Chem. Ber. 103, 307-311 (1970)

Martin Schmeißer\*), Kurt Dahmen und Peter Sartori

# Perfluorierte Verbindungen mit positivem Jod

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

(Eingegangen am 18. Juli 1969)

Trifluorperessigsäure (1) vermag elementares Jod je nach den Mengenverhältnissen zur Oxydationsstufe +3 und +5 zu oxydieren. Es entsteht hierbei entweder  $J(OCOCF_3)_3$  (2) oder  $JO_2OCOCF_3$  (3); letzteres kann in Trifluoressigsäureanhydrid mit  $J_2$  zu 2 reduziert werden. 2 ist auch aus  $JCl_3$  und  $CF_3CO_2Ag$  erhältlich.  $C_6F_5J$  wird von 1 nur zu  $C_6F_5J(OCOCF_3)_2$  (4) und von  $F_2$  zu  $C_6F_5JF_2$  oxydiert.  $C_6F_5J$  reagiert mit  $N_2O_5$  zu  $C_6F_5J(NO_3)_2$ . Aus  $C_6H_5JCl_2$  und  $C_6F_5L$ i entstand  $[C_6H_5JC_6F_5]Cl$ , das mit  $CF_3CO_2H$  in  $[C_6H_5JC_6F_5]OCOCF_3$  übergeführt wurde.

### Perfluoro Compounds Containing Positive Iodine

Trifluoroperacetic acid (1) oxidizes elemental iodine to the oxidation state +3 and +5, depending on the molar rations. Thus  $J(OCOCF_3)_3$  (2) or  $JO_2OCOCF_3$  (3) is formed. 3 is reduced to 2 by iodine in trifluoro acetic anhydride solution. 2 is also formed from  $JCl_3$  and  $CF_3CO_2Ag$ .  $C_6F_5J$  is oxidized by 1 exclusively to give  $C_6F_5J(OCOCF_3)_2$  (4), by  $F_2$  to give  $C_6F_5JF_2$ .  $C_6F_5JO$  reacts with  $N_2O_5$  forming  $C_6F_5J(NO_3)_2$ . From  $C_6H_5JCl_2$  and  $C_6F_5Li_2$   $[C_6H_5JC_6F_5]Cl$  was formed which reacted with  $CF_3CO_2H$  to give  $[C_6H_5JC_6F_5]OCOCF_3$ .

Rauchende Salpetersäure vermag Jod in Gegenwart von Perfluorcarbonsäureanhydriden bis zur Oxydationsstufe +3 zu oxydieren<sup>1)</sup>, wobei die ziemlich stabilen Jod-tris-perfluorcarboxylate  $J(OCOR_f)_3$  ( $R_f = CF_3$ ,  $C_3F_7$ ,  $C_6F_5$ ) entstehen.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen fanden wir, daß eine Oxydation des Jods über die Oxydationsstufe +3 hinaus auch mit großem Überschuß an rauchender Salpetersäure nicht möglich war.

Dagegen reagierte Trifluorperessigsäure  $CF_3CO_3H$  (1) je nach Mengenverhältnis zu Derivaten des Jods in den Oxydationsstufen +3 und +5.

So ergab 1 mit J<sub>2</sub> im Molverhältnis 3:1 in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid bei -15° in CFCl<sub>3</sub> nach (1) das bereits beschriebene<sup>1)</sup> J(OCOCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (2). Bei Anwendung von 5 Mol 1 pro Mol J<sub>2</sub> bildete sich nach (2)

$$3 \text{ CF}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{J}_2 + 3 \text{ (CF}_3\text{CO)}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ J(OCOCF}_3)_3 + 3 \text{ CF}_3\text{CO}_2\text{H}$$
 (1)

$$5 \text{ CF}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{J}_2 + (\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ JO}_2\text{OCOCF}_3 + 5 \text{ CF}_3\text{CO}_2\text{H}$$
 (2)

<sup>\*)</sup> Neue Anschrift: Abteilung für Chemie der Universität Dortmund.

<sup>1)</sup> M. Schmeisser, K. Dahmen und P. Sartori, Chem. Ber. 100, 1633 (1967).

das farblose, bis 165 ohne Schmelzen beständige Jodyltrifluoracetat JO<sub>2</sub>OCOCF<sub>3</sub> (3). Durch dessen Reduktion mit Jod in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid konnte ebenfalls 2 gewonnen werden (3).

Reaktion (1) verlicf deutlich in zwei Stufen: Nach Zugabe von 3/5 der Jodlösung hörte deren rasche Entfärbung beim Eintropfen auf, und es schied sich ein farbloses Reaktionsprodukt ab. Nach Zugabe der restlichen Jodmenge bildete sich zunächst eine braunviolette Suspension, die nach 24 Stunden bei Raumtemperatur eine klare gelbe Lösung ergab, aus der in der in l. c. 1) beschriebenen Weise 2 mit 80% Ausbeute isoliert werden konnte.

Offensichtlich ist (1) eine Kombination von (2) und (3) (genauer: (2) und (3) ergeben  $\frac{5}{3}$  (1)).

Eine weitere Möglichkeit, **2** darzustellen, bot die Umsetzung von JCl<sub>3</sub> mit  $AgOCOCF_3$  bei  $-60^\circ$  in Trifluoressigsäureanhydrid als Suspensionsmittel; Ausb. etwa 90%.

Die nach den drei verschiedenen Methoden dargestellten Proben von 2 waren untereinander und mit dem in J. c. 1) beschriebenen Produkt identisch.

Im Gegensatz zur Oxydation von  $J_2$  vermochte 1 auch im Überschuß das Jod im Pentafluorjodbenzol nur zur Oxydationsstufe +3 zu oxydieren:

$$C_6F_5J + CF_3CO_3H + (CF_3CO)_2O \longrightarrow C_6F_5J(OCOCF_3)_2 + CF_3CO_2H$$
 (4)

**4** war identisch mit dem bereits beschriebenen <sup>1)</sup> und durch Oxydation von  $C_6F_5J$  in  $(CF_3CO)_2O$  mit rauchender Salpetersäure dargestellten Produkt.

Die Resistenz des Jods im  $C_6F_5J$  gegen Oxydation scheint auf einer Einbeziehung der freien p-Elektronen des Jods in das durch die Perfluorierung stark beanspruchte  $\pi$ -Elektronensystem des aromatischen Kerns zu beruhen. So gelingt es nicht, durch Einwirkung von  $Cl_2$  auf  $C_6F_5J$  ein  $C_6F_5JCl_2$  darzustellen. Auch Ozon bewirkt bis Raumtemperatur praktisch keine Reaktion.

Umgekehrt ermöglicht die stabile C -J-Bindung die Oxydation des Jods durch elementares Fluor: Eine verdünnte Lösung von  $C_6F_5J$  in CFCl<sub>3</sub> reagierte bei  $-78^{\circ}$  mit durch Stickstoff verdünntem Fluor quantitativ unter Bildung von  $C_6F_5JF_2$ , das bis etwa  $-5^{\circ}$  beständig ist. Mit Wasser hydrolysiert es zu Pentafluorjodosobenzol  $C_6F_5JO^{1}$ ).

Mit  $N_2O_5$  in Trichlorfluormethan-Suspension reagierte  $C_6F_5JO$  zwischen -50 und  $-78^\circ$  im Verlauf einiger Stunden unter Bildung einer bis  $-18^\circ$  beständigen Substanz, der nach Zersetzungsverhalten, Hydrolyse und Stickstoffgehalt die Konstitution eines Pentafluorphenyljoddinitrats  $C_6F_5J(NO_3)_2$  zuzuschreiben ist.

Versuche, Tris-pentafluorphenyl-jod darzustellen, etwa durch Umsetzung von JCl<sub>3</sub> mit C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Li, scheiterten. Als definierte Umsetzungsprodukte konnten lediglich

 $C_6F_5J$  und  $C_6F_5Cl$  neben harzartigen Zersetzungsprodukten isoliert werden. Im Gegensatz dazu ist das von *Wittig* und Mitarbb.  $^{2,3)}$  dargestellte  $J(C_6H_5)_3$  bis etwa Raumtemperatur stabil.

Es gelang jedoch, das Phenyl-pentafluorphenyl-jodoniumchlorid [ $C_6H_5JC_6F_5$ ]Cl durch Umsetzung von Phenyljoddichlorid mit Pentafluorphenyllithium bei  $-78^\circ$  als farblose, bis  $174^\circ$  stabile Verbindung zu isolieren.

 $[C_6H_5JC_6F_5]Cl$  wurde durch Reaktion mit  $CF_3CO_2H$  in Trifluoressigsäureanhydrid in  $[C_6H_5JC_6F_5]OCOCF_3$  (Phenyl-pentafluorphenyl-jodoniumtrifluoracetat) übergeführt, das sich bei 156° zersetzte.

## Bindungsverhältnisse

Die vorstehend aufgeführten und in der ersten Mitteilung 1) beschriebenen Perfluoracyloxyderivate des dreiwertigen Jods zeigen im IR-Spektrum die für kovalente Bindungsverhältnisse des Perfluoracyloxyrestes typische Lage der C=O-Valenzschwingung bei 1710-1750/cm und weisen sich damit und auf Grund ihrer relativ hohen Flüchtigkeit als weitgehend homöopolar aufgebaute Verbindungen aus, die alle mehr oder weniger hydrolyseempfindlich sind.

Auch 3 zeigt die für den kovalent gebundenen Trifluoracetatrest typische  $\nu$ C=O-Schwingung als scharfe Bande bei 1725/cm.

Umso überraschender ist, daß die Verbindung innerhalb ihres Stabilitätsbereichs nicht flüchtig und sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich ist. Es ist zu vermuten, daß 3 – über Sauerstoff verknüpft – polymer vorliegt, ähnlich wie das von  $Muir^{4)}$  zuerst beschriebene und von Lehmann und  $Hessel-barth^{5)}$  sowie von Gillespie und  $Senior^{6)}$  weiter untersuchte Jodyldisulfat  $(JO_2)_2S_2O_7$ , dessen Struktur allerdings in Einzelheiten ebenfalls noch nicht geklärt ist.

Dagegen ist  $[C_6H_5JC_6F_5]OCOCF_3$  aufgrund von  $\nu C=0$  bei 1653/cm mit ionogen gebundenem Trifluoracetatrest zu formulieren und folgerichtig gegen Wasser stabil und aus wäßriger Lösung umkristallisierbar.

Der Stiftung Volkswagenwerk, dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

Meßgeräte und Ausgangsprodukte sind bereits beschrieben 1).

Trifluorperessigsäure (1) wurde unmittelbar im Reaktionsgefäß dargestellt und weiter umgesetzt. Hierzu wurde  $90-93\,\mathrm{proz}$ .  $H_2O_2$ -Lösung 7) bei  $-15^\circ$  in CCl<sub>3</sub>F vorgelegt und langsam überschüss. Trifluoressigsäureanhydrid zugetropft. Es bildete sich eine klare farblose Lösung.

<sup>2)</sup> G. Wittig und M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. 562, 187 (1949).

<sup>3)</sup> G. Wittig und K. Clauss, Liebigs Ann. Chem. 578, 141 (1952).

<sup>4)</sup> M. P. P. Muir, J. chem. Soc. [London] 95, 656 (1909).

<sup>5)</sup> H. A. Lehmann und H. Hesselbarth, Z. anorg. allg. Chem. 299, 51 (1959).

<sup>6)</sup> J. R. Gillespie und J. B. Senior, Inorg. Chem. 3, 440 (1964).

<sup>7)</sup> M. Schmeißer in G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 1, S. 139, Stuttgart 1960.

### 1. Jod-tris-trifluoracetat (2)

- a) 1 aus 0.78 ccm 92.5 proz.  $H_2O_2$ -Lösung (d 1.41, entspr. 1.02 g = 30 mMol  $H_2O_2$ ) in 20 ccm  $CCl_3F$  und 20 ccm  $(CF_3CO)_2O$  wurde bei  $-15^\circ$  unter kräftigem Rühren zunächst langsam mit einer Lösung von 1.54 g  $J_2$  in 325 ccm  $CCl_3F$  und anschließend mit weiteren 1.00 g feingepulvertem  $J_2$  (insgesamt 2.54 g = 10 mMol  $J_2$ ) versetzt. Die zunächst rasche Entfärbung der zugetropften Jod-Lösung verlangsamte sich immer mehr. Nach Zugabe des festen Jods wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmt. Nach 24 Stdn. war eine klare gelbe Lösung entstanden. Diese wurde zunächst bei  $30-35^\circ$  unter Normaldruck, dann i. Ölpumpenvak. bei Raumtemp. eingedampft und der Rückstand bei  $80^\circ/10^{-3}$  Torr sublimiert. Es resultierten 7.5 g (80%) gelbe hydrolyseempfindliche Nadeln vom Zers.-P.  $120^\circ$  (Lit.  $^{11}$ ): Zers.-P.  $120^\circ$ ).
- b) 13.3 g (60 mMol)  $CF_3CO_2Ag$ , suspendiert in 40 ccm Trifluoressigsäureanhydrid bei  $-60^\circ$ , wurden rasch mit 4.7 g (20 mMol)  $JCl_3$  versetzt. Dann wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt und noch 15 Stdn. gerührt. Nach Abdestillieren des Suspensionsmittels wurden aus dem Rückstand durch Sublimation bei  $90^\circ/10^{-3}$  Torr 8.45 g (90.5%) lange gelbe Nadeln vom Zers.-P. 120° erhalten.
- 2. Jodyltrifluoracetat (3): In eine wie beschrieben hergestellte Lösung von 1 aus 20 ccm  $CCl_3F$ , 15 ccm Trifluoressigsäureanhydrid und 1.34 ccm 91 proz.  $H_2O_2$ -Lösung (d 1.40, entspr. 50 mMol  $H_2O_2$ ) wurden bei  $-15^\circ$  zunächst 1.54 g  $J_2$  in 325 ccm  $CCl_3F$  getropft und dann noch 1.0 g feingepulvertes  $J_2$  (insgesamt 10 mMol) zugesetzt. Nach 6stdg. Rühren bei  $-15^\circ$  und anschließend weiteren 12 Stdn. bei Raumtemp. war ein farbloser Niederschlag entstanden und die Lösung klar und farblos. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen i. Vak. wurden 5.1 g (94%) farbloses, feinpulvriges  $JO_2OCOCF_3$  vom Zers.-P. 165° isoliert.

```
C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>JO<sub>4</sub> (271.9) Ber. J 46.67 Neutr.-Äquivv. 2.0 Oxydat.-Stufe 5.0 Gef. J 46.8 Neutr.-Äquivv. 2.0 Oxydat.-Stufe 4.97
```

Reduktion von 3: 2.72 g (10 mMol) 3 wurden in einem Gemisch von 200 ccm CCl<sub>3</sub>F,  $10 \text{ ccm } Trifluoressigs\"{a}ureanhydrid}$  und 0.5 ccm Trifluoressigs\"{a}ure aufgeschlämmt und nach Zugabe von 0.85 g (0.33 mMol)  $J_2$  ca. 60 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die hellgelbe Lösung wurde wie beschrieben aufgearbeitet und ergab 6.6 g (85%) 2.

- 3. Pentafluorphenyljod-bis-trifluoracetat  $C_6F_5J(OCOCF_3)_2$  (4): 8.82 g (30 mMol)  $C_6F_5J$  in 20 ccm CCl<sub>3</sub>F wurden bei  $-15^\circ$  in die aus 1.6 ccm 91 proz.  $H_2O_2$ -Lösung (d 1.40, entspr. 60 mMol), 20 ccm Trifluoressigsäureanhydrid und 20 ccm CCl<sub>3</sub>F gebildete Trifluorperessigsäure-Lösung getropft und innerhalb einer Stde. auf Raumtemp. erwärmt. Nach Abdestillieren von CCl<sub>3</sub>F bei ca. 30° wurde der getrocknete Rückstand bei  $100^\circ/10^{-3}$  Torr sublimiert. Es resultierten 15.35 g (98.5%) farblose Kristalle, Schmp.  $118-119^\circ$  (Lit.1):  $119-120^\circ$ ).
- 4. Pentafluorphenyljoddifluorid  $C_6F_5JF_2$ : In einer Quarzfalle wurde in eine auf  $-78^\circ$  gekühlte Lösung von 5.9 g (20 mMol)  $C_6F_5J$  in 50 ccm CCl<sub>3</sub>F auf  $-78^\circ$  vorgekühltes Stickstoff/Fluor-Gemisch 5:1-10:1 (ca. 1-2 l  $F_2/Stde.$ ) eingeleitet. Nach Ausfallen eines farblosen Niederschlags wurde die Fluoreinleitung noch ca. 2 Stdn. fortgesetzt, dann die Reaktionsmischung mehrere Stdn. mit  $N_2$  gespült und das Lösungsmittel bei  $-78^\circ$  i. Hochvak, abdestilliert. Das bei  $-40^\circ$  i. Hochvak, getrocknete Produkt wurde in Trockeneis aufbewahrt: 6.5 g (prakt. 100%) farbloses Produkt, das durch Wasser zu Pentafluorphenyljodosobenzol  $C_6F_5JO^{1}$ ) hydrolysiert wurde und sich ab  $-5^\circ$  zersetzte, so daß Absolutanalysen sehr schwer zu erhalten waren.

```
C<sub>6</sub>F<sub>7</sub>J (332.0) Ber. C 21.70 J 38.20 Hydrolysierbares F 11.40 Gef. C 20.0 J 32.2 Hydrolysierbares F 11.4 Oxydat.-Äquivv. 2.0; J:C 1:6 J:Ges.-F 1:7 Oxydat.-Äquivv. 2.1; J:C 1:5.8 J:Ges.-F 1:6.8
```

5. Pentafluorphenyljoddinitrat  $C_6F_5J(NO_3)_2$ : Als bestes Verfahren erwies es sich, 3.1 g (10 mMol)  $C_6F_5JO$  in 20 ccm CCl<sub>3</sub>F zu suspendieren und mit 1.8 g (16.7 mMol)  $N_2O_5$  ca. 6 Stdn. zwischen -78 und  $-50^\circ$  zu rühren. Das farblose feste Produkt wurde anschließend feuchtigkeitsfrei bei tiefer Temperatur abfiltriert, mit vorgekühltem CCl<sub>3</sub>F gewaschen und bei  $-50^\circ$  i. Vak. getrocknet. Es resultierten 4.0 g (96%) eines farblosen, lockeren Pulvers, das sich bei  $-18^\circ$  verfärbte und ab  $0^\circ$  Stickstoffoxide freisetzte. Mit Wasser trat sofortige Hydrolyse unter Bildung von Pentafluorjodosobenzol und Salpctersäure ein. Eine analytische Charakterisierung war nur annähernd anhand des Stickstoffgehaltes möglich.

6. Phenyl-pentafluorphenyl-jodoniumchlorid  $C_6H_5C_6F_5JCl$ : 1.28 g (20 mMol) n-Butyllithium wurden in 100 ccm absol. Äther unter Argon auf  $-78^\circ$  gekühlt und mit 5 g (20 mMol)  $C_6F_5Br$  in 25 ccm Äther versetzt. Dann wurden 5.5 g (20 mMol) Phenyljoddichlorid zugegeben und nach 1 Stde. bei  $-78^\circ$  langsam auf Raumtemp. erwärmt. Der dabei gebildete farblose Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. vom restlichen Äther befreit. Dann wurde mit 40 ccm Wasser das gebildete LiCl (0.75 g, 91.5%) extrahiert und der i. Vak. getrocknete Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 1.9 g (23%) farblose Nadeln, Zers.-P. 174°.

7. Phenyl-pentafluorphenyl-jodoniumtrifluoracetat  $C_6H_5C_6F_5JOCOCF_3$ : 1.7 g (4 mMol)  $C_6H_5C_6F_5JCl$  wurden in einigen ccm eincs Gcmisches von Trifluoressigsäure und Trifluoressigsäureanhydrid 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde der Rückstand der i. Vak. zur Trockne eingedampften Lösung aus Wasser umkristallisiert und ergab 1.6 g (80%) farblose glänzende Nadeln, Schmp. 156° (Zers.).

C<sub>14</sub>H<sub>5</sub>F<sub>8</sub>JO<sub>2</sub> (484.0) Ber. C 34.76 H 1.03 J 26.20 Gef. C 34.1 H 1.2 J 26.4 [270/69]