

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

110. Jahrg. Nr. 8

S. 2665–2960

Über die Organoiod(III)-dinitrate $C_6F_5I(NO_3)_2$ und $C_6H_5I(NO_3)_2$

*Martin Schmeißer, Eleftheria Lehmann und Dieter Naumann**

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Universität Dortmund,
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

Eingegangen am 27. Oktober 1976

Darstellung, Eigenschaften und thermische Zersetzung der Phenylod(III)-dinitrate $C_6F_5I(NO_3)_2$ und $C_6H_5I(NO_3)_2$ werden beschrieben und diskutiert.

On the Organoiodine(III) Dinitrates $C_6F_5I(NO_3)_2$ and $C_6H_5I(NO_3)_2$

Preparation, properties, and thermal decomposition of the phenyliodine(III) dinitrates $C_6F_5I(NO_3)_2$ and $C_6H_5I(NO_3)_2$ are described and discussed.

Die Fortsetzung unserer Arbeiten über Halogennitrate^{1,2)} führte zu einer neuen Darstellungsmethode von Phenylod(III)-dinitraten durch Umsetzung der Phenylodide mit Chlornitrat. Die erste Phenylodnitrat-Verbindung wurde bereits 1892 von *Willgerodt*³⁾ aus Phenyloddiacetat und Salpetersäure erhalten und von ihm irrtümlicherweise als $C_6H_5I(NO_3)_2$ (**6**) beschrieben. Durch neuere Untersuchungen von *Dasent* und *Waddington*⁴⁾ wurde diese Verbindung als $[C_6H_5I(NO_3)]_2O$ (**8**) identifiziert. Weiterhin bekannt – jedoch nicht näher charakterisiert – ist $C_6F_5I(NO_3)_2$ (**5**), das bei der Reaktion von Pentafluoriodosylbenzol mit Distickstoffpentoxid in CCl_3F zwischen -78 und $-50^\circ C$ entsteht⁵⁾.

Darstellung und Eigenschaften

Die reinen Verbindungen $C_6F_5I(NO_3)_2$ (**5**) und $C_6H_5I(NO_3)_2$ (**6**) werden durch Umsetzung der Phenylodide C_6F_5I (**1**) bzw. C_6H_5I (**2**) mit überschüssigem Chlornitrat (**3**)

¹⁾ *M. Schmeißer* und *K. Brändle*, *Angew. Chem.* **73**, 388 (1961).

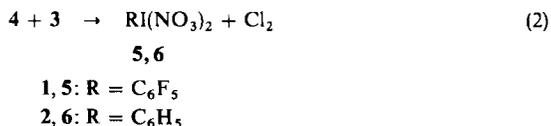
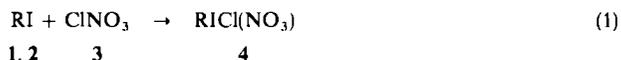
²⁾ *D. Naumann*, *H. H. Heinsen* und *E. Lehmann*, *J. Fluorine Chem.* **8**, 243 (1976).

³⁾ *C. Willgerodt*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **25**, 3494 (1892).

⁴⁾ *W. E. Dasent* und *T. C. Waddington*, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3350.

⁵⁾ *M. Schmeißer*, *K. Dahmen* und *P. Sartori*, *Chem. Ber.* **103**, 307 (1970).

in CCl_3F zwischen -78 und -20°C als farblose, kristalline Festkörper gewonnen. Die Einführung der Nitratgruppe erfolgt, ähnlich wie bei CF_3I ²⁾, stufenweise.



Reaktion (2) ist konzentrationsabhängig. Deshalb führen molare Umsätze stets zu Gemischen aus $\text{RI}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{RI}(\text{NO}_3)$. Erst durch Zugabe von **3** in großem Überschuß werden die reinen Dinitrate quantitativ gebildet.

Weiterhin konnte **6** durch Reaktion von $\text{C}_6\text{H}_5\text{ICl}_2$ mit **3** in CCl_3F bei -45°C dargestellt werden. Wegen der Nichtexistenz von $\text{C}_6\text{F}_5\text{ICl}_2$ ⁵⁾ ist diese Methode für die Darstellung von **5** ungeeignet.

Die Lösung des (Pentafluorphenyl)iod(III)-dinitrats (**5**) in Acetonitril weist im ^{19}F -NMR-Spektrum drei Gruppen von Multipletts bei ca. -120.8 , -142.7 und -156.0 ppm auf, die sich zwanglos den *o*-, *p*- und *m*-Fluoratomen der C_6F_5 -Gruppe zuordnen lassen. Charakteristisch ist hierbei die starke Verschiebung des *p*-Fluor-Signals in **5** gegenüber $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ (**1**)⁶⁾ zu tieferem Feld, die auch bei $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ ⁷⁾ auftritt. Das ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von Phenyliod(III)-dinitrat (**6**) in Acetonitril besteht aus drei Gruppen von linienreichen Multipletts, zentriert bei ca. 8.30 , 7.68 und 7.26 ppm, die wir in Analogie zum Phenyliod(III)-diacetat⁸⁾ den *o*-, *p*- und *m*-Protonen der C_6H_5 -Gruppe zuordnen. Die Überlagerung der Multipletts erschwert jedoch eine einwandfreie Zuordnung der *p*- und *m*-Protonen.

Wie bereits erwähnt, entstehen beim molaren Umsatz der Phenyliodide **1** und **2** mit **3** die mono- und disubstituierten Phenyliod(III)-Verbindungen $\text{RI}(\text{NO}_3)$ bzw. $\text{RI}(\text{NO}_3)_2$ nebeneinander. Eine Isolierung der Zwischenprodukte $\text{RI}(\text{NO}_3)$ gelingt nicht, da das Gleichgewicht $2\text{RI}(\text{NO}_3) \rightleftharpoons \text{RICl}_2 + \text{RI}(\text{NO}_3)_2$ beim Einengen der Lösung nach rechts verschoben wird (vgl. Lit.²⁾). In den Kernresonanzspektren des Gemisches überlagern sich die verschiedenen Multipletts besonders stark und lassen sich nicht einwandfrei zuordnen.

Thermische Zersetzung

Aus früheren Arbeiten ist bekannt, daß Phenyliod(III)-Derivate häufig in die Iodosylverbindung und das Säureanhydrid zerfallen. Beispielsweise ergibt die Pyrolyse von $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}(\text{OCOCF}_3)_2$ ⁹⁾ Iodosylbenzol und Trifluoressigsäureanhydrid. Aufgrund der Raman-spektren¹⁰⁾ sind $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{NO}_3)_2$ (**5**) und $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}(\text{NO}_3)_2$ (**6**) kovalente Verbindungen mit vermutlich verbrückenden Nitratliganden. Trotz der Kovalenz ihrer Bindungen lassen

⁶⁾ M. G. Hogben und W. A. G. Graham, J. Am. Chem. Soc. **91**, 283 (1969).

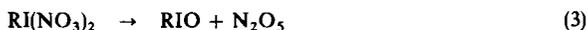
⁷⁾ J. A. Berry, G. Oates und J. M. Winfield, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1974**, 509.

⁸⁾ Sadtler Standard NMR Spectra 1974.

⁹⁾ N. W. Alcock und T. C. Waddington, J. Chem. Soc. **1963**, 4103.

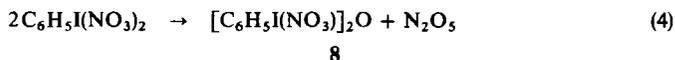
¹⁰⁾ E. Lehmann, D. Naumann und H. H. Heinsen, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

sich beide Substanzen nicht sublimieren. Bereits oberhalb $0^\circ C$ bei **5** und $+15^\circ C$ bei **6** tritt im Vakuum Zersetzung unter Abspaltung von N_2O_5 ein.



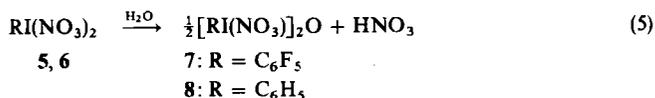
Diese Zerfallsreaktion ist reversibel. Bei genügend tiefen Temperaturen reagiert N_2O_5 mit der entsprechenden Iodosylverbindung zu den Ausgangsprodukten zurück. Längeres Stehenlassen bei Raumtemperatur begünstigt die Zersetzung. Hierbei tritt zusätzlich Disproportionierung der Iodosylbenzole^{11, 12)} in die Iodylverbindungen und Phenyl-iodide ein: $2RIO \rightarrow RIO_2 + RI$.

Im Pyrolyserückstand ist stets Nitrat enthalten. Bei $C_6H_5I(NO_3)_2$ (**6**) können je nach Zersetzungstemperatur und -dauer bis zu 50% des ursprünglich vorhandenen Nitrats im Rückstand zurückbleiben. Wir vermuten, daß die thermische Zersetzung von **6** teilweise – ähnlich wie die nachfolgend beschriebene Hydrolyse – über die Stufe des sauerstoffverbrückten Dinitrato- μ -oxo-diphenyldiiods (**8**) verläuft.



Hydrolyse

Die Hydrolyse von Phenyliod(III)-Derivaten mit verdünnten wäßrigen Alkalilösungen wurde bereits von *Willgerodt*^{3, 13)} zur Darstellung von Iodosylbenzolen verwendet. Hierzu analog hydrolysieren **5** und **6** in alkalischen Lösungen zu C_6F_5IO bzw. C_6H_5IO . Dagegen verläuft die Hydrolyse in neutralem Medium nicht nach dem gleichen Prinzip. Beim Versetzen der Phenyliod(III)-dinitrate mit Wasser bilden sich gelbe kristalline Produkte der Zusammensetzung $[RI(NO_3)]_2O$ nach (5), die bei Raumtemperatur stabil sind.



8 war schon von *Dasent* und *Waddington*⁴⁾ aus der Reaktion von $C_6H_5I(OCOCH_3)_2$ mit einem wäßrigen HNO_3/CH_3CO_2H -Gemisch isoliert worden.

In ihren Schwingungsspektren zeigen **7** und **8** die für eine I–O–I-Brücke⁴⁾ charakteristischen Schwingungen bei ca. 530 und 430 cm^{-1} . Nach unserem Wissen sind dies die einzigen bisher bekannten Beispiele von Iod(III)-Verbindungen mit isolierten I–O–I-Brücken. Demgegenüber liegt bei den ionischen Iodosylsalzen $(IO)_2SO_4$ bzw. I_2O_4 ⁴⁾ das IO^+ -Kation in einer kettenförmigen, über Sauerstoffbrücken polymerisierten Struktur vor.

Wir danken Herrn cand. chem. *S. Herberg* für seine Mithilfe bei der Durchführung dieser Arbeit.

¹¹⁾ *C. Willgerodt*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 1307 (1893).

¹²⁾ *C. Willgerodt*, J. Prakt. Chem. **33**, 154 (1886).

¹³⁾ *C. Willgerodt*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 357 (1893).

Experimenteller Teil

¹⁹F-NMR-Spektren: In Acetonitril, Gerät HFX 10 (90 MHz) der Fa. Bruker KG, Karlsruhe, PFT-Verfahren, innerer Standard CCl₃F. — ¹H-NMR-Spektren: In Acetonitril, Gerät A-60 D (60 MHz) der Fa. Varian Associates, TMS innerer Standard. — IR-Spektren (Nujolverreibung): Gerät 457 der Fa. Perkin-Elmer. — Ramanspektren (fest): Gerät Coderg CPH 200 und 265 Exciter (Kr-Laser, Erregerlinie 6471 Å) der Firma Spectra Physics.

(Pentafluorphenyl)iodid (1) und Phenyliodid (2) waren käuflich. Die Darstellung von Phenyl-ioddichlorid¹²⁾ sowie Chlornitrat (3)¹⁾ erfolgte nach der Literatur.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phenyliod(III)-dinitrate (5 und 6): In einer Pyrexflasche werden 2.1 g Phenyliodid 1 bzw. 2 und 2.8 g Chlornitrat (3) in 20 ml Trichlorfluormethan zwischen -78 und -20°C während 48 h umgesetzt. Das Lösungsmittel sowie überschüssiges 3 und entstandenes Chlor werden i. Vak. entfernt und die Phenylioddinitrate in quantitativer Ausb. als farblose, kristalline Festkörper erhalten.

(Pentafluorphenyl)iod(III)-dinitrat (5) ist äußerst hydrolyseempfindlich und zerfällt i. Vak. oberhalb 0°C in Distickstoffpentoxid und Pentafluoriodosylbenzol bzw. Pentafluoriodylbenzol, C₆F₅I₂O₂, und Pentafluorphenyliodid (1). — Raman (-100°C): 1636 (νC-C), 1585 (νN=O), 1405 und 1080 (νC-F), 1258 und 930 (νNO₂), 805 (νC-I), 738 (δNO₂), 305 cm⁻¹ (νI-O). — ¹⁹F-NMR (Acetonitril): δ = -120.8 (mc, F_a), -142.7 (mc, F_b), -156.0 ppm (mc, F_m).

C₆F₅I₂N₂O₆ (418.0) Ber. I 30.36 N 6.70 Oxidat.-Stufe + 3
Gef. I 29.2 N 6.6 Oxidat.-Stufe + 2.9

Phenylid(III)-dinitrat (6)

a) Das nach obiger Vorschrift erhaltene Produkt ist äußerst hydrolyseempfindlich und zerfällt i. Vak. oberhalb +15°C in Distickstoffpentoxid und Iodosylbenzol bzw. letzteres in Iodylbenzol und Phenyliodid. — Raman (-100°C): 1580 und 1562 (νC-C), 1520 und 1507 (νN=O), 1012 (δC-H), 992 (Ring), 950 (νNO₂), 720 und 700 (δNO₂), 322 cm⁻¹ (νI-O). — ¹H-NMR (Acetonitril): δ = 8.30 (mc, H_a), 7.68 und 7.26 ppm (mc, H_p und H_m).

C₆H₅I₂N₂O₆ (325.0) Ber. I 38.69 N 8.54 Oxidat.-Stufe + 3
Gef. I 37.9 N 9.2 Oxidat.-Stufe + 3.1

b) 0.55 g Phenylid(III)-dichlorid werden mit 1.1 g Chlornitrat (3) in 20 ml CCl₃F bei -45°C während 24 h intensiv gerührt. Die Aufarbeitung der Suspension erfolgt wie oben. Die nach beiden Verfahren isolierten Produkte sind identisch (Analyse, Raman-Vergleich).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrolyse der Phenylid(III)-dinitrate 5 und 6: Das Phenyl-ioddinitrat wird mit 10 ml Wasser hydrolysiert. Die gelben, kristallinen Produkte werden auf einer Fritte i. Wasserstrahlvak. trockengesaugt. Im Filtrat wird die freigesetzte Salpetersäure mit 0.01 N NaOH titriert. Die gelegentlich auftretenden Abweichungen von der Stöchiometrie gemäß Gleichung (5) beruhen auf der weiteren Hydrolyse von 7 und 8 zu den Iodosylverbindungen.

Dinitrato-μ-oxo-bis(pentafluorphenyl)diiod (7): Die Hydrolyse von 0.48 mmol 5 ergibt 0.21 mmol gelbes, kristallines 7 und 0.46 mmol Salpetersäure. Zers.-P. 90°C. — IR (Nujol): 1534, 1500 und 1274 (νC-C), 1085 (νC-F), 1020 (νC-F), 805 (νC-I), 545 und 458 cm⁻¹ (νI-O-I).

C₁₂F₁₀I₂N₂O₇ (727.9) Ber. C 19.80 I 34.86 N 3.85 Gef. C 21.7 I 35.2 N 3.5

Dinitrato-μ-oxo-diphenylidiiod (8): Die Hydrolyse von 0.61 mmol 6 ergibt 0.28 mmol gelbes, kristallines 8 und 0.58 mmol Salpetersäure. Zers.-P. 105°C (Lit.⁴⁾ 105–106°C). — IR (Nujol): 1572 und 1560 (νC-C), 1015 (δC-H), 990 (Ring), 730 (δC-H), 530 und 420 (νI-O-I), 448 cm⁻¹ (νC-I).

C₁₂H₁₀I₂N₂O₇ (548.0) Ber. C 26.30 H 1.84 I 46.31 N 5.11
Gef. C 28.4 H 2.1 I 45.9 N 5.0