Chem. Ber. 100, 1633-1637 (1967)

Martin Schmeisser, Kurt Dahmen und Peter Sartori

Perfluoracyloxy-Verbindungen des positiven Jods

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 2. Dezember 1966)

Durch Oxydation von J_2 mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Perfluorcarbonsäureanhydriden wurden $J(OCOCF_3)_3$ (1) und $J(OCOC_3F_7)_3$ (2) dargestellt. Die analoge Oxydation von J_2 in Gegenwart von Pentafluorbenzoesäure und Trifluoressigsäureanhydrid lieferte $J(OCOC_6F_5)_3$ (3). Pentafluorjodbenzol ließ sich in gleicher Weise in $C_6F_5J(OCOCF_3)_2$ (4), $C_6F_5J(OCOC_6F_5)_2$ (5) und $C_6F_5J(OCOC_3F_7)_2$ (6) überführen. 4, 5 und 6 lassen sich mit wäßriger KJ-Lösung wieder zu C_6F_5J reduzieren, mit gesättigter wäßriger NaHCO₃-Lösung zu C_6F_5J 0 hydrolysieren. — IR-Spektroskopische Befunde sprechen für weitgehend kovalente Bindungen innerhalb der Struktur $J-O-CO-R_f$. — In Gegenwart von Pyridin entsteht

aus J_2 und CF_3CO_2Ag in Benzol [J(NC₅H₅)]OCOCF₃ (8), sowie aus J_2 und $C_6F_5CO_2Ag$ [J(NC₅H₅)]OCOC₆F₅ (9).

Über Perfluoracyloxy-Verbindungen des Jods ist bisher im Gegensatz zu den Acyloxy-Verbindungen nur wenig bekannt. Die Bildung von J¹-Perfluoracyloxy-Verbindungen $JOCOR_f$ (R_f = perfluorierter organischer Rest, z. B. CF₃, C₃F₇) wird beim Abbau von Silbersalzen von Perfluorcarbonsäuren mit alm in ausgezeichneten Hoherer Temperatur angenommen. So bildet sich z. B. CF₃J in ausgezeichneten Ausbeuten bei der Einwirkung von J_2 auf $AgOCOCF_3^{1-4}$) offensichtlich über $JOCOCF_3$, dessen Isolierung als festes, farbloses 1:1-Addukt mit Pyridin uns gelungen ist. Das Auftreten von $J(OCOCF_3)_3$ war bisher nur von Beringer und Mitarbb. 5) erwähnt, die Substanz selbst aber nicht isoliert und charakterisiert worden.

Wir erhielten Jod-tris-trifluoracetat (1) bei der Oxydation von Jod mit rauchender Salpetersäure nach *Fouqué*⁶⁾ in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid gemäß (1) in quantitativer Ausbeute, bezogen auf Jod, als gelbe, hydrolyseempfindliche, sublimierbare Substanz.

$$J_2 + 6 \text{ HNO}_3 + 6 \text{ (CF}_3\text{CO)}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ J(OCOCF}_3)_3 + 6 \text{ CF}_3\text{CO}_2\text{H} + 6 \text{ NO}_2$$
 (1)
$$1$$

$$2 \text{ J(OCOC}_3\text{F}_7)_3$$

$$3 \text{ J(OCOC}_6\text{F}_5)_3$$

¹⁾ J. H. Simons und T. J. Brice, Amer. Pat. 2554219 (1951), C. 1952, 2751.

²⁾ A. L. Henne und W. G. Finnegan, J. Amer. chem. Soc. 72, 3806 (1950).

³⁾ R. N. Haszeldine, Nature [London] 166, 192 (1950); J. chem. Soc. [London] 1951, 584.

⁴⁾ M. Hauptschein und A. V. Grosse, J. Amer. chem. Soc. 73, 2461 (1961).

⁵⁾ F. M. Beringer, H. E. Bachofner, R. A. Faik und M. Leff, J. Amer. chem. Soc. 80, 4279 (1958).

⁶⁾ G. Fouqué, Bull. Soc. chim. France 15, 229 (1914), C. 38, 860 (1914).

In gleicher Weise ließ sich Jod-tris-heptafluorbutyrat (2) praktisch quantitativ als gelbe, hydrolyseempfindliche, sublimierbare Substanz darstellen.

Jod-tris-pentafluorbenzoat (3) erhielten wir durch Oxydation von Jod mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Pentafluorbenzoesäure *und* Trifluoressigsäureanhydrid in 83-proz. Ausbeute, bezogen auf Jod. Auch 3 ist hydrolyseempfindlich.

Die C-J-Bindung im Pentafluorjodbenzol ist gegen Salpetersäure beständig. Oxydation von C_6F_5J mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid ergibt so Pentafluorphenyljod-bis-trifluoracetat (4) (Ausb. 98%). Bei der analogen Oxydation in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid *und* Pentafluorbenzoesäure bildet sich Pentafluorphenyljod-bis-pentafluorbenzoat (5) (82% Ausb.). Mit Heptafluorbuttersäureanhydrid entsteht Pentafluorphenyljod-bis-heptafluorbutyrat (6) in nahezu quantitativer Ausbeute. 4, 5 und 6 können mit wäßriger Kaliumjodidlösung nach (2) wieder zu C_6F_5J reduziert werden.

$$C_6F_5J(OCOR)_2 + 2KJ \longrightarrow C_6F_5J + J_2 + 2RCO_2K$$

$$4-6$$
(2)

$$4:R = CF_3$$
 $5:R = C_6F_5$ $6:R = C_3F_7$

Hydrolyse von 4−6 mit gesättigter NaHCO₃-Lösung erlaubt nach (3)

$$C_6F_5J(OCOR)_2 + H_2O \longrightarrow C_6F_5JO + 2RCO_2H$$

$$4-6$$

$$7$$
(3)

die Darstellung von Pentafluorjodosobenzol (7), einem farblosen Produkt, das sich bei ca. 88° zersetzt und nach Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform, Aceton und Dioxan dimer vorliegt.

Auch 7 reagiert nach (4) mit wäßriger Kaliumjodidlösung unter Reduktion und Jodausscheidung. Es läßt sich durch Einwirkung von Trifluoressigsäureanhydrid wieder in 4 überführen (5).

$$C_6F_5JO + 2 KJ + H_2O \longrightarrow C_6F_5J + J_2 + 2 KOH$$
 (4)

$$C_6F_5JO + (CF_3CO)_2O \longrightarrow C_6F_5J(OCOCF_3)_2$$

$$(5)$$

In den IR-Spektren der Substanzen 1-7 lassen sich die in der Tabelle aufgeführten charakteristischen Absorptionsbanden identifizieren.

Besonders auffällig ist die relativ hohe Frequenzlage der C=O-Valenzschwingung.

Diese spricht auf Grund ihrer Resonanzmöglichkeit auf die Elektronendichte am zweiten Sauerstoffatom an 7). Andererseits ist sie von der Masse der Substituenten an diesem Sauerstoff bzw. Kohlenstoff der Carboxylgruppe unabhängig 8,9). Ihre Lage bei 1700-1750/cm erlaubt daher

gruppe unabhängig^{8,9)}. Ihre Lage bei 1700–1750/cm erlaubt daher unter Berücksichtigung der leichten Sublimierbarkeit der Verbindungen 1–6 für die nebenstehende Struktur die Annahme weitgehend kovalenter Bindungen.

In 7 liegt $v_{as}J = 0$ bei der gleichen Wellenzahl wie bei $C_6H_5JO^{10}$.

⁷⁾ E. Spinner, J. chem. Soc. [London] 1964, 4217.

⁸⁾ I. O. Halford, J. chem. Physics 21 830 (1965).

⁹⁾ S. Forsén, Spectrochim. Acta [London] 18, 595 (1962).

¹⁰⁾ C. Furlani und G. Sartori, Ann. Chimica [Rom] 47, 124 (1957).

Charakteristische IR-Schwingungsfrequenzen der Jodperfluoracyloxy-Verbindungen

Substanz	Absorptionsmax. [cm ⁻¹]	Zuordnung
J(OCOCF ₃) ₃ (1)	1710 1745	$\lambda C = 0$
$J(OCOC_3F_7)_3$ (2)	1700	νC=O
$J(OCOC_6F_5)_3 (3)$	1750	VC=O
	1660 1500 1005	fluoriert. aromat. Ring
$C_6F_5J(OCOCF_3)_2$ (4)	$1710 \qquad \begin{array}{c} 1740 \\ 1670 \end{array} \right\}$	VC = O
	1640 1510 1495 1005 975	fluoriert. aromat. Ring
$C_6F_5J(OCOC_3F_7)_2$ (6)	1730 1750	$V_{\mathbf{C}} = \mathbf{O}$
	1650	fluoriert. aromat. Ring
$C_6F_5J(OCOC_6F_5)_2$ (5)	1720	$\lambda C = O$
	1645 1505 1110 990	fluoriert. aromat. Ring
C ₆ F ₅ JO (7)	1635) 1515 1495 1090	fluoriert. aromat. Ring
	975 800 740	$C_6F_5-J^{a}$

a) D. A. Long und D. Steele, Spectrochim. Acta [London] 19, 1955 (1963).

Wie schon erwähnt, können Perfluoracyloxy-Verbindungen des Jods der Oxydationsstufe +1 nur in durch Pyridin stabilisierter Form dargestellt werden. Aus J₂ und CF₃CO₂Ag entsteht in Benzol bei Gegenwart von Pyridin nach (6) die Verbindung 8 in 93-proz. Ausbeute. Analog läßt sich 9 in ca. 55-proz. Ausbeute darstellen.

AgOCOR +
$$J_2$$
 + C_5H_5N \longrightarrow AgJ + $[J(C_5H_5N)]OCOR$ (6)
8: R = CF₃
9: R = C₆F₅

Die charakteristische Bande $v_{C=0}$ von 8 liegt bei 1670/cm, von 9 bei 1625/cm. Im Pyridiniumsalz der Trifluoressigsäure liegt sie bei 1662/cm¹¹⁾.

Die thermische Stabilität der Verbindungen 1-4 ist bemerkenswert groß. Bei stärkerem Erhitzen zerfallen sie in uncharakteristischer Weise in kleine, stabile Moleküle (COF₂, CF₃J, Perfluoralkane, CO, CO₂, C₆F₅J, etc.).

¹¹⁾ S. L. Johnson und K. A. Rumon, J. physic. Chem. 69, 74 (1965).

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden entweder als Suspension in Nujol, KEL F-Öl oder Tetrachlorkohlenstoff oder als KBr-Preßling im Perkin-Elmer 521-Gitterspektrophotometer bzw. im Leitz-Prismenspektrographen aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Trifluoressigsäure und Heptafluorbuttersäure (Dr. Th. Schuchardt, München) wurden vor Gebrauch mit wenig P_4O_{10} unter Rückfluß erhitzt und anschließend destilliert.

Trifluoressigsäureanhydrid und Heptafluorbuttersäureanhydrid wurden aus der entsprechenden Säure durch Entwässern mit einem Überschuß an P_4O_{10} erhalten.

Pentafluorbenzoesäure (Imperial Smelting Ltd.) wurde vor Gebrauch i. Vak. sublimiert.

1. Jod-tris-trifluoracetat (1): Zu einer Aufschlämmung von 5.1 g (20 mMol) fein pulverisiertem Jod in 20 ccm Trifluoressigsäureanhydrid wurden bei -30° 5.4 ccm (ca. 120 mMol) rauchende Salpetersäure (d=1.5) gefügt. Unter Rühren wurde auf Raumtemp. erwärmt. Hierbei trat Oxydation des Jods unter gleichzeitiger Entwicklung brauner Stickstoffoxide und Selbsterwärmung der schließlich klaren, gelben Lösung ein. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Produkte i. Hochvak. bei 40° blieben 18.5 g (99.5%) weißgelbes Rohprodukt zurück. Sublimation bei $90^{\circ}/10^{-3}$ Torr ergab gelbe, hydrolyseempfindliche Nadeln vom Zers.-P. 120°.

```
C<sub>6</sub>F<sub>9</sub>JO<sub>6</sub> (465.9) Ber. C 15.46 F 36.70 J 27.24 Oxydat.-Stufe 3.0 Gef. C 15.1 F 37.2 J 26.3 Oxydat.-Stufe 2.95
```

2. Jod-tris-heptaftuorbutyrat (2): 1.27 g (5 mMol) Jod in 20 g Heptaftuorbuttersäureanhydrid wurden mit 1.35 ccm (30 mMol) HNO_3 (d=1.5), wie in 1. beschrieben, oxydiert. Alle flüchtigen Produkte wurden anschließend i. Hochvak. bei 70° abdestilliert. Nach Sublimation bei 100° i. Hochvak. 7.5 g (98%) blaßgelbe, kristalline, hydrolyseempfindliche Substanz vom Schmp. $80-82^\circ$.

```
C<sub>12</sub>F<sub>21</sub>JO<sub>6</sub> (765.8) Ber. C 18.82 J 16.57 Oxydat.-Stufe 3.0
Gef. C 18.7 J 16.7 Oxydat.-Stufe 3.01
```

3. Jod-tris-pentafluorbenzoat (3): Analog 1. aus 3.81 g (15 mMol) Jod, 30 ccm Trifluoressigsäureanhydrid, 19.1 g (90 mMol) Pentafluorbenzoesäure und 4.0 ccm (ca. 90 mMol) HNO_3 (d=1.5). Nach der Oxydation des Jods wurden die flüchtigen Produkte i. Hochvak. bei 40° abdestilliert und die überschüss. Pentafluorbenzoesäure durch mehrstdge. Sublimation bei $100^\circ/10^{-3}$ Torr entfernt. Zurück blieben 19 g (83 %) blaßgelbes, hydrolyseempfindliches Produkt vom Schmp. $135-136^\circ$.

```
C<sub>21</sub>F<sub>15</sub>JO<sub>6</sub> (760.1) Ber. C 33.18 J 16.70 Oxydat.-Stufe 3.0
Gef. C 33.3 J 16.5 Oxydat.-Stufe 2.98
```

4. Pentafluorphenyljod-bis-trifluoracetat (4): Eine Lösung von 5.9 g (20 mMol) Pentafluorjodbenzol in 10 ccm Trifluoressigsäureanhydrid wurde bei -30° mit 1.8 ccm (ca. 40 mMol) HNO_3 (d=1.5) versetzt, gerührt und auf Raumtemp. erwärmt. Stickstoffoxidentwicklung und Erwärmung der Lösung zeigten die Oxydation an. Bei längerem Rühren fiel ein gelbes Produkt aus. Durch Eindampfen zur Trockne i. Hochvak. bei 40° wurden 10.2 g (98%) eines farblosen Produktes erhalten, nach Sublimation bei $100^{\circ}/10^{-3}$ Torr farblose, an der Luft beständige Kristalle vom Schmp. $119-120^{\circ}$.

```
C<sub>10</sub>F<sub>11</sub>JO<sub>4</sub> (520.0) Ber. C 23.10 J 24.41 Oxydat.-Stufe 2.0
Gef. C 23.1 J 24.4 Oxydat.-Stufe 1.98
Mol.-Gew. 518.4 (kryoskop. in Dioxan)
```

5. Pentafluorphenyljod-bis-pentafluorbenzoat (5): 8.8 g (30 mMol) Pentafluorjodbenzol, 15 ccm Trifluoressigsäureanhydrid, 12.7 g (60 mMol) Pentafluorbenzoesäure und 2.6 ccm

(ca. 60 mMol) HNO_3 (d=1.5) wurden wie in 4. umgesetzt. Nach Vertreiben der flüchtigen Produkte und überschüss. Pentafluorbenzoesäure sowie Sublimation bei $100^\circ/10^{-3}$ Torr wurden 17.7 g (82%) blaßgelbes Rohprodukt isoliert. Aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. $156-157^\circ$.

6. Pentafluorphenyljod-bis-heptafluorbutyrat (6): Analog 4. aus 5.9 g (20 mMol) Pentafluorjodbenzol, 20 g Heptafluorbuttersäureanhydrid und 1.8 ccm (40 mMol) HNO_3 (d=1.5). Nach Sublimation des Rohproduktes 13.7 g (95%) farblose, kristalline Substanz vom Schmp. $48-50^{\circ}$.

7. Pentafluorjodosobenzol (7): 2.6 g (5 mMol) 4 bzw. 2.2 g (ca. 3 mMol) 6 wurden mit 30 ccm gesätt. NaHCO₃-Lösung 15 Stdn. gerührt. Der Rückstand wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über H_2SO_4 i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.4 g (90 %) bzw. 0.66 g (69 %) feinpulvriges, fahlgelbes Produkt, Zers.-P. 88-89°.

8. Pyridin-jod(I)-trifluoracetat (8): Zu einer Lösung von 6.6 g (30 mMol) Silbertrifluoracetat in 20 ccm Benzol und 6 ccm (ca. 75 mMol) Pyridin wurden unter Rühren 7.6 g (30 mMol) Jod gefügt. Das ausgeschiedene Silberjodid wurde abfiltriert und mit wenig Benzol ausgewaschen. Auf Zusatz von 70 ccm Petroläther zum Filtrat entstand nach kurzem Rühren ein gelber Niederschlag, der abfiltriert und mit pyridinhaltigem Petroläther ausgewaschen wurde. Ausb. 8.9 g (93%). Aus Benzol/Petroläther nach Trocknen i. Hochvak. farblose Kristalle vom Schmp. 92-93° (Zers.).

9. Pyridin-jod(I)-pentafluorbenzoat (9): Wie in 8. wurden umgesetzt: 3.2 g (10 mMol) Silberpentafluorbenzoat, 2.5 g (10 mMol) J_2 , 40 ccm Benzol und 3 ccm (ca. 40 mMol) Pyridin. Ausgefällt wurden mit 15 ccm Äther und 45 ccm Petroläther 2.3 g (55%) eines gelblichen Produktes vom Schmp. $131-132^{\circ}$ (Zers.).

C₁₂H₅F₅JNO₂ (417.1) Ber. C 34.56 H 1.21 J 30.43 Gef. C 34.8 H 1.3 J 30.2 [512/66]