,42 ppm (dd, $^3J(\text{H}^3, \text{F}^4) = 8\text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^3, \text{H}^5) = 3\text{ Hz}$, 1 H, H ³), 8,06 ppm (dd, $^3J(\text{H}^6, \text{H}^5) = 9\text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^6, \text{F}^4) = 4\text{ Hz}$, 1 H, H ⁶)
3,5-F ₂ C ₆ H ₃ :	7,15 ppm (tt, $^3J(\text{H}^4, \text{F}^{3,5}) = 9\text{ Hz}$, $^4J(\text{H}^4, \text{H}^{2,6}) = 2\text{ Hz}$, 1 H, H ⁴), 7,34 ppm (m, 2 H, H ^{2,6})

^{11}B -NMR (96,29 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

[{4-F-2-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ }(3,5-F ₂ C ₆ H ₃)Br] [BF ₄]	-1,2 ppm (s, $\tau_{1/2} = 7\text{ Hz}$)
[BF ₃ OH] ⁻	2,5 ppm (s, $\tau_{1/2} = \text{ca. } 170\text{ Hz}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75,47 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

[{4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃}(3,5-F₂C₆H₃)Br] [BF₄]:

4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃: $-0,7\text{ ppm}$ (s, CH₃), $121,8\text{ ppm}$ (d, $^2J(\text{C}^3, \text{F}^4) = 24\text{ Hz}$, C³),
 $126,2\text{ ppm}$ (d, $^2J(\text{C}^5, \text{F}^4) = 23\text{ Hz}$, C⁵), $131,4\text{ ppm}$ (d, $^4J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 3\text{ Hz}$, C¹),
 $136,5\text{ ppm}$ (d, $^3J(\text{C}^6, \text{F}^4) = 9\text{ Hz}$, C⁶), $147,5\text{ ppm}$ (d, $^3J(\text{C}^2, \text{F}^4) = 6\text{ Hz}$, C²),
 $164,7\text{ ppm}$ (d, $^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) = 260\text{ Hz}$, C⁴)
3,5-F₂C₆H₃: $109,1\text{ ppm}$ (t, $^2J(\text{C}^4, \text{F}^{3,5}) = 25\text{ Hz}$, C⁴), $112,2\text{ ppm}$ (m, C^{2,6}),
 $130,8\text{ ppm}$ (td, $^3J(\text{C}^1, \text{F}^{3,5}) = 13\text{ Hz}$, $^6J(\text{C}^1, \text{F}^4) = 1\text{ Hz}$, C¹),
 $163,1\text{ ppm}$ (dd, $^1J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^{3,5}) = 259\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^{3,5}, \text{F}^{5,3}) = 13\text{ Hz}$, C^{3,5})

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (75,47 MHz, $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

[{4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃}(3,5-F₂C₆H₃)Br] [BF₄]:

4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃: $-0,7\text{ ppm}$ (q „qu“, $^1J(\text{CH}_3, \text{CH}_3) = 121\text{ Hz}$, $^nJ(\text{CH}_3, \text{H/X}) = 2\text{ Hz}$,
 CH₃), $121,8\text{ ppm}$ (dd, $^1J(\text{C}^3, \text{H}^3) = 172\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^3, \text{H}^5) = 4\text{ Hz}$, C³),
 $126,2\text{ ppm}$ (dd, $^1J(\text{C}^5, \text{H}^5) = 169\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^5, \text{H}^3) = 4\text{ Hz}$, C⁵),
 $131,4\text{ ppm}$ (ddd, $^2J(\text{C}^1, \text{H}^6) = 15\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^1, \text{H}^3) = 13\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^1, \text{H}^5) = 3\text{ Hz}$, C¹),
 $136,5\text{ ppm}$ (d, $^1J(\text{C}^6, \text{H}^6) = 175\text{ Hz}$, C⁶), $147,5\text{ ppm}$ (s, C²),
 $164,7\text{ ppm}$ (ddd, $^2J(\text{C}^4, \text{H}^5) = 10\text{ Hz}$, $^2J(\text{C}^4, \text{H}^3) = 5\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^4, \text{H}^6) = 5\text{ Hz}$, C⁴)
3,5-F₂C₆H₃: $109,1\text{ ppm}$ (dt, $^1J(\text{C}^4, \text{H}^4) = 171\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^4, \text{H}^{2,6}) = 4\text{ Hz}$, C⁴),
 $112,2\text{ ppm}$ (dt, $^1J(\text{C}^{2,6}, \text{H}^{2,6}) = 171\text{ Hz}$, $^3J(\text{C}^{2,6}, \text{H}^4) = 4\text{ Hz}$, C^{2,6}),
 $130,8\text{ ppm}$ (t, $^2J(\text{C}^1, \text{H}^{2,6}) = 6\text{ Hz}$, C¹), $163,1\text{ ppm}$ (m, C^{3,5})

4.8.3 {4-Fluor-2-(trimethylsilyl)phenyl}(3,4,5-trifluorphenyl)bromonium-tetrafluoroborat

Ansatz: 3,4,5-F₃C₆H₂BF₂ ca. 1,15 mmol
 4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ 0,97 mmol

Anteil des Bromoniumsalzes in der Reaktionslösung: 60 %

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, -40 °C, Reaktionslösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

[{4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃}(3,4,5-F₃C₆H₂)Br] [BF₄]:

4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃: -103,3 ppm (ddd, ³J(F⁴,H³) = 8 Hz, ³J(F⁴,H⁵) = 8 Hz, ⁴J(F⁴,H⁶) = 4 Hz)

3,4,5-F₃C₆H₂: -125,3 ppm (dd, ³J(F^{3,5},F⁴) = 21 Hz, ³J(F^{3,5},H^{2,6}) = 6 Hz, 2 F, F^{3,5}),
 -150,4 ppm (tt, ³J(F⁴,F^{3,5}) = 21 Hz, ⁴J(F⁴,H^{2,6}) = 6 Hz, 1 F, F⁴)

[BF₄]⁻: -148,1 ppm (s br, τ_{1/2} = 37 Hz, 4 F)

*Me₃SiF -158,1 ppm (dez, ³J(F,H) = 7 Hz)

Z -117,5 ppm (td, J = 9 Hz, J = 5 Hz, „1 F^c)

Y -125,7 ppm (m, „1 F^c), -133,2 ppm (dd, J(F,F) = 21 Hz, J(F,H) = 7 Hz, „1 F^c)

1-X-3,4,5-F₃C₆H₂ -137,3 ppm (dd, J(F,F) = 20 Hz, J(F,H) = 8 Hz, „2 F^c), -162,5 ppm (m, „1 F^c)

* eingetragene Verunreinigungen aus der RBrF₂-Darstellung

Molprozent: 60 % [RR'Br] [BF₄], 6 % Me₃SiF, 4,7 % X, 4,7 % Y, 22,7 % Z

¹¹B-NMR (96,29 MHz, -40 °C, Reaktionslösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

[{4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃}(3,5-F₂C₆H₃)Br] [BF₄] -2,2 ppm (s, τ_{1/2} = 3 Hz)

Z 5,2 ppm (s, τ_{1/2} = ca. 250 Hz)

4.8.4 {4-Fluor-3-(trimethylsilyl)phenyl}(3,5-difluorphenyl)bromonium-tetrafluoroborat

Ansatz: 3,5-F₂C₆H₃BF₂ 0,56 mmol
 4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ 0,59 mmol

Anteil des Bromoniumsalzes in der Reaktionslösung: 50 %

¹⁹F-NMR (282,40 MHz, -40 °C, Reaktionslösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

[{4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃}(3,5-F₂C₆H₃)Br] [BF₄]:

4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃: -91,6 ppm (m)

3,5-F₂C₆H₃: -102,0 ppm (dd, ³J(F^{3,5},H⁴) = 8 Hz, ³J(F^{3,5},H⁶) = 5 Hz, 2 F, F^{3,5})

[BF₄]⁻: -148,0 ppm (s br, τ_{1/2} = 20 Hz, 4 F)

*o-FC₆H₄Br -108,8 ppm (ddd, ³J(F²,H³) = 9 Hz, ⁴J(F²,H⁶) = 7 Hz, ⁴J(F²,H⁴) = 5 Hz)

Z -101,9 ppm (m, „1 F“)

*Y -112,0 ppm (s br, τ_{1/2} = 22 Hz, „1 F“)

X -138,9 ppm (s br, τ_{1/2} = 73 Hz, „1 F“)

* eingetragene Verunreinigungen aus der RBrF₂-Darstellung

Molprozent: 50 % [RR'Br] [BF₄], 14,2 % o-FC₆H₄Br, 10,6 % Z, 13,8 % Y, 11,1 % X

¹¹B-NMR (96,29 MHz, -40 °C, Reaktionslösung in CH₂Cl₂, CD₂Cl₂-Film) δ/ppm

[{4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃}(3,5-F₂C₆H₃)Br] [BF₄] -1,4 ppm (s, τ_{1/2} = 4 Hz)

Y 1,4 ppm (s, τ_{1/2} = ca. 150 Hz)

4.8.5 Versuch der Darstellung von Pentafluorphenyl(cyan)bromonium-tetrafluoroborat

Ansatz: $C_6F_5BF_2$ 1,83 mmol
 $NBrF_2 \cdot x MeCN$ 1,81 mmol

Die Reaktionslösung wurde unmittelbar nach vollständiger Zugabe der Boranlösung zur Cyanbromdifluoridlösung ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, $-40\text{ }^\circ C$, Reaktionslösung in CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm
 C_6F_5X ¹⁰ $-132,6\text{ ppm (m, 2 F, }F^{2,6}), -154,4\text{ ppm (m, 1 F, }F^4), -160,4\text{ ppm (m, 2 F, }F^{3,5})$
 C_6F_5Y $-135,4\text{ ppm (m, 2 F, }F^{2,6}), -157,2\text{ ppm (m, 1 F, }F^4), -164,1\text{ ppm (m, 2 F, }F^{3,5})$
 $[BF_4]^-$ $-144,2\text{ ppm (s br, } \tau_{1/2} = 321\text{ Hz, 4 F)}$

daneben sehr viele Signale von Verbindungen im Bereich von -11 bis -161 ppm

Das relative molare Verhältnis betrug

$RX : RY : BF_4^-$ 1,6 : 1 : 4,1

Reinigung: Umkristallisation aus $MeCN/n$ -Pentan-Gemisch (1:5) von $-35\text{ }^\circ C$ nach $-45\text{ }^\circ C$, Es wurden 6 mL eines $MeCN/Et_2O$ -Gemisches (1:6) bei $-78\text{ }^\circ C$ zugegeben. Hierbei trat eine Entmischung der Phasen auf. Die untere, dunkelbraune, flüssige Phase wurde abgetrennt und im FV bei $-40\text{ }^\circ C$ getrocknet.

Nach der Reinigung wurden Signale (mit den relativen Molverhältnissen) beobachtet bei
 $\delta = -133,6\text{ ppm (m; 3,3), -136,5\text{ ppm (m; 4), -150,4\text{ ppm (s, } \tau_{1/2} = 8\text{ Hz, 12,5; } BF_4^-),$
 $-153,0\text{ ppm (m; 2,3), -160,9\text{ ppm (m; 1), -165,7\text{ ppm (m; 2)}$
sowie weitere Signale von Verbindungen im Bereich von -10 bis -130 ppm .

Es ließen sich keine Zuordnungen der Signale vornehmen, da sich die Signale teilweise überlagerten, die Verschiebungswerte mit zu erwartenden (literaturbekannten) Verbindungen nicht übereinstimmten und die Verhältnisse der Integrale der Signale nicht typisch für C_6F_5 -Verbindungen waren.

¹⁰ C_6F_5X entspricht annähernd C_6F_5Br : $\delta_F = -133,5, -154,9$ und $-161,0\text{ ppm}$

4.8.6 Versuch der Zweitsubstitution bei $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ mit $(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{Hg}$

BrF_3 (171,98 mg, 1,26 mmol) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durch Zugabe eines $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Gemisches von Acetonitril (179,02 mg, 4,36 mmol) in 0,5 mL CH_2Cl_2 gelöst. Die BrF_3 -Lösung wurde auf NaF (90,3 mg, 2,15 mmol) gegeben, 10 Minuten lang gerührt und unter Rühren mit einer $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kalten Suspension von $(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{Hg}$ (436,53 mg, 1,12 mmol) in 1,5 mL CH_2Cl_2 versetzt. Nach jeweils 20 Minuten bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wurde schließlich die Mutterlauge vom weißen Feststoff abgetrennt, bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ im Feinvakuum von den Lösemitteln befreit und bei $-38\text{ }^\circ\text{C}$ zweimal mit jeweils 0,5 mL PFB gewaschen. Die ^{19}F -NMR-Charakterisierung des Feststoffes erfolgte in CH_2Cl_2 -Lösung.

^{19}F -NMR (282,40 MHz, $-35\text{ }^\circ\text{C}$, Lösung in PFB, CD_2Cl_2 -Film) δ/ppm

$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ $-63,7\text{ ppm}$ (s, $\tau_{1/2} = 16\text{ Hz}$, 2 F, BrF_2), $-105,7\text{ ppm}$ (s, $\tau_{1/2} = 21\text{ Hz}$, 1 F, F^4)

$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Br}$ $-116,3\text{ ppm}$ (tt, $^3J(\text{F}^4, \text{H}^{3,5}) = 8\text{ Hz}$, $^4J(\text{F}^4, \text{H}^{2,6}) = 5\text{ Hz}$)

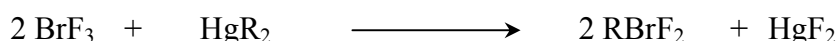
Z $-96,2\text{ ppm}$ (m)

Molprozent: 38,4 % $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$, 43,9 % $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Br}$, 17,7 % Z

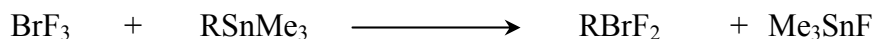
5 Zusammenfassung

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit, die Übertragung einer Arylgruppe mit einer Lewis-sauren Arylelementverbindung REX_{n-1} auf die stark oxidierend wirkende Interhalogenverbindung Bromtrifluorid, erfordert konzeptionell die Optimierung wichtiger Eigenschaften der Arylelementverbindung. Die Lewis-Acidität des Arylüberträgers darf nur moderat sein. Es muss die Bildung des $[BrF_2]^+$ -Kations, eines noch viel stärkeren Oxidationsmittels als BrF_3 selbst, vermieden werden. Die Oxidationsbeständigkeit der Arylgruppe gegenüber BrF_3 muss berücksichtigt werden, was durch elektronenziehende Substituenten wie z.B. F oder CF_3 möglich ist. Die Fluorid-Donoreigenschaft des Zielmoleküls $ArBrF_2$ sollte nicht deutlich gegenüber BrF_3 ansteigen, da sonst ein weiterer Fluor-Aryl-Substitutionsschritt zu $[Ar_2Br]^+$ -Salzen führen kann. Dieser Schritt wird zusätzlich durch die Fluorid-Akzeptoreigenschaft des Coproduktes $EX_{n-1}F$ beeinflusst. Geringe Fluoridaffinitäten von $EX_{n-1}F$ verleihen dem konjugierten Anion $[EX_{n-1}F_2]^-$ eine hohe Fluoriddonoreigenschaft, die sich destabilisierend auf Salze mit dem elektrophilen Bromonium-Kation auswirkt.

Durch nukleophile Substitution konnte die *m*- $CF_3C_6H_4$ -Gruppe sowie die weniger elektronenziehende *o*-, *m*- und *p*- FC_6H_4 -Gruppe in Bromtrifluorid eingeführt werden. Geeignete Arylüberträger für diese Reaktion waren Verbindungen vom Typ HgR_2 und $RSnMe_3$.



$R = o-, m-, p-FC_6H_4$



$R = o-, m-, p-FC_6H_4, m-CF_3C_6H_4$

Diarylquecksilberverbindungen haben sich als brauchbare Überträgerreagenzien erwiesen und lieferten Bromane in hohen Ausbeuten mit wenigen Nebenprodukten. Vorteilhaft war die relativ einfache Isolierung der Produkte. Die Bildung von Bromonium-Salzen (Zweifachsubstitution) wurde aufgrund der sehr schwachen Lewis-Acidität von HgR_2 und der geringen Fluoridaffinität des Coproduktes HgF_2 nicht beobachtet.

Mit Fluorphenyltrimethylstannanen gelang die Übertragung der Arylgruppe ebenfalls. Ein Teil des Reagenzes wurde jedoch von BrF_3 oxidiert, so dass viele Nebenprodukte die Isolierung der Bromane erschwerte. Die Auftrennung der Reaktionssuspension wurde dadurch erschwert, dass sich das Coprodukt Me_3SnF als sehr fein verteilter, nicht sedimentierender Feststoff schlecht abtrennen ließ. Bei den Umsetzungen von BrF_3 mit Aryltrimethylstannanen wurde die Bildung von Bromonium-Salzen nicht beobachtet.

Die drei isomeren $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ -Reagenzien übertrugen die Fluorphenylgruppe auf BrF_3 . Dabei bot sich aber ein differenziertes Produktbild. Nur *p*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ generierte *p*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ analog obiger Reaktionsgleichung. Bei *o*- und *m*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ wurde neben untergeordneten Mengen an *o*- und *m*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ hauptsächlich Difluorbromodeprotonierung in *para*-Stellung zum Fluoratom beobachtet. Die Produkte waren 4-F-3-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ bzw. 4-F-2-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$. Difluorbromodesilylierung fand nur im untergeordneten Maßstab statt. Das Verhältnis beider elektrophiler Substitutionsreaktionen betrug ca. 11 : 1 (*o*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$) bzw. 20 : 1 (*m*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$). Die unterschiedlichen Reaktionsverläufe im Vergleich zu den homologen Stannanen zeigt einerseits die Verringerung der Nukleophilie von C^1 bei der stärkeren Si-C-Bindung und andererseits die erhöhte Aktivierung der *para*-F-Position in $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ durch den Fluorsubstituenten.

p- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ und 4-F-3-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ konnten aus 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan mit ca. 99 % Reinheit isoliert werden. 4-F-2-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ konnte nicht isoliert werden und erwies sich als eine sehr temperaturempfindliche Verbindung.

Bei der Difluorbromodeprotonierungsreaktion von *ortho*- und *meta*-Fluorphenyltrimethylsilan bekommt Natriumfluorid eine aktive Bedeutung, indem es das Coprodukt HF in Form von $\text{Na}[\text{HF}_2]$ fixiert. Bei Abwesenheit von NaF koordinierte HF an Komponenten des Produktgemisches und verhinderte die Isolierung reiner Bromane.

o-, *m*-, *p*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ und 4-F-3-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ sind farblose Feststoffe, die sich bei höheren Temperaturen zu einem braunen Öl zersetzen. Prinzipiell sind Arylbromdifluoride intrinsisch instabile Moleküle und können sich ohne äußere Einwirkung auch unterhalb des experimentell bestimmten Zersetzungspunktes schlagartig zersetzen. Bromane lassen sich bei -40°C in Dichlormethan lösen und als Lösung handhaben. Die Oxidationskraft der Bromane ist geringer als die von BrF_3 . *p*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$ und 4-F-3-(SiMe_3) $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ zeichnen sich durch

relativ gute thermische Stabilität aus. 4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ zersetzt sich auch schon bei tiefen Temperaturen (< -50 °C).

Die *m*-CF₃C₆H₄-Gruppe konnte mit Aryltrimethylstannan und -silan auf BrF₃ übertragen werden. Hierbei kam es im Fall des Stannans teilweise zur Oxidation von RSnMe₃. *m*-CF₃C₆H₄BrF₂ konnte als farbloser, aber verunreinigter Feststoff isoliert werden.

Dagegen ist der Transfer der *o*-CF₃C₆H₄-Gruppe mit Aryltrimethylstannan und -silan nicht gelungen. Es wurde nur die vollständige Oxidation des Arylüberträgerreagenzes beobachtet, die Bildung von *o*-CF₃C₆H₄BrF₂ aber nicht detektiert. Es konnte nicht geklärt werden, ob CF₃C₆H₄Br im Reaktionsgemisch durch den Zerfall von intermediär gebildetem Broman resultierte.

Mit Trimethylsilylcyanid gelang erstmals die Übertragung einer nicht-aromatischen Organylgruppe auf Bromtrifluorid. Die Darstellung lieferte NCBBrF₂ · *x* MeCN als temperaturempfindliches Produkt. Nach Entfernen der Lösemittel CH₂Cl₂ und MeCN aus dem Reaktionsansatz zeigt NCBBrF₂ Schwerlöslichkeit in Dichlormethan, was auf intermolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Brom(III)-Zentrum und der Cyan-Gruppe oder den hypervalent gebundenen Fluoratomen im Festkörper zurückgeführt wird. MeCN, welches bei der Synthese zugegen war, wurde von NCBBrF₂ auch bei Reinigungsschritten zurückgehalten und konnte mit *n*-Pentan und PFB nur teilweise entfernt werden. Die Abreicherung von MeCN ließ sich anhand der Verschiebungswerte im ¹⁹F-NMR-Spektrum von NCBBrF₂ gut verfolgen

Acetonitrilfreies NCBBrF₂ wurde bei der Reaktion von BrF₃ mit Me₃SiCN in Dichlormethan bei -80 °C gebildet. Auf Acetonitril als Lösungsvermittler für BrF₃ war in diesem Fall verzichtet worden. Sowohl die Lewis-Acidität von Me₃SiCN als auch die Nukleophilie der CN-Gruppe waren ausreichend, um den Fluor-Organyl-Austausch mit Erfolg durchzuführen.

Einige unsymmetrische Diarylbromonium-Salze wurden mit dem Ziel dargestellt, das instabile und verunreinigte Molekül 4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃BrF₂ in eine stabilere Verbindung zu überführen. Das Bromonium-Salz [{4-F-2-(SiMe₃)C₆H₃}(3,5-F₂C₆H₃)Br][BF₄] konnte multi-NMR-spektroskopisch untersucht werden und die Konstitution des ursprünglichen Bromans bestätigt werden. Diese Bromonium-Salze als Produkt einer Transformation waren in Dichlormethan und Acetonitril löslich. Sie konnten durch Ausfällen und Waschen aber nicht als reine Salze isoliert werden.

Die Umsetzung von $\text{NCBrF}_2 \cdot x \text{ MeCN}$ mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ führte in CH_2Cl_2 nicht zum Zielprodukt $[\text{C}_6\text{F}_5(\text{CN})\text{Br}][\text{BF}_4]$. Bei dieser Reaktion wurden beide Ausgangsverbindungen verbraucht. Das Anion $[\text{BF}_4]^-$ wurde gebildet, jedoch kein Kation mit einem $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ -Fragment.

Das Resümee der Arbeitsergebnisse lässt sich wie folgt zusammenfassen. Im Falle der Iodane RIF_2 waren schon länger Beispiele auch mit weniger elektronenziehenden Arylgruppen bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit konnten die ersten RBrF_2 -Beispiele mit den schwach elektronenziehenden *o*-, *m*- und *p*- FC_6H_4 -Gruppen erhalten und charakterisiert werden. Die für die Grundlagenforschung interessante dritte Gruppe von Organohalogenverbindungen mit 10 Valenzelektronen, RCIF_2 , stellt noch einen „weißen“ Fleck in der Organonichtmetallchemie dar.

6 Literaturverzeichnis

- [1] H. Moissan, *Ann. Chim. Phys.* **1891**, *24*, 224-288.
- [2] H. Moissan, *Le Fluor et ses Composés*, G. Steinheil, Paris, **1900**.
- [3] C. R. Patrick, M. Stacey, J. C. Tatlow, A. G. Sharpe, in *Advances in Fluorine Chemistry, Vol. 2*, Butterworths Scientific Publications, London, **1961**, pp. 1-34.
- [4] A. G. Sharpe, *Non-Aqueous Solvent Systems*, Hrsg.: T. C. Waddington, Academic Press, London, **1965**.
- [5] A. G. Sharpe, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1950**, *4*, 115-130.
- [6] L. Stein, in *Halogen Chemistry, Vol. 1*, Hrsg.: V. Gutmann, Academic Press, London, New York, **1967**, pp. 133-224.
- [7] L. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1269-1273.
- [8] O. Ruff, A. Braida, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, *214*, 91-93.
- [9] H. S. Booth, J. T. Pinkston jr., *Chem. Rev.* **1947**, *41*, 421-439.
- [10] H. S. Booth, J. T. Pinkston jr., in *Fluorine Chemistry, Vol. 1*, Hrsg.: J. H. Simons, Academic Press, New York, **1950**, pp. 189-200.
- [11] V. Gutmann, *Angew. Chem.* **1950**, *62*, 312-315.
- [12] V. Gutmann, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1956**, *10*, 451-462.
- [13] Y. A. Fialkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1954**, 972-982.
- [14] H. C. Clark, *Chem. Rev.* **1958**, *58*, 869-894.
- [15] A. J. Downs, C. J. Adams, in *Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 1*, Hrsg.: J. C. Bailar, H. J. Emelius, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, Pergamon Press, Oxford, **1975**, pp. 1107-1594.
- [16] E. Lehmann, D. Naumann, M. Schmeisser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *388*, 1-3.
- [17] H. Meinert, U. Groß, *J. Fluorine Chem.* **1973**, *2*, 381-386.
- [18] V. S. Arutyunov, S. N. Buben, E. M. Trofimova, A. M. Chaikin, *Kinet. Katal.* **1980**, *21*, 337-342.
- [19] I. Ben-David, D. Rechavi, E. Mishani, S. Rozen, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *97*, 75-78.
- [20] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie, Vol. 91.-100.*, de Gruyter, Berlin, **1985**.
- [21] G. D. Oliver, J. W. Grisard, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2705-2707.
- [22] C. Pak, Y. Xie, T. J. van Huis, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11115-11121.
- [23] D. W. Magnuson, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 223-226.
- [24] H. H. Hyman, T. Surles, L. A. Quarterman, A. Popov, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 2038-2039.
- [25] T. Surles, H. H. Hyman, L. A. Quarterman, A. Popov, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 611-613.
- [26] T. Hudlicky, C. Duan, J. W. Reed, F. Yan, M. Hudlicky, M. A. Endoma, E. I. Eger II M. D., *J. Fluorine Chem.* **2000**, *102*, 363-367.
- [27] E. G. Schutt, D. H. Klein, R. M. Mattrey, J. G. Riess, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3336-3355.
- [28] W. Groth, *Chem.-Ing.-Tech.* **1959**, *31*, 310-318.
- [29] D. J. Adams, J. H. Clark, P. A. Heath, L. B. Hansen, V. C. Sanders, S. J. Tavener, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 187-191.
- [30] S. Rozen, E. Mishani, A. Bar-Haim, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2918-2918.
- [31] O. Cohen, R. Sasson, S. Rozen, *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 433-436.
- [32] S. Rozen, I. Ben-David, *J. Fluorine Chem.* **1996**, *76*, 145-147.
- [33] S. Rozen, O. Lerman, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 239-240.
- [34] T. W. Bastock, A. E. Pedler, J. C. Tatlow, *J. Fluorine Chem.* **1976**, *8*, 11-22.

- [35] A. Hagooly, S. Rozen, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1239-1245.
- [36] A. Hagooly, R. Sasson, S. Rozen, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8287-8289.
- [37] S. Rozen, D. Rechavi, A. Hagooly, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *111*, 161-165.
- [38] S. Rozen, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 803-812.
- [39] R. Sasson, A. Hagooly, S. Rozen, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 769-771.
- [40] R. Sasson, S. Rozen, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2177-2179.
- [41] J. E. Roberts, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 352-353.
- [42] P. A. Yeats, B. Landa, J. R. Sams, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1452-1454.
- [43] T. T. Nguyen, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7283-7283.
- [44] T. T. Nguyen, S. R. Wilson, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3803-3811.
- [45] J. A. Obaleye, L. C. Sams, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 2259-2260.
- [46] H.-J. Frohn, M. Giesen, *J. Fluorine Chem.* **1984**, *24*, 9-15.
- [47] M. Giesen, *Synthese, Eigenschaften und Reaktionen von Arylbrom(III)-Verbindungen*, Universität GH Duisburg, Duisburg, **1986**.
- [48] IUPAC, *Nomenklatur der organischen Chemie*, G. Kruse (Hrsg.), VCH, Weinheim, **1997**.
- [49] IUPAC, *Nomenklatur der anorganischen Chemie*, W. Liebscher (Hrsg.), VCH, Weinheim, **1995**.
- [50] A. N. Nesmeyanov, I. N. Lisichkina, A. N. Vanchikov, T. P. Tolstoya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1977**, *5*, 1204.
- [51] A. N. Nesmeyanov, N. M. Sergeev, Y. A. Ustynyuk, T. P. Tolstoya, I. N. Lisichkina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1970**, *1*, 154-156.
- [52] A. N. Nesmeyanov, A. N. Vanchikov, I. N. Lisichkina, N. S. Khruscheva, T. P. Tolstoya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1980**, *254*, 652-655.
- [53] A. N. Nesmeyanov, A. N. Vanchikov, I. N. Lisichkina, V. V. Lazarev, T. P. Tolstoya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1980**, *255*, 1136-1140.
- [54] H.-J. Frohn, M. Giesen, *J. Fluorine Chem.* **1984**, *24*, 9-15.
- [55] H.-J. Frohn, M. Giesen, D. Welting, G. Henkel, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *33*, 841-853.
- [56] H.-J. Frohn, M. Giesen, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *89*, 59-63.
- [57] G. A. Olah, M. R. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4765-4766.
- [58] G. A. Olah, J. R. DeMember, Y. K. Mo, J. J. Svoboda, P. Schilling, J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 884-892.
- [59] G. A. Olah, H. Doggweiler, J. D. Felberg, S. Frohlich, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4847-4851.
- [60] G. A. Olah, G. Liang, J. Staral, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 8112-8113.
- [61] G. A. Olah, E. G. Melby, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6220-6221.
- [62] G. A. Olah, Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3560-3564.
- [63] G. A. Olah, Y. K. Mo, E. G. Melby, H. C. Lin, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 367-372.
- [64] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. R. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6463-6465.
- [65] G. A. Olah, T. Sakakibara, G. Asensio, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 463-468.
- [66] G. A. Olah, Y. Yamadu, R. J. Spear, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 680-681.
- [67] G. Angelini, G. Lilla, M. Speranza, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7393-7399.
- [68] D. W. Berman, V. Anicich, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1239-1248.
- [69] O. Bortilini, C. Chiappe, V. Conte, M. Carraro, *Eur. J. Org. Chem* **1999**, 3237-3239.
- [70] N. J. Head, G. Rasul, A. Mitra, A. Bashir-Heshemi, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12107-12113.
- [71] G. K. S. Prakash, R. Aniszfeld, T. Hashimoto, J. W. Bausch, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8726-8727.
- [72] G. K. S. Prakash, M. R. Bruce, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2405-2406.

- [73] G. A. Olah, K. K. Laali, Q. Wang, G. K. S. Prakash, *Onium Ions*, Wiley-Interscience, New York, **1998**.
- [74] A. N. Nesmeyanov, T. P. Tolstoya, I. S. Isaeva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1957**, *117*, 996.
- [75] A. N. Nesmeyanov, A. N. Vanchikov, I. N. Lisichkina, N. S. Khruscheva, T. P. Tolstoya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1980**, *254*, 652-655.
- [76] A. N. Nesmeyanov, I. N. Lisichkina, A. N. Vanchikov, T. P. Tolstoya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1977**, 1204.
- [77] A. N. Nesmeyanov, N. M. Sergeev, Y. A. Ustynyuk, T. P. Tolstoya, I. N. Lisichkina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1970**, 154-156.
- [78] A. N. Nesmeyanov, A. N. Vanchikov, I. N. Lisichkina, V. V. Lazarev, T. P. Tolstoya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1980**, *255*, 1136-1140.
- [79] D. Welting, *Bis(pentafluorophenyl)bromoniumsalze: Präparation, Charakterisierung und Reaktivität*, Universität GH Duisburg, Duisburg, **1997**.
- [80] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927-942.
- [81] M. Ochiai, Y. Nishi, S. Goto, H.-J. Frohn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15304-15305.
- [82] M. Ochiai, Y. Nishi, T. Mori, N. Tada, T. Suefuji, H.-J. Frohn, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10460-10461.
- [83] D. Jansen, *Arylbrom(III)difluoride und Diarylbromonium(III)salze*, Gerhard-Mercator-Universität GH Duisburg, Duisburg, **2002**.
- [84] T. Wirth, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3722-3731.
- [85] W. E. McEwen, J. J. Lubinkowski, J. W. Knapczyk, *Tetrahedron Letters* **1972**, *32*, 3301-3304.
- [86] J. J. Lubinkowski, W. E. McEwen, *Tetrahedron Letters* **1972**, *47*, 4817-4820.
- [87] H.-J. Frohn, M. Giesen, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *89*, 59-63.
- [88] J. R. Majer, C. R. Patrick, *Trans. Faraday Soc.* **1962**, *58*, 17-22.
- [89] T. W. Bastock, M. E. Harley, A. E. Pedler, J. C. Tatlow, *J. Fluorine Chem.* **1975**, *6*, 331-355.
- [90] M. J. S. Dewar, S. D. Worley, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 654-667.
- [91] K. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 542-547.
- [92] K. Watanabe, T. Nakayama, J. Mottl, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer* **1962**, *2*, 369-382.
- [93] L. Gmelin, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Springer Verlag, Berlin, **1991**.
- [94] W. Breuer, H.-J. Frohn, *J. Fluorine Chem.* **1990**, *47*, 301-315.
- [95] S. Rozen, in *18th Internat. Symp. on Fluorine Chemistry*, Bremen, **2006**.
- [96] J. J. Eisch, *Organometallics* **2002**, *21*, 5439-5463.
- [97] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4. Auflage, Teubner Verlag, Stuttgart, **2003**.
- [98] R. G. Pearson (Hrsg.), *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowdon/Hutchinson/Ross, Stroudsburg (Pennsylvania), **1973**.
- [99] R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1827-1836.
- [100] W. Kitching, W. Adcock, B. F. Hegarty, *Austr. J. Chem.* **1968**, *21*, 2411-2416.
- [101] H. Layeghi, W. Tyrra, D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1601-1610.
- [102] R. E. Dessy, J.-Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 686-689.
- [103] R. E. Dessy, G. F. Reynolds, J.-Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2683-2688.
- [104] G. B. Deacon, M. J. O'Connor, G. N. Stretton, *Austr. J. Chem.* **1986**, *39*, 953-961.
- [105] L. G. Makarova, A. N. Nesmeyanov, *The Organic Compounds of Mercury*, North Holland, Amsterdam, **1967**.
- [106] T. Nishimatsu, N. Terakubo, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, D. A. Pawlak, K. Shimamura, T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2: Letters* **2002**, *41*, L365-L367.

- [107] Y. M. Kiselev, N. E. Fadeeva, A. I. Popov, V. I. Spitsin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 559, 182-190.
- [108] L. Maijs, *Latvijas PSR Zinatnu Akademijas Vestis, Kimijas Serija* **1978**, 313-314.
- [109] C. Hebecker, *Naturwissenschaften* **1973**, 60, 154.
- [110] R. Hoppe, R. Homann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 369, 212-216.
- [111] S. Riedel, M. Straka, M. Kaupp, *Chem.-Eur. J.* **2005**, 11, 2743-2755.
- [112] S. Riedel, M. Straka, M. Kaupp, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 1122-1127.
- [113] H.-B. Tao, Y. Zhang, L. Zhang, X.-J. Sun, L.-G. Zhu, *Wuji Huaxue Xuebao* **2002**, 18, 671-678.
- [114] W. Liu, R. Franke, M. Dolg, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 302, 231-239.
- [115] M. Kaupp, M. Dolg, H. Stoll, H. G. von Schnering, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2122-2131.
- [116] M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 952-954.
- [117] H. Yoshida, K. Kamegawa, S. Arita, *Nippon Kagaku Kaishi* **1976**, 808-813.
- [118] R. Dotzer, A. Neuwsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 308, 79-90.
- [119] F. Schrötter, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 618, 53-58.
- [120] T. Cyr, S. Brownstein, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, 39, 2143-2145.
- [121] K. O. Christe, J. F. Hon, D. Pilipovich, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 84-89.
- [122] E. L. Muetterties, W. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 322-326.
- [123] S. Hoyer, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1448-1449.
- [124] D. Naumann, G. Rütger, *J. Fluorine Chem.* **1980**, 15, 213-222.
- [125] A. Wenda, Universität Duisburg-Essen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [126] A. Abo-Amer, *An innovative Method to Generate Iodine(V and III)-Fluorine Bonds and Contributions to the Reactivity of Fluoroorganoiodine(III) Fluorides and Related Compounds*, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, **2005**.
- [127] J. W. Akitt, *Multinuclear NMR, Vol. XX*, Mason, Joan (Hrsg.), Plenum Press, New York, **1987**.
- [128] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85. Auflage, CRC Press, Boca Raton, **2004**.
- [129] O. Bortolini, C. Chiappe, V. Conte, M. Carraro, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3237-3239.
- [130] T. L. Khotsianova, Y. T. Struchkov, *Kristallografiya* **1975**, 2, 378-380.
- [131] M. A. Brook, A. Neuy, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3609-3616.
- [132] Y. Limouzin, J. C. Maire, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 63, 51-66.
- [133] K. Smith, A. Musson, G. A. DeBoos, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 8448-8454.
- [134] C. Eaborn, *J. Chem. Soc., Abstracts* **1956**, 4858-4864.
- [135] B. Bennetau, J. Dunoguès, *Synlett* **1993**, 3, 171-176.
- [136] J. B. Lambert, G.-t. Wang, R. B. Finzel, D. H. Teramura, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7838-7845.
- [137] W. Hanstein, H. J. Berwin, T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 829-836.
- [138] S. G. Wierschke, J. Chandrasekhar, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1496-1500.
- [139] W. Adcock, V. S. Iyer, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 1538-1540.
- [140] A. J. Bridges, A. Lee, E. C. Maduakor, C. E. Schwartz, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7495-7498.
- [141] J. Moyroud, J.-L. Guesnet, B. Bennetau, J. Mortier, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 881-884.
- [142] S. Lulinski, J. Serwatowski, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9384-9388.
- [143] M. E. Freeburger, L. Spialter, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1894-1898.
- [144] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**.

- [145] M. E. Freeburger, B. M. Hughes, G. R. Buell, T. O. Tiernan, L. Spialter, *J. Org. Chem.* **1971**, *38*, 933-937.
- [146] F. Bailly, P. Barthen, W. Breuer, H.-J. Frohn, M. Giesen, J. Helber, G. Henkel, A. Priwitzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1406-1413.
- [147] L. S. German, N. I. Delyagina, A. N. Vanchikov, T. P. Tolstoya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1989**, *1*, 188-190.
- [148] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J.-a. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7619-7625.
- [149] A. Kornath, F. Neumann, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2894-2901.
- [150] F. Köksal, F. Celik, O. Cakir, *Radiat. Phys. Chem.* **1989**, *33*, 135-138.
- [151] A. M. Heyns, W. H. J. de Beer, *Spectrochim. Acta, Part A* **1983**, *39*, 601-607.
- [152] W. W. Wilson, K. O. Christe, J.-a. Feng, R. Bau, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1898-1901.
- [153] W. W. Wilson, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4172-4175.
- [154] H.-J. Frohn, *Chem. Ztg.* **1984**, *108*, 146-147.
- [155] H.-J. Frohn, H. Maurer, W. Pahlmann, *J. Fluorine Chem.* **1980**, *16*, 591.
- [156] W. Tyrre, D. Naumann, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1949-1951.
- [157] H.-J. Frohn, H. Maurer, *J. Fluorine Chem.* **1986**, *34*, 129-145.
- [158] J. J. Lagowski, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1959**, *13*, 233-264.
- [159] J. E. True, T. D. Thomas, R. W. Winter, G. L. Gard, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4437-4441.
- [160] F. De Proft, W. Langenaeker, P. Geerlings, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1826-1831.
- [161] D. A. Dixon, W. B. Farnham, W. Heilemann, R. Mews, M. Noltemeyer, *Heteroatom Chem.* **1993**, *4*, 287-295.
- [162] H.-J. Frohn, M. Theißen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4762-4764.
- [163] H.-J. Frohn, M. Theißen, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 981-988.
- [164] M. Hirschberg, H.-J. Frohn, in *18th Internat. Symp. on Fluorine Chemistry*, Bremen, **2006**.
- [165] M. Pézolet, R. Savoie, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 5266-5270.
- [166] H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2499-2505.
- [167] H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 15-16.
- [168] H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1853-1856.
- [169] H.-J. Frohn, F. Bailly, V. V. Bardin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 723-724.
- [170] H.-J. Frohn, H. Franke, P. Fritzen, V. V. Bardin, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 127-135.
- [171] S. Berger, U. Zeller, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2070-2083.
- [172] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, 4th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, **1996**.
- [173] W. Breuer, H.-J. Frohn, *J. Fluorine Chem.* **1987**, *34*, 443-451.
- [174] F. Effenberger, D. Häbich, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 842-857.
- [175] T. D. Yarwood, A. J. Waring, P. L. Coe, *J. Fluorine Chem.* **1996**, *78*, 113-119.
- [176] A. M. Stuart, P. L. Coe, D. J. Moody, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *88*, 179-184.
- [177] C. Eaborn, J. A. Treverton, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 259-262.
- [178] J.-C. Maire, J.-M. Angelelli, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, *4*, 1311-1317.
- [179] W. F. Bailey, E. A. Cioffi, K. B. Wiberg, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4219-4225.
- [180] H.-J. Kroth, H. Schumann, H. G. Kuivila, C. D. Schaeffer, jr., J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1754-1760.
- [181] D. Seyferth, C. Sarafidis, A. B. Evin, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 417-424.
- [182] L. W. Frost, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3855-3857.
- [183] G. A. Olah, Y. K. Mo, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2686-2689.
- [184] R. K. Harris, J. D. Kennedy, W. McFarlane, *NMR and the periodic table*, Academic Press, London, **1978**.

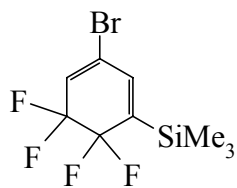
- [185] P. E. Doan, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4524-4529.
- [186] G. Wittig, K. Niethammer, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 944-950.
- [187] Y. K. Grishin, V. A. Roznyatovskii, A. N. Vanchikov, I. N. Lisichkina, T. P. Tolstaya, Y. A. Ustynyuk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1981**, *257*, 919-922.
- [188] Y. K. Grishin, V. A. Roznyatovskii, A. N. Vanchikov, Y. A. Ustynyuk, *Vestn. Mosk. Univers. Ser.2: Khim.* **1981**, *22*, 374-377.
- [189] A. R. Tarpley Jr., J. H. Goldstein, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 421-430.
- [190] K. Nützel, in *Methoden der organischen Chemie, Vol. 13/2a* (Ed.: Houben-Weyl), **1952**, p. 863.
- [191] A. M. Cooper, H. E. Weber, S. L. Manatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2369-2380.
- [192] J. E. Loemker, J. M. j. Read, J. H. Goldstein, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 991-997.
- [193] V. V. Bardin, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *89*, 195-211.
- [194] M. J. Fifolt, S. A. Sojka, R. A. Wolfe, D. S. Hojnicky, J. F. Bieron, F. J. Dinan, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3019-3023.
- [195] O. Deeg, P. Bäuerle, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1609-1624.
- [196] R. E. Mesmer, A. C. Rutenberg, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 699-702.
- [197] R. Bolton, E. S. E. Owen, *J. Fluorine Chem.* **1990**, *46*, 393-406.
- [198] M. Schlosser, C. Heiss, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 4618-4624.
- [199] C. Heiss, M. Schlosser, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 447-451.
- [200] W. Breuer, *Arylbromtetrafluoride: Darstellung, Charakterisierung und Reaktionen*, Universität GH Duisburg, Duisburg, **1989**.

7 Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

3Z-4E	Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindung („hypervalente Bindung“)
\varnothing_a	Außendurchmesser
\varnothing_i	Innendurchmesser
Aryl, Ar	Aryl, meist teil- oder perfluorierte Phenylreste
ax	axial
<i>bp</i>	Siedepunkt (boiling point)
δ	NMR-Verschiebungswert (in ppm)
Δ	Differenz
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EA	Elektronenaffinität (in eV)
eq	äquatorial
Et	Ethylgruppe CH ₃ CH ₂
eV	Elektronenvolt (1 eV = 1,602 · 10 ⁻¹⁹ J)
<i>o</i> -F	<i>ortho</i> -Fluoratom
<i>m</i> -F	<i>meta</i> -Fluoratom
<i>p</i> -F	<i>para</i> -Fluoratom
FV	Feinvakuum (ca. 0,1 mbar = 0,03 hPa)
h	Stunden
IP	Ionisationspotenzial (in eV)
<i>J</i>	Skalare Kopplungskonstante (Betrag in Hz)
κ	spezifische elektrische Leitfähigkeit (in S/m)
Me	Methylgruppe CH ₃
min	Minuten
<i>mp</i>	Schmelzpunkt in °C (melting point)
<i>re-mp</i>	Schmelzpunkt wiederholung in °C nach Schmelzen, Abkühlen und Erstarren der Probe
n.b.	nicht bestimmt
NMR	Kernmagnetische Resonanz (Nuclear magnetic resonance)

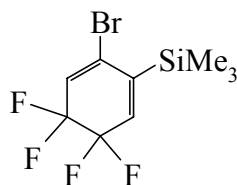
NT	Messtemperatur der NMR-Spektrometer bei Standardbetriebsbedingungen (35 °C bei Bruker WP 80, sonst 24 °C)
φ	Volumenanteil (in %)
ppm	Parts per million
ppmV	Volumen-ppm
RHF	restricted Hartree-Fock
RT	Raumtemperatur (ca. 20 °C)
SR	Signal-Referenz
t_R	Retentionszeit in der Gaschromatographie in Minuten
$\tau_{1/2}$	Halbwertsbreite eines NMR-Signals (in Hz)
aHF	Fluorwasserstoff, wasserfrei (anhydrous HF)
C_nH_m	Kohlenwasserstoffverbindungen
DSMO	Dimethylsulfoxid
Et ₂ O	Diethylether
LN ₂	flüssiger Stickstoff (liquid nitrogen)
MeCN	Acetonitril
Ms	Mesyl = Methylsulfonyl (CH ₃ -S(O) ₂ O-)
PFB	1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃)
PP	Polypropylen
Py	Pyridin C ₅ H ₅ N
TMS	Tetramethylsilan Si(CH ₃) ₄
THF	Tetrahydrofuran
Teflon [®] FEP	Tetrafluorethylenhexafluorpropylen-Blockcopolymer [-(CF ₂ CF ₂) _n -(CF ₂ -CF(CF ₃)) _m] _x
Teflon [®] PCTFE	1-Chlor-1,2,2-trifluorethylen Polymer (-CClFCF ₂) _n (Kel-F)
Teflon [®] PFA	Poly(perfluoralkoxytrifluorethylen) (-CF(OR _f)CF ₂) _n
Teflon [®] PTFE	Poly(tetrafluorethylen) (-CF ₂ CF ₂) _n
Tos	Tosyl = <i>p</i> -Methylphenylsulfonyl (CH ₃ -C ₆ H ₄ -S(O) ₂ O-)



4,4,5,5-F₄-3-(SiMe₃)C₆H₂Br

1-Brom-4,4,5,5-tetrafluor-3-(trimethylsilyl)cyclohexa-2,6-dien

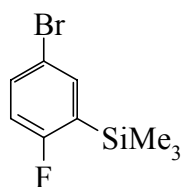
(nach IUPAC: 1-Brom-3,3,4,4-tetrafluor-5-(trimethylsilyl)cyclohexa-1,5-dien)



4,4,5,5-F₄-2-(SiMe₃)C₆H₂Br

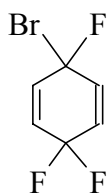
1-Brom-4,4,5,5-tetrafluor-2-(trimethylsilyl)cyclohexa-2,6-dien

(nach IUPAC: 1-Brom-3,3,4,4-tetrafluor-6-(trimethylsilyl)cyclohexa-1,5-dien)



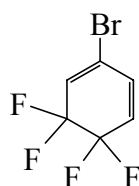
4-F-3-(SiMe₃)C₆H₃Br

1-Brom-4-fluor-3-(trimethylsilyl)benzen



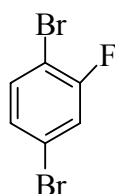
1,4,4-F₃C₆H₄Br

1-Brom-1,4,4-trifluorocyclohexa-2,5-dien



3,3,4,4-F₄C₆H₂Br

1-Brom-3,3,4,4-tetrafluorocyclohexa-1,5-dien



1,4-Br₂-2-FC₆H₃

1,4-Dibrom-2-fluorbenzen

7.2 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Aryldialkoxybroman 10-Br-3	4
Abb. 2:	Exemplarisches ^{19}F -NMR-Spektrum mit vielen Produkten (hier: Reaktion von BrF_3 mit $o\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$)	32
Abb. 3:	^{19}F -NMR-Spektrum der Zersetzungsprodukte von $4\text{-F-2-(SiMe}_3\text{)C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ in CH_2Cl_2	39
Abb. 4:	Reaktionswege der Reaktion von BrF_3 mit $o\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$	44
Abb. 5:	Verdeutlichung der Stabilisierung durch den β -Effekt	45
Abb. 6:	hypothetischer agostischer Effekt in $4\text{-F-2-(SiMe}_3\text{)C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$	47
Abb. 7:	Schema zur Reaktion von Fluorid mit o - und $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$	55
Abb. 8:	Schema möglicher Reaktionswege von $4\text{-F-3-(SiMe}_3\text{)C}_6\text{H}_3\text{BrF}_2$ mit $o\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SnMe}_3$	60
Abb. 9:	Überdrucktechnik bei 8 mm FEP-Fallen	74
Abb. 10:	Überdrucktechnik bei 23 mm FEP-Fallen	74
Abb. 11:	Apparatur zur BF_3 -Einleitung	75

7.3 Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Ionisationspotenziale IP typischer Lösemittel in eV	16
Tab. 2:	Ausbeuten und Reinheit von Arylbromdifluoriden im isolierten Endprodukt	23
Tab. 3:	^{19}F -NMR-Daten der Fluorphenylbromdifluoride	25
Tab. 4:	Vergleich der ^{19}F -NMR-Verschiebungswerte von Fluorphenylhalogenfluoriden	26
Tab. 5:	^1H -NMR-Daten der Fluorphenylbromdifluoride	27
Tab. 6:	^{13}C -NMR-Daten der Fluorphenylbromdifluoride	27
Tab. 7:	Vergleich der <i>ipso</i> -C-NMR-Daten in $m\text{-XC}_6\text{H}_4\text{BrF}_n$ ($\text{X} = \text{F}, \text{CF}_3; n = 0, 2, 4$)	28
Tab. 8:	Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_n$ ($n = 0, 2, 4; \text{RBrF}_4$ aus ^[94])	29
Tab. 9:	Zusammensetzung der Rohprodukte aus den Umsetzungen von BrF_3 mit RSnMe_3	31
Tab. 10:	^{19}F -NMR-Daten von Fluorphenylbromdifluoriden	32
Tab. 11:	Produktzusammensetzung der Reaktion von BrF_3 mit $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SiMe}_3$ in PFB	35
Tab. 12:	NMR-Daten von $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BrF}_2$	36
Tab. 13:	Zusammensetzung des "Rohproduktes" der Reaktion	38

Tab. 14:	Zusammensetzung der Zersetzungsprodukte von 4-F-2-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂	39
Tab. 15:	relative molare Verhältnisse der Difluorbromodesilylierungs- und Difluorbromodeprotonierungsprodukte	41
Tab. 16:	¹⁹ F-NMR-Daten der Reaktionsprodukte von BrF ₃ mit FC ₆ H ₄ SiMe ₃	46
Tab. 17:	¹ H-NMR-Daten der Reaktionsprodukte von BrF ₃ mit <i>o</i> -/ <i>m</i> -FC ₆ H ₄ SiMe ₃	47
Tab. 18:	¹³ C-NMR-Daten von 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂	47
Tab. 19:	Kopplungskonstanten von C ⁴ in 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂	48
Tab. 20:	Zusammensetzung der Thermolyseprodukte von 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂ bei 180 °C, gemessen in CH ₂ Cl ₂ -Lösung	49
Tab. 21:	Zusammensetzung von „stark verunreinigtem“ 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂	50
Tab. 22:	Produkte der Reaktion von 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂ mit aHF bei -40 °C	52
Tab. 23:	Veränderungen der Zusammensetzung einer stark verunreinigten 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂ -Lösung nach [Me ₄ N]F-Zugabe	54
Tab. 24:	Zusammensetzung der Reaktionslösung von IF ₅ nach Zugabe von 4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂	56
Tab. 25:	Zusammensetzung der Reaktionslösung vor, unmittelbar nach und 14 Tage nach Zugabe von <i>o</i> -FC ₆ H ₄ SnMe ₃	58
Tab. 26:	Zusammensetzung der Reaktionslösung der Umsetzung von BrF ₃ mit <i>o</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ SiMe ₃ nach 15 min Reaktionszeit	63
Tab. 27:	¹⁹ F-NMR-Daten der (Trifluormethyl)phenylbromdifluoride	64
Tab. 28:	Abhängigkeit der NCBBrF ₂ -NMR-Daten von Acetonitril	67
Tab. 29:	¹⁹ F-NMR-Daten von unsymmetrischen Diarylbromonium-Salzen	70
Tab. 30:	¹⁹ F-NMR-Daten der Hauptkomponenten der Reaktion von C ₆ F ₅ BF ₂ und NCBBrF ₂	71

7.4 NMR-spektroskopische Daten der Ausgangsverbindungen und Produkte

Im Folgenden sind NMR-spektroskopische Daten von häufig vorkommenden Verbindungen angeführt. Das Lösemittel und die Messtemperatur sind den Verbindungen nachgestellt.

¹⁹ F-NMR δ [ppm]		¹ H-NMR δ [ppm]		¹³ C-NMR δ [ppm]	
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂ CH ₂ Cl ₂ , -40 °C					
-57,4	BrF ₂	7,38	H ⁵	118,0	C ³
-110,2	F ²	7,45	H ³	126,6	C ⁵
		7,68	H ²	130,2	C ⁴
		8,09	H ⁶	132,6	C ¹
				136,0	C ⁶
				155,0	C ²
<i>m</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂ CH ₂ Cl ₂ , -40 °C					
-65,0	BrF ₂	7,37	H ⁴	114,8	C ²
-107,4	F ³	7,63	H ⁵	119,4	C ⁴
		7,75	H ⁶	122,6	C ⁶
		7,77	H ²	132,0	C ⁵
				144,0	C ¹
				161,9	C ³
<i>p</i> -FC ₆ H ₄ BrF ₂ CH ₂ Cl ₂ , -50 °C					
-62,4	BrF ₂	7,33	H ^{3,5}	119,1	C ^{3,5}
-106,0	F ⁴	8,00	H ^{2,6}	130,6	C ^{2,6}
				140,9	C ¹
				164,5	C ⁴
4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂ CH ₂ Cl ₂ , -40 °C					
-60,8	BrF ₂	0,39	CH ₃	-1,7	CH ₃
-93,8	F ⁴	7,25	H ⁵	118,2	C ⁵
		8,03	H ² , H ⁶	131,4	C ⁶
				131,9	C ³
				134,9	C ²
				141,7	C ¹
				168,4	C ⁴
				²⁹ Si-NMR -1,7	
4-F-2-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ BrF ₂ CH ₂ Cl ₂ , -50 °C					
-54,8	BrF ₂	0,46	CH ₃		
-106,1	F ⁴	7,21	H ⁵		
		7,37	H ³		
		8,02	H ⁶		

$^{19}\text{F-NMR}$ δ [ppm]		$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]		$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm]	
<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ BrF ₂ CH ₂ Cl ₂ , -50 °C					
-63,6	CF ₃	7,52-7,80	H ⁵		
-65,6	BrF ₂	7,86	H ⁴		
		8,17	H ⁶		
		8,25	H ²		
<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ BrF ₂ ^[83] CH ₂ Cl ₂ , -70 °C					
-63,7	CF ₃	7,85	H ^{3,5}		
-66,8	BrF ₂	8,10	H ^{2,6}		
NCBrF ₂ CH ₂ Cl ₂ , -50 °C					
-35,2	BrF ₂			84,2 CN	
[{4-F-2-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ } (2-FC ₆ H ₄)Br] [BF ₄] CH ₂ Cl ₂ , -40 °C					
-107,2	4-F-2-(SiMe ₃)C ₆ H ₃	4-F-2-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ :		$^{11}\text{B-NMR}$ -1,2	
-106,3	2-FC ₆ H ₄	0,46	CH ₃		
-149,5	[BF ₄] ⁻	7,25	H ⁵		
		7,37	H ³		
		7,88	H ⁶		
		2-FC ₆ H ₄ :			
		7,45	H ^{3,5}		
		7,75	H ⁴		
		8,00	H ⁶		
[{4-F-2-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ } (3,5-F ₂ C ₆ H ₃)Br] [BF ₄] CH ₂ Cl ₂ , -40 °C					
-104,3	4-F-2-(SiMe ₃)C ₆ H ₃	4-F-2-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ :		4-F-2-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ :	
-102,1	3,5-F ₂ C ₆ H ₃	0,36	CH ₃	-0,7	CH ₃
-147,8	[BF ₄] ⁻	7,34	H ⁵	121,8	C ³
		7,42	H ³	126,2	C ⁵
		8,06	H ⁶	131,4	C ¹
				136,5	C ⁶
				147,5	C ²
				164,7	C ⁴
		3,5-F ₂ C ₆ H ₃ :		3,5-F ₂ C ₆ H ₃ :	
		7,15	H ⁴	109,1	C ⁴
		7,34	H ^{2,6}	112,2	C ^{2,6}
				130,8	C ¹
				163,1	C ^{3,5}
				$^{11}\text{B-NMR}$ -1,2	

¹⁹ F-NMR δ [ppm]	¹ H-NMR δ [ppm]	¹³ C-NMR δ [ppm]	
[{4-F-2-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ } (3,4,5-F ₃ C ₆ H ₂)Br][BF ₄] CH ₂ Cl ₂ , -40 °C			
-103,3	4-F-2-(SiMe ₃)C ₆ H ₃	¹¹ B-NMR -2,2	
-148,1	[BF ₄] ⁻		
-125,3	3,4,5-F ₃ C ₆ H ₂ : F ^{3,5}		
-150,4	F ⁴		
[{4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃ } (3,5-F ₂ C ₆ H ₃)Br][BF ₄] CH ₂ Cl ₂ , -40 °C			
-91,6	4-F-3-(SiMe ₃)C ₆ H ₃	¹¹ B-NMR -1,4	
-102,0	3,5-F ₂ C ₆ H ₃		
-148,0	[BF ₄] ⁻		
BrF ₃ unverdünnt, NT			
-24,3			
BrF ₃ CH ₂ Cl ₂ /MeCN, -50 °C			
-14,7			
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ Br CDCl ₃ , NT			
-106,7	F ²	7,10 H ⁵	109,5 C ¹
		7,19 H ³	116,9 C ³
		7,35 H ⁴	125,6 C ⁵
		7,63 H ⁶	129,4 C ⁴
			134,0 C ⁶
			159,6 C ²
<i>m</i> -FC ₆ H ₄ Br CDCl ₃ , NT			
-109,4	F ³	7,09 H ⁴	114,7 C ⁴
		7,28 H ⁵	119,6 C ²
		7,35 H ² , H ⁶	123,0 C ¹
			127,8 C ⁶
			131,4 C ⁵
			163,1 C ³
<i>p</i> -FC ₆ H ₄ Br CD ₃ CN, NT			
-114,2	F ⁴	7,03 H ^{3,5}	116,9 C ¹
		7,51 H ^{2,6}	117,6 C ^{3,5}
			133,3 C ^{2,6}
			162,3 C ⁴
<i>o</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ Br unverdünnt, NT			
-62,5		6,10 H ³ , H ⁵	
		6,45 H ⁴ , H ⁶	

$^{19}\text{F-NMR}$ δ [ppm]		$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]		$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm]	
<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ Br	Et ₂ O, NT				
-62,6		7,17	H ⁴ , H ⁵		
		7,46	H ² , H ⁶		
<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ Br ^[83]	CH ₂ Cl ₂ , -50 °C				
-63,3		7,47	H ^{3,5}		
		7,61	H ^{2,6}		
3,5-F ₂ C ₆ H ₃ Br ^[197, 198]	CDCl ₃ , NT				
-109,5	F ^{3,5}	6,78	H ⁴		
		7,06	H ^{2,6}		
3,4,5-F ₃ C ₆ H ₃ Br ^[199]	CDCl ₃ , NT				
		7,18	H ^{2,6}	114,8	C ^{2,6}
				116,2	C ¹
				139,4	C ⁴
				151,2	C ^{3,5}
FC ₆ H ₅	CH ₂ Cl ₂ , -40 °C				
-114,0	F ¹	7,61	H ² , H ⁴ , H ⁶		
		7,71	H ³ , H ⁵		
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ SiMe ₃	unverdünnt, NT				
-99,8	F ²	-0,60	CH ₃	$^{29}\text{Si-NMR}$	
		5,93	H ⁵	-5,6	
		6,07	H ³		
		6,24	H ⁴		
		6,41	H ⁶		
<i>m</i> -FC ₆ H ₄ SiMe ₃	unverdünnt, NT				
-112,8	F ³	-0,61	CH ₃	$^{29}\text{Si-NMR}$	
		6,06	H ⁴	-4,5	
		6,28-6,40	H ² , H ⁵ , H ⁶		
<i>p</i> -FC ₆ H ₄ SiMe ₃	unverdünnt, NT				
-110,9	F ⁴	-0,59	CH ₃	$^{29}\text{Si-NMR}$	
		6,11	H ^{3,5}	-5,0	
		6,58	H ^{2,6}		

¹⁹ F-NMR δ [ppm]		¹ H-NMR δ [ppm]		¹³ C-NMR δ [ppm]
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ SnMe ₃	unverdünnt, NT			
-94,1	F ²	-1,00	CH ₃	¹¹⁹ Sn-NMR
		5,53	H ⁵	-29,6
		5,65	H ³	
		5,79	H ⁴	
		5,98	H ⁶	
<i>m</i> -FC ₆ H ₄ SnMe ₃	unverdünnt, NT			
-113,2	F ³	-1,04	CH ₃	¹¹⁹ Sn-NMR
		5,55	H ⁴	-25,8
		5,85-5,94	H ² , H ⁵ , H ⁶	
<i>p</i> -FC ₆ H ₄ SnMe ₃	unverdünnt, NT			
-113,0	F ⁴	-1,03	CH ₃	¹¹⁹ Sn-NMR
		5,63	H ^{3,5}	-26,7
		6,05	H ^{2,6}	
<i>o</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ SiMe ₃	unverdünnt, NT			
-58,4	CF ₃	0,60	CH ₃	²⁹ Si-NMR
		6,30	H ⁵	7,1
		6,38	H ⁴	
		6,64	H ³	
		6,73	H ⁶	
<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ SiMe ₃	unverdünnt, NT			
-63,1	CF ₃	0,22	CH ₃	
		7,27	H ⁵	
		7,49	H ⁴	
		7,61	H ⁶	
		7,83	H ²	
<i>o</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ SnMe ₃	unverdünnt, NT			
-62,8	CF ₃	-0,50	CH ₃	
		6,75-7,10	H ² , H ⁴ , H ⁵ , H ⁶	
<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ SnMe ₃	unverdünnt, NT			
-62,4	CF ₃	-1,00	CH ₃	-11,8
		5,97	H ⁵	123,2
		6,17	H ⁶	123,2
		6,31	H ⁴	126,4
		6,55	H ²	128,6
	¹¹⁹ Sn-NMR			130,4
	-23,9			137,5
				142,0
				CH ₃
				CF ₃
				C ⁴
				C ⁶
				C ³
				C ²
				C ⁵
				C ¹

$^{19}\text{F-NMR}$ δ [ppm]		$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]		$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm]
$(o\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{Hg}$ CH ₂ Cl ₂ , NT				
-94,3	F ²	6,30	H ³	115,0 C ³
		6,40	H ⁵	124,9 C ⁵
		6,60	H ⁶	130,2 C ⁴
				137,8 C ⁶
				152,6 C ¹
				166,9 C ²
$(m\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{Hg}$ CH ₂ Cl ₂ , NT				
-114,4	F ³			
$(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{Hg}$ ^[200] CH ₂ Cl ₂ , NT				
-111,3	F ⁴			
$o\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BF}_2$ CH ₂ Cl ₂ , -10 °C				
-84,9	BF ₂	7,12	H ³	$^{11}\text{B-NMR}$ 23,1
-102,7	F ²	7,25	H ⁵	
		7,64	H ⁶	
		7,79	H ⁴	
$3,5\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{BF}_2$ CH ₂ Cl ₂ , NT				
-90,1	BF ₂	6,27	H ⁴	$^{11}\text{B-NMR}$ 23,0
-109,6	F ^{3,5}	6,56	H ^{2,6}	
$3,4,5\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{BF}_2$ CH ₂ Cl ₂ , NT				
-90,5	BF ₂			$^{11}\text{B-NMR}$ 22,8
-134,2	F ^{3,5}			
-152,0	F ⁴			
$\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ ^[170] CH ₂ Cl ₂ , NT				
-74,3	BF ₂			
-128,9	F ^{2,6}			
-143,7	F ⁴			
-161,2	F ^{3,5}			

LEBENS LAUF

Geburtsdatum/-ort	28.11.1973 in Bocholt
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	Deutsch



Schulausbildung	1980 – 1984	Fildekenschule, Grundschule Bocholt
	1984 – 1993	St.-Georg-Gymnasium, Bocholt
Schulabschluss		allgemeine Hochschulreife

Studium	10/93 – 03/96	Grundstudium Chemie an der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
	04/96 – 03/02	Hauptstudium Chemie an der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, Wahlpflichtfach: Instrumentelle Analytik
	03/02 – 09/02	Diplomarbeit, Thema: Arylbrom(III)difluoride und Diarylbromonium(III)salze Abschluss: Dipl.-Chem.

Promotion	10/02 – 12/07	Promotion im Arbeitskreis Prof. Dr. Dr. h.c. Frohn zum Thema „Fluorphenyl- und (Trifluormethyl)-phenylbromdifluoride“ Abschluss: Dr. rer. nat.
-----------	---------------	---

Anstellungen	04/99 – 09/02	studentische Hilfskraft in den Fachgebieten Metallorganische Chemie und Anorganische Chemie: Synthese von Komplexliganden, Synthese von Organobrom(III)verbindungen
	10/99 – 04/01	Leitung des Tutoriums für Erstsemesterstudierende
	09/02 – 12/05	wissenschaftlicher Mitarbeiter/Hilfskraft im Fachbereich Anorganische Chemie

Tätigkeiten an der Universität: Mitglied im Fachschaftsrat Chemie, Fachbereichsrat Chemie, Studierendenparlament (Vorsitz) Universität Duisburg/Duisburg-Essen, AStA Universität Duisburg und im erweiterten Gründungssenat Universität Duisburg-Essen