

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 $J(\text{OCOCF}_3)_3$ (**2**) oder $\text{JO}_2\text{OCOCF}_3$ (**3**); letzteres kann in Trifluoressigsäureanhydrid mit J_2 zu **2** reduziert werden. **2** ist auch aus JCl_3 und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ erhältlich. $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}$ wird von **1** nur zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}(\text{OCOCF}_3)_2$ (**4**) und von F_2 zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{JF}_2$ oxydiert. $\text{C}_6\text{F}_5\text{JO}$ reagiert mit N_2O_5 zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}(\text{NO}_3)_2$. Aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}_2$ und $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ entstand $[\text{C}_6\text{H}_5\text{JC}_6\text{F}_5]\text{Cl}$, das mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ in $[\text{C}_6\text{H}_5\text{JC}_6\text{F}_5]\text{OCOCF}_3$ übergeführt wurde.

Perfluoro Compounds Containing Positive Iodine

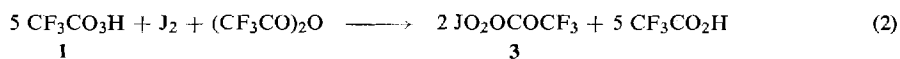
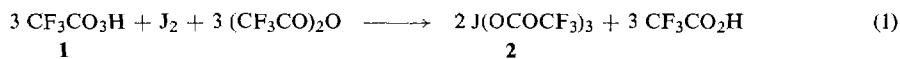
Trifluoroperacetic acid (**1**) oxidizes elemental iodine to the oxidation state +3 and +5, depending on the molar ratios. Thus $J(\text{OCOCF}_3)_3$ (**2**) or $\text{JO}_2\text{OCOCF}_3$ (**3**) is formed. **3** is reduced to **2** by iodine in trifluoro acetic anhydride solution. **2** is also formed from JCl_3 and $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$. $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}$ is oxidized by **1** exclusively to give $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}(\text{OCOCF}_3)_2$ (**4**), by F_2 to give $\text{C}_6\text{F}_5\text{JF}_2$. $\text{C}_6\text{F}_5\text{JO}$ reacts with N_2O_5 forming $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}(\text{NO}_3)_2$. From $\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}_2$ and $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{JC}_6\text{F}_5]\text{Cl}$ was formed which reacted with $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ to give $[\text{C}_6\text{H}_5\text{JC}_6\text{F}_5]\text{OCOCF}_3$.

Rauchende Salpetersäure vermag Jod in Gegenwart von Perfluorcarbonsäureanhydriden bis zur Oxydationsstufe +3 zu oxydieren¹⁾, wobei die ziemlich stabilen Jod-tris-perfluorcarboxylate $\text{J}(\text{OCOR}_f)_3$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_3\text{F}_7, \text{C}_6\text{F}_5$) 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 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (**1**) je nach Mengenverhältnis zu Derivaten des Jods in den Oxydationsstufen +3 und +5.

So ergab **1** mit J_2 im Molverhältnis 3:1 in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid bei -15° in CFCl_3 nach (1) das bereits beschriebene¹⁾ $\text{J}(\text{OCOCF}_3)_3$ (**2**). Bei Anwendung von 5 Mol **1** pro Mol J_2 bildete sich nach (2)



*) Neue Anschrift: Abteilung für Chemie der Universität Dortmund.

¹⁾ M. Schmeißer, K. Dahmen und P. Sartori, Chem. Ber. 100, 1633 (1967).

das farblose, bis 165 ohne Schmelzen beständige Jodyltrifluoracetat $\text{JO}_2\text{OCOCF}_3$ (3). Durch dessen Reduktion mit Jod in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid konnte ebenfalls **2** gewonnen werden (3).



Reaktion (1) verlief 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_3 mit AgOCOCF_3 bei -60° in Trifluoressigsäureanhydrid als Suspensionsmittel; Ausb. etwa 90%.

Die nach den drei verschiedenen Methoden dargestellten Proben von **2** waren untereinander und mit dem in l. 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:



4 war identisch mit dem bereits beschriebenen¹⁾ und durch Oxydation von $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}$ in $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ mit rauchender Salpetersäure dargestellten Produkt.

Die Resistenz des Jods im $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}$ gegen Oxydation scheint auf einer Einbeziehung der freien p-Elektronen des Jods in das durch die Perfluorierung stark beanspruchte π -Elektronensystem des aromatischen Kerns zu beruhen. So gelingt es nicht, durch Einwirkung von Cl_2 auf $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}$ ein $\text{C}_6\text{F}_5\text{JCl}_2$ 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 $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}$ in CFCl_3 reagierte bei -78° mit durch Stickstoff verdünntem Fluor quantitativ unter Bildung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{JF}_2$, das bis etwa -5° beständig ist. Mit Wasser hydrolysiert es zu Pentafluorjodosobenzol $\text{C}_6\text{F}_5\text{JO}$ ¹⁾.

Mit N_2O_5 in Trichlorfluormethan-Suspension reagierte $\text{C}_6\text{F}_5\text{JO}$ zwischen -50 und -78° im Verlauf einiger Stunden unter Bildung einer bis -18° beständigen Substanz, der nach Zersetzungsverhalten, Hydrolyse und Stickstoffgehalt die Konstitution eines Pentafluorphenyljodnitrats $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}(\text{NO}_3)_2$ zuzuschreiben ist.

Versuche, Tris-pentafluorphenyl-jod darzustellen, etwa durch Umsetzung von JCl_3 mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$, scheiterten. Als definierte Umsetzungsprodukte konnten lediglich

1. Jod-tris-trifluoracetat (2)

a) **1** aus 0.78 ccm 92.5proz. 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° 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° (Lit.¹⁾: Zers.-P. 120°).

b) 13.3 g (60 mMol) CF_3CO_2Ag , suspendiert in 40 ccm Trifluoressigsäureanhydrid bei -60° , 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 91proz. H_2O_2 -Lösung (d 1.40, entspr. 50 mMol H_2O_2) wurden bei -15° 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° 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.

$C_2F_3JO_4$ (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_3F , 10 ccm Trifluoressigsäureanhydrid und 0.5 ccm Trifluoressigsäure 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_3F wurden bei -15° in die aus 1.6 ccm 91proz. H_2O_2 -Lösung (d 1.40, entspr. 60 mMol), 20 ccm Trifluoressigsäureanhydrid und 20 ccm CCl_3F gebildete Trifluorperessigsäure-Lösung getropft und innerhalb einer Stde. auf Raumtemp. erwärmt. Nach Abdestillieren von CCl_3F 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° gekühlte Lösung von 5.9 g (20 mMol) C_6F_5J in 50 ccm CCl_3F auf -78° 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° i. Hochvak. abdestilliert. Das bei -40° 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° zersetzte, so daß Absolutanalysen sehr schwer zu erhalten waren.

C_6F_7J (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. *Pentafluorphenyljodinitrat* $C_6F_5J(NO_3)_2$: Als bestes Verfahren erwies es sich, 3,1 g (10 mMol) C_6F_5JO in 20 ccm CCl_3F zu suspendieren und mit 1,8 g (16,7 mMol) N_2O_5 ca. 6 Stdn. zwischen -78 und -50° zu rühren. Das farblose feste Produkt wurde anschließend feuchtigkeitsfrei bei tiefer Temperatur abfiltriert, mit vorgekühltem CCl_3F gewaschen und bei -50° i. Vak. getrocknet. Es resultierten 4,0 g (96%) eines farblosen, lockeren Pulvers, das sich bei -18° verfärbte und ab 0° Stickstoffoxide freisetzte. Mit Wasser trat sofortige Hydrolyse unter Bildung von Pentafluorjodosobenzol und Salpetersäure ein. Eine analytische Charakterisierung war nur annähernd anhand des Stickstoffgehaltes möglich.

$C_6F_5JN_2O_6$ (418.0) Ber. N 6.70 Gef. N 6.6

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° gekühlt und mit 5 g (20 mMol) C_6F_5Br in 25 ccm Äther versetzt. Dann wurden 5,5 g (20 mMol) *Phenyljodidchlorid* zugegeben und nach 1 Stde. bei -78° 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° .

$C_{12}H_5ClF_5J$ (406.5) Ber. C 35.45 H 1.23 Cl 8.83 F 23.29 J 31.20
Gef. C 35.4 H 1.4 Cl 9.1 F 22.8 J 31.3

7. *Phenyl-pentafluorphenyl-jodoniumtrifluoracetat* $C_6H_5C_6F_5JOCOCF_3$: 1,7 g (4 mMol) $C_6H_5C_6F_5JCl$ wurden in einigen ccm eines Gemisches 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.).

$C_{14}H_5F_8JO_2$ (484.0) Ber. C 34.76 H 1.03 J 26.20 Gef. C 34.1 H 1.2 J 26.4

[270/69]