

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 10. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Fluorination with Xenon Difluoride Part X: Reactivity of Hexamethylbenzene*

M. Zupan

Department of Chemistry and "J. Stefan" Institute, University of Ljubljana, 61 000 Ljubljana, Yugoslavia

Summary

Fluorination of hexamethylbenzene with xenon difluoride catalyzed by hydrogen fluoride resulted in pentamethylbenzyl fluoride, while fluorination in the presence of trifluoroacetic acid resulted in pentamethylbenzyl trifluoroacetate.

Electrophilic chlorination of alkyl-aromatics which results in side-chain substitution, has been the subject of considerable study [1]. Baciocchi, Illuminati and co-workers proposed for side chain chlorination a heterolytic mechanism [1] (the formation of σ -adduct), while on the other hand, Kochi proposed an electron

transfer mechanism [2] (formation of a cation radical). Filler and coworkers [3] have demonstrated the utility of xenon difluoride as a selective fluorinating agent for aromatic compounds in the liquid phase; Mackenzie and Fajer [4] have fluorinated aromatic compounds in the vapour phase. In our continuing interest in acid-catalyzed liquid-phase fluorination of organic compounds with xenon difluoride [5], we found it instructive to fluorinate hexamethylbenzene. We now report that xenon difluoride readily reacts with hexamethylbenzene. The reaction was conducted at 25°C in methylene chloride with anhydrous hydrogen fluoride as catalyst. The structure of pentamethylbenzyl fluoride, the only product formed, was determined on the

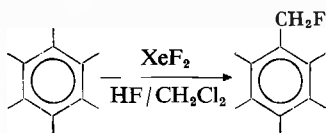
* Received April 23, 1976

basis of its n.m.r., and mass spectral data. The product shows in its ^{19}F n.m.r. spectra a triplet signal at -207 ppm with coupling constant of 50 Hz and in ^1H n.m.r. one doublet at lower field 5.4 ppm corresponding the two protons. On the other hand, the reaction of xenon difluoride with hexamethylbenzene in the presence of trifluoroacetic acid as catalyst resulted in the formation of pentamethylbenzyl trifluoroacetate only. The structure of the product was determined on the basis of its n.m.r. and mass spectral data. Product shows in its ^{19}F n.m.r. spectra a singlet signal at -77.3 ppm and in ^1H n.m.r. a singlet signal at lower field 4.3 ppm corresponding the two protons.

The character of the intermediately formed species (carbocation, free radical or cation radical) seems to depend on the three component system: organic compound-xenon difluoride-catalyst [3, 5]. In order to clarify the mechanism of fluorination of alkylsubstituted benzenes with xenon difluoride, our interest is now being directed to fluorination of various polyalkylbenzenes.

Pentamethylbenzyl fluoride

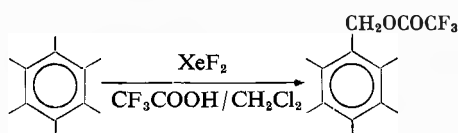
To a solution of 1 mmol of hexamethylbenzene in methylene chloride (2 ml) 1 mmol of xenon difluoride was added at 25°C and under stirring hydrogen fluoride was introduced into the reaction mixture (trace amounts). After a few seconds the colourless solution turned dark blue and xenon gas quickly evolved. After 15 min gas evolution had ceased, the reaction mixture was diluted with methylene chloride, washed with sodium hydrogencarbonate (5%, 10 ml), water (10 ml, twice) and dried over anhydrous sodium sulphate. The solvent was evaporated in vacuo. The crude product was crystallized from cyclohexane and obtained in 72% yield, $\text{mp} = 108\text{--}10^\circ\text{C}$. N.m.r. spectrum: $\delta \text{CH}_2\text{F} = 5.4$ ppm (d, 2H), $\delta \text{F} = -207$ ppm (t), $J_{\text{FH}} = 50$ Hz, mass spectrum: calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{F}$ m/e 180.1330 found 180.1330, m/e 180 (M^+ , 85%), 165 (85), 147 (100), 115 (9), 91 (16).



Pentamethylbenzyl trifluoroacetate

To a solution of 1 mmol of hexamethylbenzene in methylene chloride (2 ml) 1 mmol of xenon difluoride

was added at 25°C and under stirring trifluoroacetic acid (1.2 mmols) was introduced into the reaction mixture. After a few seconds the colourless solution turned dark blue and xenon gas quickly evolved. After 15 min gas evolution had ceased, the reaction mixture was diluted with methylene chloride, washed with sodium hydrogencarbonate (5%, 10 ml), water (10 ml, twice) and dried over anhydrous sodium sulphate. The solvent was evaporated in vacuo. The crude product was crystallized from cyclohexane and obtained in 68% yield, $\text{mp} = 94\text{--}96^\circ\text{C}$. N.m.r. spectrum: $\delta \text{CH}_2\text{OCOCF}_3$ 4.3 ppm (s, 2H), $\delta \text{F} = -77.3$ ppm (s); mass spectrum: calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{O}_2$ m/e 274.1177, found m/e 274.1180, m/e 274 (M^+ , 32%), 161 (94), 160 (100), 147 (81), 119 (17), 115 (19), 105 (23), 91 (32).



Acknowledgements

We thank Prof. J. Slivnik for the xenon difluoride and Prof. J. Marsel for providing facilities. The financial assistance of the «Boris Kidrič» Foundation is acknowledged.

References

- 1 E. Baciocchi, A. Ciana, G. Illuminati and C. Pasini: *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 3953; G. Illuminati, L. Mandolini, E. M. Arnett and R. Smoyer: *J. Chem. Soc. B* 1971, 2206; G. Illuminati, L. Mandolini, A. Patara and E. Baciocchi: *Tetrahedron Letters* 1972, 4161; E. Baciocchi and G. Illuminati: *Tetrahedron Letters* 1975, 2265.
- 2 J. K. Kochi: *Tetrahedron Letters* 1974, 4305; *ibid.* 1975, 41.
- 3 M. J. Shaw, J. A. Weil, H. H. Hyman and R. Filler: *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 5096; M. J. Shaw, H. H. Hyman and R. Filler: *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 6498; *J. Org. Chem.* 36 (1971) 2917; S. P. Anand, L. A. Quarterman, H. H. Hyman, K. G. Migliorese and R. Filler: *J. Org. Chem.* 40 (1975) 807; S. P. Anand, L. A. Quarterman, P. A. Christian, H. H. Hyman and R. Filler: *J. Org. Chem.* 40 (1975) 3796.
- 4 D. R. Mackenzie and J. Fajer: *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 4994.
- 5 M. Zupan and A. Pollak: *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1973, 845; *Tetrahedron Lett.* 1974, 1015; *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2646; *J. Org. Chem.* 40 (1975) 3794; *J. Fluorine Chem.* 7 (1976) 443, 445.

Über die Reaktion von Mn_3O_4 mit Säuren*

R. Giovanoli**, W. Feitknecht †, R. Maurer und H. Häni

Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bern

Summary

Mn_3O_4 dissolves with an excess of H^+ in water into Mn^{2+} and Mn^{3+} ions. The latter undergoes a disproportionation into Mn^{2+} and $\gamma-MnO_2$ of very poor crystallinity. In effect 2 of the 3 Mn are found in the solute phase. Prolonged standing or boiling of this $\gamma-MnO_2$ in excess acid leads to a recrystallisation and subsequent nucleation of $\beta-MnO_2$. Otherwise (i.e. with little acid) the solid product of the reaction of Mn_3O_4 with HNO_3 is $\gamma-MnOOH$.

1. Einleitung

Im Zusammenhang mit Untersuchungen der Chemie der $\gamma-MnO_2$ -Oxidkathode [1] trat die Frage auf, was für Reaktionen das in ein Kristallgitter eingebaute Manganion in wässriger Suspension mit Säuren eingeht. Dabei schien uns das Verhalten des Mn_3O_4 besonders interessant, da dieses vom Spinelltyp ableitbare Gitter das Mangan in zwei verschiedenen Oxydationszahlen enthält.

2. Experimentelles

Zur Herstellung von Mn_3O_4 wurden je 0,81 0,5-M $MnCl_2$ -Lösung und 1-M NaOH, getrennt auf 60°C erwärmt, rasch zusammengegossen. Die entstandene Suspension wurde mit 2,4 l H_2O von 60°C verdünnt und durch 6stündiges Einleiten von O_2 (0,2 l/Min.) über eine Glasfritte G3 bei Zimmertemperatur oxydiert. Das Produkt war danach frei von $Mn(OH)_2$, wie durch Extrahieren einer ausgewaschenen Probe mit 2-N NH_4Cl -Lösung und Prüfen des Extrakts mittels $(NH_4)_2S$ auf Ausfällen von fleischfarbenem MnS gezeigt wurde. Die abgesetzte Substanz wurde nach Abhebern der Mutterlauge 3 mal mit je 3 l H_2O von 60°C aufgeschlämmt und erneut dekantiert. Danach wurde bei 60°C getrocknet. Das Mn_3O_4 war röntgenographisch rein, enthielt jedoch nach elektronenmikroskopischem Befund gelegentlich Spuren von $\gamma-MnOOH$ -Nadeln. Der formale Oxydationsgrad x der Formel MnO_x betrug 1,35 (theor. $MnO_{1,333}$), und die nach BET bestimmte spezifische Oberfläche schwankte, je nach Ansatz, zwischen 10 und 35 m^2/g , was einer Kristallitgrösse (Würfelfante) von 350–1200 Å entspricht.

Je 1 g Mn_3O_4 wurden in je 100 ml 1-N $HClO_4$, H_2SO_4 bzw. HCl bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Eine zweite, sonst identische Serie wurde bei 50°C durchgeführt. Langdauernde Versuche wurden ferner in 2-N HNO_3 mit 20 Mol Säure pro Mol Mn_3O_4 bei Zimmertemperatur und unter Rückfluss bei 95–100°C durchgeführt.

Die entnommenen Proben wurden, wie früher beschrieben, röntgenographisch und elektronenmikroskopisch untersucht. Ferner wurde der Mn-Gehalt im Überstehenden durch AAS oder durch komplexometrische Titration bestimmt.

In einem Kontrollversuch wurden schliesslich (statt 4 Mol H^+ pro Mol Mn_3O_4) $1\frac{1}{2}$ Mol HNO_3 pro Mol Mn_3O_4 bei sonst gleichen Bedingungen vorgegeben.

* Eingegangen am 7. Mai 1976

** PD Dr. R. Giovanoli, Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Anorganisch-chemisches Institut, Freiestrasse 3, Postfach 140, CH-3000 Bern 9

3. Ergebnisse

Aus Abb. 1 geht der rasche Anstieg der Menge herausgelösten Mangans bis zu einem Grenzwert hervor. Der Einfluss des Anions ist zwar bemerkbar; doch lässt die Genauigkeit der Messdaten keine klare Deutung zu.

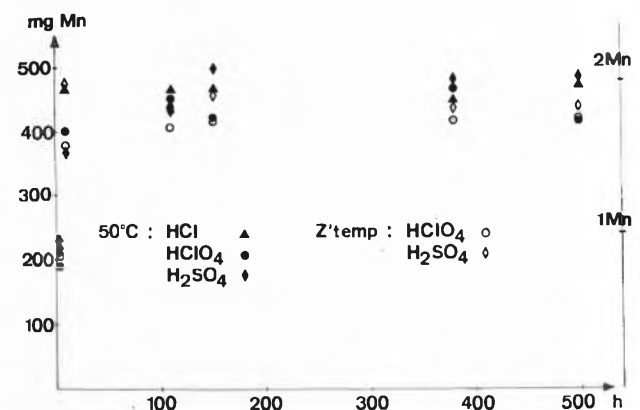


Abb. 1: In der Lösungsphase vorgefundenes Mangan
Ordinate links: Absolute Mn-Menge
Ordinate rechts: Mol Mn pro Formelgewicht Mn_3O_4

Die Endkonzentration des Mn im Überstehenden schwankte (je nach Versuchsreihe) von 0,1–0,15 Mol/l. Röntgenographisch lassen sich für die drei untersuchten Säuren keine wesentlichen Unterschiede im Reaktionsverlauf erkennen. Das Röntgendiagramm des Mn_3O_4 , bei Zimmertemperatur nach 1 h noch erkennbar, verschwindet innert 4 h (bei 50°C schon nach 1 h). Der in diesem Stadium erhaltene Röntgenfilm ist völlig blank; das Reaktionsprodukt ist «röntgenamorph». Die mit kürzerer MoK_{α} -Strahlung aufgenommenen Röntgendiagramme lassen allerdings bereits die intensivsten Reflexe von $\gamma-MnO_2$ erkennen. Diese bilden sich im Verlaufe einiger Tage, bei 50°C schon nach einigen Stunden, vollends aus. Das Produkt ist allerdings, wie aus den verbreiterten und zum Teil sogar fehlenden Reflexen hervorgeht, noch wenig kristallin (Abb. 2).

Nach wochenlangem Stehen in HNO_3 bei Zimmertemperatur und erst recht nach längerem Kochen am Rückfluss liegt schliesslich das vollständige Röntgendiagramm des $\gamma-MnO_2$ mit seinen charakteristischen, selektiv und asymmetrisch verbreiterten Reflexen vor. In diesem Stadium entnommene Proben bestanden analytisch aus $MnO_{1,98}$ und wiesen eine nach BET bestimmte Oberfläche von ca. 25 m^2/g auf. Dieses Produkt ist das grösst-kristalline je von uns erhaltene $\gamma-MnO_2$.

Fortgesetztes Stehen in HNO_3 oder Kochen am Rückfluss führt zwar zu einem weiteren Wachstum der grossen auf Kosten der kleinen Kristalle; doch setzt früher oder später Keimbildung des $\beta\text{-MnO}_2$ ein, und schliesslich liegt nur noch diese Phase vor.

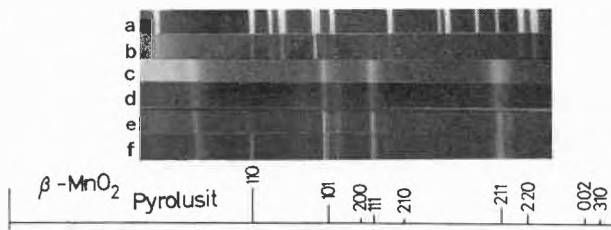


Abb. 2:

- Ausgangsprodukt: Mn_3O_4
- Nach 1 h bei ZT in H_2SO_4 : Mn_3O_4
- Nach 69 h bei ZT in H_2SO_4 : $\gamma\text{-MnO}_2$
- Nach 500 h bei 50°C in H_2SO_4 : $\gamma\text{-MnO}_2$
- Nach 4 h bei 95°C in HNO_3 : $\gamma\text{-MnO}_2$
- Nach 312 h bei 95°C in HNO_3 : $\beta\text{-}$ und $\gamma\text{-MnO}_2$
Zuunerst zum Vergleich ein $\beta\text{-MnO}_2$ -Strichdiagramm

Im Elektronenmikroskop lassen sich folgende Vorgänge beobachten: Im selben Masse, wie röntgenographisch das Mn_3O_4 verschwindet, werden die Würfel dieser Kristallart poröser. Zunächst treten gleichzeitig vereinzelt, sehr lange $\gamma\text{-MnO}_2$ -Nadeln auf. Es handelt sich dabei nicht etwa um $\gamma\text{-MnOOH}$ -Nadeln des Ausgangsprodukts, wie die Überprüfung mit reinem Mn_3O_4 zeigte.

Danach fallen, nach einer gewissen Latenzzeit, innert weniger Stunden sehr viele kleine $\gamma\text{-MnO}_2$ -Kristalle aus, welche dann im Bild mengenmässig dominieren. Längeres Kochen führt zwar zu einer Umkristallisation; doch ist diese nach dem elektronenmikroskopischen Befund noch nicht beendet, wenn bereits $\beta\text{-MnO}_2$ röntgenographisch in Erscheinung tritt; daher die ziemlich grosse Oberfläche selbst des kristallinsten $\gamma\text{-MnO}_2$. Führt man die Behandlung mit HNO_3 über mehrere Monate weiter, so bilden sich $\beta\text{-MnO}_2$ -Prismen mit kristallographischen Formen.

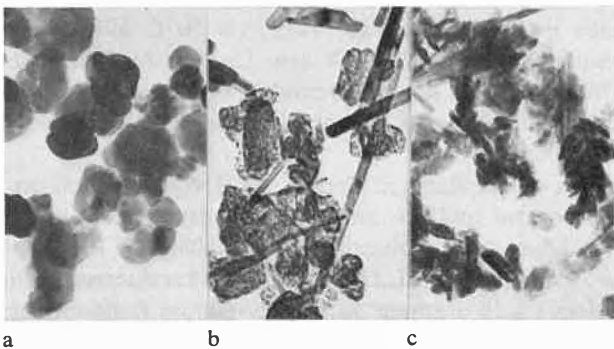


Abb. 3:

- Ausgangsprodukt: Mn_3O_4
- Nach 1 h/ 50°C in 1 N HNO_3
- Nach 327 h/ 50° in 1 N HCl : $\gamma\text{-MnO}_2$

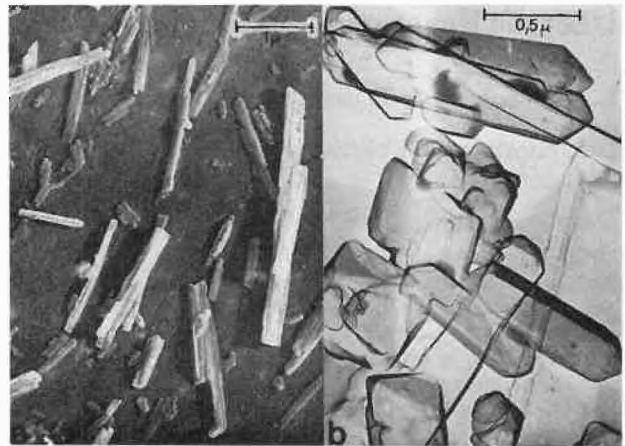
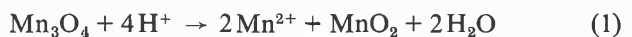


Abb. 4:

- Nach 22 h/ 95°C in 1 N HNO_3 : $\gamma\text{-MnO}_2$
- Nach 1910 h/ 95° in 2 N HNO_3 : $\beta\text{-MnO}_2$

4. Diskussion

In der Hauptversuchsreihe haben wir einen 5–6fachen Säureüberschuss in bezug auf die wie folgt formulierbare Reaktion:



Die beobachteten Vorgänge lassen sich folgendermassen deuten: Mn_3O_4 ist ein Mangan(II,III)oxid; in einem grossen Säureüberschuss gehen das Mn^{2+} -Ion und die 2Mn^{3+} -Ionen in Lösung. Dabei wird zunächst die kristalline Phase angegriffen. Je nach vorliegendem Anion wird das Mn^{3+} -Ion unterschiedlich stark komplexiert; es unterliegt indessen einer Disproportionierung in ein Mn^{2+} -Ion und eine Formeleinheit $\gamma\text{-MnO}_2$ pro 2Mn^{3+} . Da zu Beginn die Keimzahl gering und die Mn^{3+} -Übersättigung niedrig sind, entstehen wenige und ziemlich gut ausgebildete $\gamma\text{-MnO}_2$ -Nadeln. In einem zweiten Stadium dagegen, wenn die Mn_3O_4 -Würfel gänzlich zerfallen, steigt die Keimzahl steil an, und die Übersättigung an Mn-Ionen wird beträchtlich. Als Folge fallen sehr viele und sehr kleine $\gamma\text{-MnO}_2$ -Kristalle aus.

Abb. 1 (Ordinate rechts aussen) bestätigt diese Deutung insofern, als (auf Mn_3O_4 umgerechnet) ziemlich genau 2 der 3 Manganionen in Lösung gehen; das heisst eins direkt und ein zweites als Folge der Disproportionierung des Mn^{3+} -Ions. Abb. 3 a–c stützt die Deutung in bezug auf die zwei unterschiedlich ausgebildeten $\gamma\text{-MnO}_2$ -Varietäten des frühen bzw. des späten Stadiums der Reaktion. Nun kann allerdings, formal betrachtet, Mn_3O_4 auch als Mangan(II,IV)-oxid formuliert werden; auch diese Formulierung erfüllt die oben angegebene Bruttogleichung.

Betrachten wir nun die zweite Versuchsreihe, die mit Säureunterschuss durchgeführt wurde. Nach 24 Stunden bei 95°C in 1- HNO_3 ($1\frac{1}{3}$ Mol H^+ pro Mol Mn_3O_4) lag, wie Abb. 5 belegt, ein gänzlich anderes Produkt als das in grossem Säureüberschuss erhaltene vor.

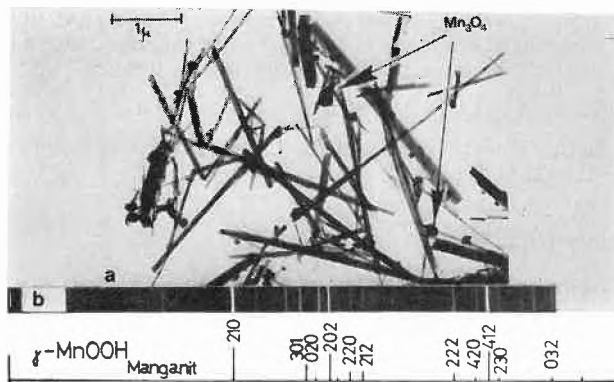
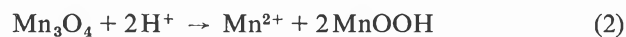
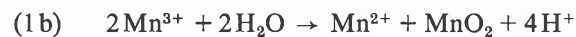
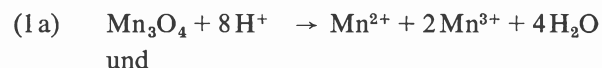


Abb. 5: Umsatz von Mn_3O_4 in HNO_3 bei Säureüberschuss
 a) Reaktionsprodukt (γ - MnOOH -Nadeln) nebst vereinzelt Würfeln des Ausgangsprodukts (Pfeile)
 b) Zugehöriges Guinier-Pulverröntgendiagramm (FeK_α). Der Vergleich mit dem darunter angeführten γ - MnOOH -Strichdiagramm zeigt, dass nur noch geringe Anteile von Mn_3O_4 (Ausgangsprodukt) neben sehr viel γ - MnOOH vorliegen.

Die Überreste nicht umgesetzten Oxids sind ein Beleg für den Säureüberschuss. Die neue feste Phase besteht jetzt aus γ - MnOOH . Das Mn^{4+} -Ion tritt nicht auf. Demnach lässt sich die Bruttoreaktion hier wie folgt formulieren:



Damit scheint uns die Deutung der Gleichung (1) als



näherliegend als eine Deutung unter Einbezug von Mn^{4+} -Ionen, welche aus dem Gitter des Mn_3O_4 austreten.

Dass dieses Mn^{3+} -Ionen enthält, darf man wohl auch aus der tetragonalen Deformation des (eigentlich kubischen) Spinelltyps im Mn_3O_4 schliessen.

Verdankungen

Die Autoren sind Herrn Dr. P. Rüetschi für wertvolle Diskussionen und Anregungen, Frl. E. Ettinger für photographische Arbeiten, Frl. Ch. Coullery für die Laborexperimente und elektronenmikroskopische Arbeiten, und dem Schweizerischen Nationalfonds für die finanzielle Unterstützung verbunden.

Literaturverzeichnis

- 1 P. Rüetschi, R. Giovanoli and P. Bürki: The Electrochemistry of γ - MnO_2 ; in: Symposium on Manganese Dioxide, The Electrochemical Society, Cleveland Section, Cleveland, Ohio 1975, p. 7.

Korrigenda

M. Schlosser und Huynh Ba Tuong: Die Horner Variante der Wittig-Reaktion: unter milden Bedingungen durchführbar und mit stereochemischen Optionen ausgestattet, *Chimia* 30 (1976) 197 (Heft 3/76).

S. 198, letzter Satz, Teil in der Klammer:

falsch: Äthyl-diphenyl-phosphinoxid und Benzaldehyd

richtig: Benzyl-diphenyl-phosphinoxid und Acetaldehyd