

## Kurzmittelungen / Short Communications

Synthese und Charakterisierung von (Iodcyano)iodonium-hexafluoroarsenat,  $[\text{ICNI}]^{\oplus} [\text{AsF}_6]^{-}$ 

Inis Tornieporth-Oetting und Thomas Klapötke\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 8. Februar 1990

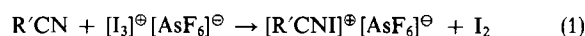
Key Words: Nitrogen iodine chemistry / (Iodocyano)iodonium ion

Synthesis and Characterization of (Iodocyano)iodonium Hexafluoroarsenate,  $[\text{ICNI}]^{\oplus} [\text{AsF}_6]^{-}$ 

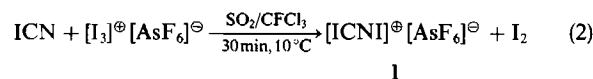
(Iodocyano)iodonium hexafluoroarsenate,  $[\text{ICNI}]^{\oplus} [\text{AsF}_6]^{-}$  (**1**), was synthesized quantitatively by the reaction of iodine cyanide with  $[\text{I}_3]^{\oplus} [\text{AsF}_6]^{-}$  and was characterized by chemical

analysis, IR, Raman and  $^{19}\text{F}$ -NMR data. The  $[\text{ICNI}]^{\oplus}$  cation in **1** represents the first example of its kind which is stable at room temperature, formally containing an  $\text{N}^{\oplus}-\text{I}$  bond.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Verbindungen, die eine direkte Stickstoff–Iod-Bindung enthalten, gelang uns kürzlich die Darstellung von Salzen mit den elementorganischen Kationen  $[\text{CH}_3\text{CNI}]^{\oplus}$  und  $[\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{I}]^{\oplus}$ <sup>1,2)</sup>, die aufgrund von Kation–Kation-Wechselwirkungen sowohl in Lösung als auch in der festen Phase oligomer vorliegen, worauf bereits die schwarze Farbe dieser Spezies hindeutet. Da Stickstoff gegenüber  $\text{I}^{\oplus}$  eine stärkere Base als gegenüber  $\text{I}^{\cdot}$  darstellt<sup>1)</sup>, bietet sich  $[\text{I}_3]^{\oplus}$  als potentieller „I<sup>+</sup>-Lieferant“ für Reaktionen mit Stickstoff-Verbindungen an, in denen das N-Atom noch über ein freies Elektronenpaar verfügt. Wir konnten ferner zeigen, daß  $\text{NR}_3$  ( $\text{R} = \text{H}$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sup>3)</sup> mit  $[\text{I}_3]^{\oplus} [\text{AsF}_6]^{-}$  nicht unter Ausbildung eines stabilen  $[\text{NR}_3\text{I}]^{\oplus}$ -Salzes reagiert<sup>2)</sup> und daß bei der Reaktion von  $[\text{I}_3]^{\oplus}$  mit Nitrilen [Gl. (1)] die Elektronegativität der Gruppe R' einen gewissen, zwischen 2.3 und 2.7 liegenden Wert nicht überschreiten darf, da sonst die Basizität des Stickstoff-Atoms nicht ausreicht, um gegenüber  $\text{I}^{\oplus}$  (aus  $[\text{I}_3]^{\oplus}$ ) als Donor zu fungieren. Uns interessierte nun besonders die Synthese einer anorganischen Verbindung, die formal eine  $\text{N}^{\oplus}-\text{I}$ -Einheit enthalten sollte. So reagiert  $\text{CH}_3\text{CN}$  gemäß Gl. (1), während sich  $\text{CF}_3\text{CN}$  und  $\text{BrCN}$  mit  $[\text{I}_3]^{\oplus} [\text{AsF}_6]^{-}$  nicht umsetzen [Elektronegativitäten nach Allred/Rochow: 2.3 ( $\text{CH}_3$ ), 3.4 ( $\text{CF}_3$ ), 2.7 ( $\text{Br}$ )<sup>4)2)</sup>.



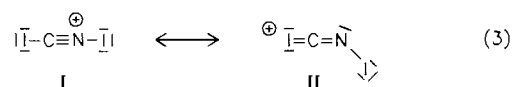
Wir untersuchten nun, ob  $\text{ICN}$  [Elektronegativität nach Allred/Rochow: 2.2 ( $\text{I}$ )<sup>4)</sup>] gemäß Gl. (1) mit  $[\text{I}_3]^{\oplus} [\text{AsF}_6]^{-}$  reagiert. Versetzt man eine Suspension von  $[\text{I}_3]^{\oplus} [\text{AsF}_6]^{-}$  in  $\text{CFCl}_3$  mit der äquimolaren, in flüssigem  $\text{SO}_2$  gelösten, Menge  $\text{ICN}$ , so bilden sich bereits bei  $10^\circ\text{C}$  nach kurzer Zeit je ein Äquivalent  $\text{I}_2$  und  $[\text{ICNI}]^{\oplus} [\text{AsF}_6]^{-}$  [Gl. (2)].



Nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches im Vakuum kann das in  $\text{CFCl}_3$  unlösliche **1** durch Extraktion allen Iods mit  $\text{CFCl}_3$  gereinigt und von verbleibendem  $\text{I}_2$  und Lösungsmittelspuren durch Trocknung im Hochvakuum bei Raumtemperatur befreit werden. Obwohl das sehr luft- und hydrolyseempfindliche **1** als Feststoff bei

Raumtemperatur unter  $\text{Ar}$  zumindest tagelang stabil ist, zersetzen sich Lösungen in reinem  $\text{SO}_2$  bereits innerhalb weniger Stunden, so daß bisher keine zur Röntgenbeugung geeigneten Kristalle erhalten werden konnten.

Die Identität des fast weißen, leicht beigefarbenen **1** ist durch IR-, Raman-,  $^{19}\text{F}$ -NMR- und chemische Analysen-Daten gesichert. Sowohl das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum als auch die scharfen, unaufgespaltenen Banden im IR-Spektrum, die der  $[\text{AsF}_6]^{-}$ -Einheit zugeordnet werden können ( $\nu_3$  und  $\nu_4$ ), deuten auf das Vorliegen regulär oktaedrischer und nicht koordinierter  $[\text{AsF}_6]^{-}$ -Ionen hin (Experimenteller Teil). Sowohl die Verschiebung der Wellenzahl der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung zu höherer Frequenz als auch der Intensitätsverlust dieser Bande im Raman-Spektrum von **1** ( $\nu_{\text{CN}} = 2330\text{ cm}^{-1}$ ) gegenüber freiem  $\text{ICN}$  ( $\nu_{\text{CN}} = 2188\text{ cm}^{-1}$ )<sup>5)</sup> stimmen gut mit dem kationischen und polaren Charakter in der  $[\text{ICNI}]^{\oplus}$ -Spezies überein. Ein Vergleich der schwingungsspektroskopischen Daten des  $[\text{ICNI}]^{\oplus}$ -Ions in **1** mit denen des isoelektronischen  $\text{ICCI}$  (Tab. 1) zeigt, daß auch für das  $[\text{ICNI}]^{\oplus}$ -Ion eine lineare Struktur (Symmetrie  $C_{\infty v}$ ) angenommen werden kann. Hiermit kann ebenso der Resonanzstruktur I des gemäß Gl. (3) mesomeriestabilisierten Kations gegenüber der Struktur II mehr Gewicht beigemessen werden.

Tab. 1. IR- und Raman-Daten von  $[\text{ICNI}]^{\oplus}$  in **1** und von  $\text{ICCI}^{\oplus}$ 

$[\text{ICNI}]^{\oplus}$		$\text{ICCI}^{\oplus}$		Zuordnung <sup>a)</sup>
Raman <sup>b)</sup>	IR <sup>c)</sup>	Raman <sup>b)</sup>	IR <sup>d)</sup>	
	2330 m	2096 vs		$\nu_1$
179 vs		190 vs		$\nu_2$
	740 vs		720 vs	$\nu_3$
317 s br.	340 m	304 vs		$\nu_4$
148 m		145 m	132 m	$\nu_5$

<sup>a)</sup> Zuordnung für  $\text{C}_2\text{I}_2$  mit  $D_{\infty h}$ -Symmetrie<sup>6)</sup>. — <sup>b)</sup> Fest. — <sup>c)</sup>  $\text{CsI}$ -Preßling. — <sup>d)</sup> Lösung, s. Lit.<sup>6)</sup>

Mit der Synthese des  $[\text{ICNI}]^{\oplus}$ -Ions in **1** gelang unseres Wissens nach erstmals die Darstellung einer bei Raumtemperatur stabilen bzw. inerten anorganischen Verbindung, die eine direkte N–I-Bindung und formal eine  $\text{N}^{\oplus}$ –I-Einheit enthält.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *BMBW* im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ (Kollegiat: I. T.-O.) gefördert. Wir danken Herrn Dr. *H.-J. Kroth* für die Aufnahme des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums und Frau *D. Bernhardt* für die Durchführung der Elementaranalysen.

## Experimenteller Teil

Die Darstellung von  $\text{ICN}$  und  $[\text{I}_3]^{\oplus}[\text{AsF}_6]^{\ominus}$  <sup>7)</sup> erfolgte nach Literatur-Vorschriften.  $\text{SO}_2$  (Messer-Griesheim) und  $\text{CFCl}_3$  (Merck) wurden über  $\text{CaH}_2$  bzw.  $\text{P}_2\text{O}_{10}$  getrocknet und frisch destilliert.

(*Iodcyan*)iodonium-hexafluoroarsenat (**1**): Eine Suspension von 1.595 g (2.800 mmol)  $[\text{I}_3]^{\oplus}[\text{AsF}_6]^{\ominus}$  in 5 ml  $\text{CFCl}_3$  wird bei  $0^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 0.428 g (2.800 mmol)  $\text{ICN}$  in 10 ml  $\text{SO}_2$  versetzt

und nach 30 min. Rühren bei  $10^\circ\text{C}$  i. Vak. zur Trockne eingeengt. Durch 20malige Extraktion bei Raumtemp. mit je 10 ml  $\text{CFCl}_3$  wird das Rohprodukt von angefallenem  $\text{I}_2$  befreit und der verbleibende helle Rückstand 12 h i. Vak. getrocknet; Ausb. 1.280 g (97.5%). — IR ( $\text{CsI}$ ):  $\tilde{\nu} = 2330 \text{ cm}^{-1}$  m ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 740 vs ( $\nu_{\text{ICNI}}$ ), 700 vvs ( $\nu_{\text{AsF}}$ ), 470 m ( $\nu_{\text{IC}}$ ), 400 vvs ( $\delta_{\text{AsF}}$ ), 340 m ( $\delta_{\text{ICNI}}$ ). — Raman (647.09 nm, 20 mW,  $-95^\circ\text{C}$ ):  $\tilde{\nu} = 317 \text{ cm}^{-1}$  s br. ( $\delta_{\text{ICNI}}$ ), 179 vs ( $\nu_{\text{ICNI}}$ ), 156 w, 148 m ( $\delta_{\text{ICNI}}$ ). —  $^{19}\text{F}$ -NMR (84.7 MHz,  $\text{SO}_2$ , rel. zu  $\text{CFCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -55.1$  (br. s).

$\text{CAsF}_6\text{I}_2\text{N}$  (468.7) Ber. C 2.56 N 2.99 Gef. C 2.40 N 2.97

- <sup>1)</sup> I. Tornieporth-Oetting, T. Klapötke, *Polyhedron* **8** (1989) 2911.
- <sup>2)</sup> I. Tornieporth-Oetting, T. Klapötke, J. Passmore, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- <sup>3)</sup> I. Tornieporth-Oetting, T. Klapötke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>4)</sup> J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., S. 156, Harper SI International Edition, Harper & Row, Cambridge, San Francisco 1983.
- <sup>5)</sup> S. Hemple, E. R. Nixon, *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 4273.
- <sup>6)</sup> P. Klaboe, E. Kloster-Jensen, D. H. Christensen, I. Johnsen, *Spectrochim. Acta, Part A*, **26** (1970) 1567.
- <sup>7)</sup> J. Passmore, P. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 804.

[55/90]