

Martin Schmeisser, Kurt Dahmen und Peter Sartori

## Perfluoracyloxy-Verbindungen des positiven Jods

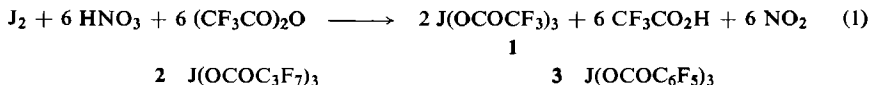
Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 2. Dezember 1966)

Durch Oxydation von  $J_2$  mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Perfluorcarbon-säureanhydriden 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  $NaHCO_3$ -Lösung zu  $C_6F_5JO$  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  $[J(NC_5H_5)]OCOCF_3$  (8), sowie aus  $J_2$  und  $C_6F_5CO_2Ag$   $[J(NC_5H_5)]OCOC_6F_5$  (9).

Über Perfluoracyloxy-Verbindungen des Jods ist bisher im Gegensatz zu den Acyloxy-Verbindungen nur wenig bekannt. Die Bildung von JI-Perfluoracyloxy-Verbindungen  $JOCOR_f$  ( $R_f$  = perfluorierter organischer Rest, z. B.  $CF_3$ ,  $C_3F_7$ ) wird beim Abbau von Silbersalzen von Perfluorcarbonsäuren mit elementarem Jod bei höherer Temperatur angenommen. So bildet sich z. B.  $CF_3J$  in ausgezeichneten Ausbeuten bei der Einwirkung von  $J_2$  auf  $AgOCOCF_3$ <sup>1–4</sup>) 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.<sup>5)</sup> 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*<sup>6)</sup> in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid gemäß (1) in quantitativer Ausbeute, bezogen auf Jod, als gelbe, hydrolyseempfindliche, sublimierbare Substanz.



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. Fatk und M. Leff, J. Amer. chem. Soc. 80, 4279 (1958).

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

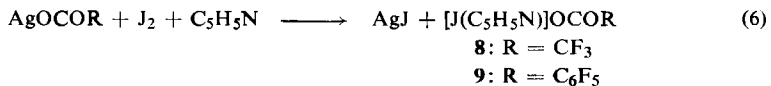


## Charakteristische IR-Schwingungsfrequenzen der Jodperfluoracyloxy-Verbindungen

Substanz	Absorptionsmax. [cm <sup>-1</sup> ]		Zuordnung
J(OCOFC <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (1)	1710	1745 1655	ν <sub>C=O</sub>
J(OCOC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> (2)	1700		ν <sub>C=O</sub>
J(OCOC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (3)	1750 1660 1500 1005		ν <sub>C=O</sub> fluoriert. aromat. Ring
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> J(OCOFC <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (4)	1710 1640 1510 1495 1005 975	1740 1670	ν <sub>C=O</sub> fluoriert. aromat. Ring
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> J(OCOC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> (6)	1730 1650	1750 1705	ν <sub>C=O</sub> fluoriert. aromat. Ring
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> J(OCOC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (5)	1720 1645 1505 1110 990		ν <sub>C=O</sub> fluoriert. aromat. Ring
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> JO (7)	1635 1515 1495 1090 1000 975 800 740		fluoriert. aromat. Ring C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> -J a) ν <sub>as</sub> J=O

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 J<sub>2</sub> und CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Ag 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.



Die charakteristische Bande ν<sub>C=O</sub> von **8** liegt bei 1670/cm, von **9** bei 1625/cm. Im Pyridiniumsalz der Trifluoressigsäure liegt sie bei 1662/cm<sup>11)</sup>.

Die thermische Stabilität der Verbindungen **1**–**4** ist bemerkenswert groß. Bei stärkerem Erhitzen zerfallen sie in uncharakteristischer Weise in kleine, stabile Moleküle (COF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>J, Perfluoralkane, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>J, etc.).

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

## Beschreibung der Versuche

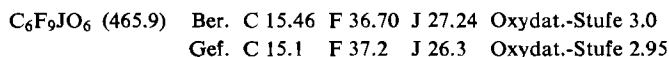
Die IR-Spektren wurden entweder als Suspension in Nujol, KEL F-Öl oder Tetrachlorkohlenstoff oder als KBr-Preßling im Perkin-Elmer 521-Gitterspektrophotometer bzw. im Leitz-Prismenspektrographen aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

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

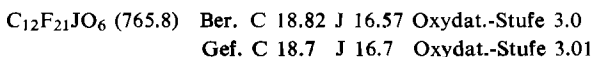
*Trifluoressigsäureanhydrid* und *Heptafluorbuttersäureanhydrid* wurden aus der entsprechenden Säure durch Entwässern mit einem Überschuß an  $P_4O_{10}$  erhalten.

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

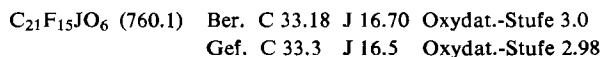
1. *Jod-tris-trifluoacetat* (1): Zu einer Aufschlämmung von 5.1 g (20 mMol) fein pulverisiertem Jod in 20 ccm *Trifluoressigsäureanhydrid* wurden bei  $-30^\circ$  5.4 ccm (ca. 120 mMol) rauchende *Salpetersäure* ( $d = 1.5$ ) gefügt. Unter Rühren wurde auf Raumtemp. erwärmt. Hierbei trat Oxydation des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



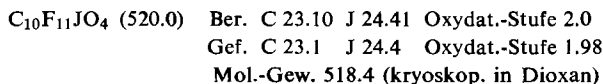
2. *Jod-tris-heptafluorbutyrat* (2): 1.27 g (5 mMol) Jod in 20 g *Heptafluorbuttersäureanhydrid* wurden mit 1.35 ccm (30 mMol)  $HNO_3$  ( $d = 1.5$ ), wie in 1. beschrieben, oxydiert. Alle flüchtigen Produkte wurden anschließend i. Hochvak. bei  $70^\circ$  abdestilliert. Nach Sublimation bei  $100^\circ$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



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  $40^\circ$  abdestilliert und die überschüss. *Pentafluorbenzoesäure* durch mehrstdg. Sublimation bei  $100^\circ/10^{-3}$  Torr entfernt. Zurück blieben 19 g (83%) blaßgelbes, hydrolyseempfindliches Produkt vom Schmp.  $135-136^\circ$ .



4. *Pentafluorphenyljod-bis-trifluoacetat* (4): Eine Lösung von 5.9 g (20 mMol) *Pentafluorjodbenzol* in 10 ccm *Trifluoressigsäureanhydrid* wurde bei  $-30^\circ$  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  $40^\circ$  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.  $119-120^\circ$ .



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.  $156-157^\circ$ .

$C_{20}F_{15}JO_4$  (716.1) Ber. C 33.54 J 17.72 Oxydat.-Stufe 2.0  
Gef. C 33.6 J 17.8 Oxydat.-Stufe 2.0

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.  $48-50^\circ$ .

$C_{14}F_{19}JO_4$  (720.0) Ber. C 23.34 J 17.63 Oxydat.-Stufe 2.0  
Gef. C 23.2 J 17.5 Oxydat.-Stufe 2.06

7. *Pentafluorjodosobenzol* (7): 2.6 g (5 mMol) 4 bzw. 2.2 g (ca. 3 mMol) 6 wurden mit 30 ccm gesätt.  $NaHCO_3$ -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.  $88-89^\circ$ .

$C_6F_5JO$  (310.0) Ber. C 23.25 F 30.65 J 40.94 Oxydat.-Stufe 2.0  
Gef. C 22.9 F 30.3 J 40.2 Oxydat.-Stufe 2.0  
Mol.-Gew. 617 (osmometr. in Aceton und Chloroform)

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.  $92-93^\circ$  (Zers.).

$C_7H_5F_3JNO_2$  (319.0) Ber. C 26.36 H 1.58 J 39.79 Oxydat.-Stufe 1.0  
Gef. C 26.8 H 1.7 J 40.1 Oxydat.-Stufe 0.98

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.).

$C_{12}H_5F_5JNO_2$  (417.1) Ber. C 34.56 H 1.21 J 30.43 Gef. C 34.8 H 1.3 J 30.2

[512/66]