

DIE REAKTIONEN VON CAESIUMTETRAFLUOROJODAT(III) UND TRICAESIUMHEXAFLUOROJODAT(III) MIT TRIFLUORESSIGSÄUREANHYDRID*

DIETER NAUMANN, MARTIN SCHMEISSER UND ROLF SCHEELE

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund, 46 Dortmund-Hombruch (B.D.R.,
Deutschland)*

(Eingegangen am 3. Oktober 1971)

ZUSAMMENFASSUNG

CsJF_4 und Cs_3JF_6 tauschen bei der Reaktion mit überschüssigem $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ alle Fluoratome gegen Trifluoracetatgruppen aus. Als Endprodukte werden $\text{CsJ}(\text{OCOCF}_3)_4$ und $\text{Cs}_3\text{J}(\text{OCOCF}_3)_6$ als weiße, äußerst hydrolyseempfindliche Festkörper erhalten. Die gleichen Verbindungen entstehen bei den direkten Reaktionen von JF_3 mit den äquimolaren Mengen CsF und einem Überschuß an $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$. Die Austauschreaktionen werden durch konduktometrische Titrations in Acetonitril verfolgt.

SUMMARY

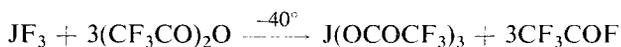
The complete exchange of fluorine atoms for the trifluoroacetate group has been observed in the reaction of CsIF_4 and Cs_3IF_6 with excess $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, the final products being $\text{CsI}(\text{OCOCF}_3)_4$ and $\text{Cs}_3\text{I}(\text{OCOCF}_3)_6$ obtained as white solids which were easily hydrolysed. The same compounds have been obtained from the direct reaction of IF_3 with an equivalent amount of CsF and an excess of $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$. Conductometric titrations between $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ and CsIF_4 or Cs_3IF_6 in CH_3CN are described.

EINLEITUNG

Bei der Reaktion des Jodtrifluorids mit Trifluoressigsäureanhydrid^{1,2} werden alle drei Fluoratome gegen Trifluoracetatreste ausgetauscht. Als Endprodukte entstehen Jod-tris(trifluoracetat) und Trifluoracetylfluorid.

* Über einen Teil der vorliegenden Arbeit wurde anlässlich des "6th International Symposium on Fluorine Chemistry" am 19.7.71 in Durham berichtet.

Diese Arbeit ist die 5. Mitteilung über Jodtrifluorid; für die 4. Mitteilung siehe Lit. 1.



Trifluoracetylfluorid entweicht bei den gewählten Reaktionsbedingungen gasförmig, und Jod-tris(trifluoracetat) kann als sehr reiner, hellgelber, äußerst hydrolyseempfindlicher Festkörper erhalten werden. Es läßt sich bei $80^\circ/10^{-2}$ Torr sublimieren und bildet bei der Umsetzung mit der äquimolaren Menge Pyridin einen 1:1-Komplex.

Es lag nun nahe, die entsprechenden Reaktionen von Trifluoressigsäureanhydrid mit einigen Derivaten des Jodtrifluorids zu untersuchen. Der vorliegende Bericht beschreibt die Umsetzungen von CsJF_4 und Cs_3JF_6 mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$.

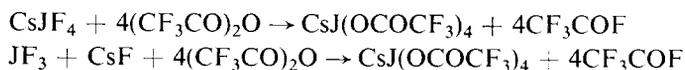
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Darstellung und Charakterisierung des $\text{CsJ}(\text{OCOFCF}_3)_4$

Zur Darstellung des $\text{CsJ}(\text{OCOFCF}_3)_4$ wird CsJF_4^3 bei -40° mit einem großen Überschuß an $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ versetzt und die Suspension unter intensivem Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Während der Erwärmung setzt eine immer heftiger werdende Gasentwicklung ein, und die Suspension wird immer klarer. Die Reaktion ist beendet, sobald keine Gasentwicklung mehr feststellbar ist. Es wird dann eine klare, hellgelb gefärbte Lösung erhalten, aus der nach Abdestillieren des überschüssigen $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ ein weißer Festkörper ausfällt. Das entstandene Gas läßt sich eindeutig als CF_3COF identifizieren. Der Festkörper ist äußerst hydrolyseempfindlich; in der Hydrolyselösung sind elementares Jod, Jodat-Ionen, Caesium-Ionen und Trifluoracetat-Ionen nachweisbar, jedoch keine Fluorid-Ionen. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer.

Das gleiche Produkt kann auch im « Eintopfverfahren » erhalten werden, indem ein Gemisch aus JF_3 , der für ein CsJF_4 erforderlichen stöchiometrischen Menge CsF und einem Überschuß an $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ unter intensivem Rühren langsam von -40° auf Raumtemperatur erwärmt wird und aus der entstehenden Lösung der Festkörper wie oben isoliert wird.

Bei beiden Darstellungsmethoden verlaufen die Reaktionen quantitativ — bezogen auf eingesetztes CsJF_4 bzw. JF_3 — und sie können durch die folgenden Reaktionsgleichungen beschrieben werden:



Die zweite Reaktion verläuft sicherlich unter primärer Bildung des CsJF_4 , das dann in einer (schnellen) Folgereaktion die Austauschreaktion mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ eingeht. Wir schließen dies daraus, daß wir unter analogen Bedingungen aus einem Lösungsgemisch von $\text{J}(\text{OCOFCF}_3)_3$ und CsOCOFCF_3 nicht das gesuchte $\text{CsJ}(\text{OCOFCF}_3)_4$ isolieren konnten.

$\text{CsJ}(\text{OCOFCF}_3)_4$ schmilzt ab 120° und zersetzt sich ab etwa 150° unter Jod-

Entwicklung. Seine Zusammensetzung kann auf Grund folgender Beobachtungen als gesichert gelten:

(a) Die analytischen Werte stimmen sehr gut mit den für ein $\text{CsJ}(\text{OCOCF}_3)_4$ berechneten Werten überein.

(b) Es kann kein hydrolysierbares Fluor mehr nachgewiesen werden.

Das bedeutet, daß keine J-F-Bindung mehr vorliegt, während bei den Ausgangsverbindungen JF_3 bzw. CsJF_4 Fluorid quantitativ in der Hydrolyselösung gefunden wird.

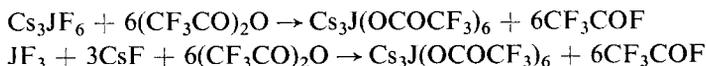
(c) Im IR Spektrum des $\text{CsJ}(\text{OCOCF}_3)_4$ — aufgenommen von Suspensionen in Kel-F und Nujol — verschwinden die beim CsJF_4 auftretenden J-F-Banden.

(d) Das ^{19}F -NMR-Spektrum des $\text{CsJ}(\text{OCOCF}_3)_4$ — in Acetonitril gelöst — zeigt nur einen einzigen scharfen Peak. Wäre ein unvollständiger Austausch der Fluoratome gegen Trifluoracetatgruppen erfolgt, so müßten mehrere Fluor-Signale (ggf. auch Multipletts) auftreten, da dann verschiedenartige Fluoratome in der Verbindung vorliegen.

Dieses Ergebnis kann aus der Struktur der Ausgangsverbindung CsJF_4 erwartet werden. Das JF_4^- -Ion im CsJF_4 ist quadratisch-planar gebaut, wie es auch von Gillespie⁴ von einem Molekül des Typs AB_4E_2 gefordert wird. Das bedeutet, daß alle vier Fluoratome gleichwertig sind. Zur weiteren Bestätigung unserer Annahme haben wir die konduktometrische Titration von CsJF_4 mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ in CH_3CN durchgeführt. Hierbei tritt jeweils eine Änderung im Verlauf der Leitfähigkeitskurve auf, wenn die zur vollständigen Umsetzung erforderliche Menge $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ zugegeben ist.

Darstellung und Charakterisierung des $\text{Cs}_3\text{J}(\text{OCOCF}_3)_6$

Unter analogen Reaktionsbedingungen, die schon beim $\text{CsJ}(\text{OCOCF}_3)_4$ beschrieben sind, haben wir auch bei den Umsetzungen von Cs_3JF_6 bzw. $\text{JF}_3 + 3\text{CsF}$ mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ den Austausch aller Fluoratome gegen Trifluoracetatgruppen beobachtet. Als Endprodukt entsteht jeweils ein weißer, äußerst hydrolyseempfindlicher Festkörper der Zusammensetzung $\text{Cs}_3\text{J}(\text{OCOCF}_3)_6$ gemäß folgender Reaktionsgleichungen:

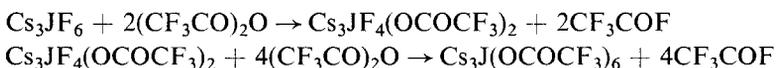


wobei bei der zweiten Reaktion sicherlich primär Cs_3JF_6 gebildet wird, das dann mit dem $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ weiterreagiert.

Die Zusammensetzung $\text{Cs}_3\text{J}(\text{OCOCF}_3)_6$ kann auf Grund der gleichen Kriterien, die schon beim $\text{CsJ}(\text{OCOCF}_3)_4$ beschrieben sind, als gesichert angesehen werden: Die gefundenen Analysenwerte stimmen mit den berechneten sehr gut überein; es ist kein hydrolysierbares Fluor mehr enthalten; die J-F-Schwingungen, die beim Cs_3JF_6 beobachtet werden, sind verschwunden; das ^{19}F -NMR-Spektrum weist nur einen einzigen scharfen Peak auf.

$\text{Cs}_3\text{J}(\text{OCOCF}_3)_6$ schmilzt ab 135° und zersetzt sich ab 180° unter Jodentwicklung.

Cs_3JF_6 hat eine der entsprechenden Jod(V)-Verbindung CsJF_6 sehr ähnliche Struktur. Dies kann aus dem Vergleich der IR-Spektren beider Verbindungen geschlossen werden, die eine gute Übereinstimmung zeigen; es tritt lediglich bei Cs_3JF_6 eine Verschiebung der Banden nach niederen Wellenzahlen auf⁵. Daher ist zu erwarten, daß die Gesamtreaktion in zwei Teilreaktionen abläuft. Diese Annahme wird bei der konduktometrischen Titration von Cs_3JF_6 mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ in CH_3CN bestätigt. Nach Zugabe von jeweils 1/3 der für den vollständigen Umsatz erforderlichen Menge $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ wird eine Änderung im Verlauf der Leitfähigkeitskurve beobachtet. Der 100%-ige Umsatz läßt sich konduktometrisch nicht reproduzierbar beobachten. Dies läßt sich wohl mit der sehr geringen Leitfähigkeitsdifferenz der an der zweiten Teilreaktion beteiligten Reaktionspartner erklären. Demnach muß die Austauschreaktion von Cs_3JF_6 mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ in folgenden Teilreaktionen ablaufen:



Das Zwischenprodukt $\text{Cs}_3\text{JF}_4(\text{OCOCF}_3)_2$ präparativ zu isolieren, ist bisher nicht gelungen. Beim Versuch, das Lösungsmittel im Vakuum abzudestillieren, tritt eine Zersetzung ein, wobei u.a. elementares Jod gebildet wird.

Dagegen gelang es Klamm und Meinert⁶ bei der Umsetzung von Tetramethyl- und Tetraäthyl-Ammoniumhexafluorjodat(V) mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ ein Tetraalkyl-Ammoniumdiperfluoroacetatotetrafluorjodat(V) gemäß



zu gewinnen. Dies ist insofern verständlich, als Jod(III)-Verbindungen wesentlich instabiler als Jod(V)-Verbindungen sind und leicht zur Disproportionierung in die entsprechenden Jod(V)-Verbindungen und elementares Jod neigen.

Unter der Annahme, daß die von Klamm und Meinert beschriebene thermische Zersetzungsreaktion im Vakuum:



auch für die entsprechenden Jod(III)-Verbindungen zutrifft, wird beim Versuch, das Zwischenprodukt $\text{Cs}_3\text{JF}_4(\text{OCOCF}_3)_2$ zu isolieren, eine sehr komplexe Reaktion ablaufen.

EXPERIMENTELLES

Darstellung des $\text{CsJ}(\text{OCOCF}_3)_4$

Umsetzung von CsJF_4 mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$

1,92 g (= 5,71 mMol) CsJF_4 wurden bei -40° langsam mit ca. 50 ml frisch destilliertem $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ versetzt, und die farblose Suspension wurde unter

intensivem Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Beim Erwärmen setzte eine mit steigender Temperatur immer heftiger werdende Gasentwicklung ein. Das Gas wurde in einer Vorlage bei -78° kondensiert und eindeutig als CF_3COF identifiziert. Die Reaktion war beendet, sobald keine Gasentwicklung mehr feststellbar war. Es wurde eine klare, hellgelb gefärbte Lösung erhalten. Das überschüssige $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ wurde bei Raumtemperatur im Vakuum abdestilliert.

Umsetzung von JF_3 mit CsF und $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$

7,98 g (= 43,39 mMol) JF_3 wurden bei -40° mit ca. 60 ml frisch destilliertem $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ versetzt. Zu der Suspension wurden 5,93 g (= 39,04 mMol) CsF hinzugegeben und das Reaktionsgemisch während 18 Stunden intensiv gerührt. Danach wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei CF_3COF gasförmig entwich und in einer Vorlage bei -78° aufgefangen werden konnte. Sobald die Gasentwicklung beendet war, wurde die Lösung im Vakuum eingeeengt.

Bei beiden Reaktionen wurde $\text{CsJ}(\text{OCOFCF}_3)_4$ als weißer, äußerst hydrolyseempfindlicher Festkörper erhalten. In der Hydrolyselösung ließen sich elementares Jod, Jodat-Ionen, Caesium-Ionen und Trifluoracetat-Ionen nachweisen. Im zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt $\text{CsJ}(\text{OCOFCF}_3)_4$ ab 120° und zersetzt sich ab 150° unter Jod-Entwicklung. An der feuchten Luft erfolgt augenblicklich Zersetzung. Analyse: gefunden: 18,7% Cs; 17,9% J; 12,8% C; (Ox.-stufe des Jods + 3,06); berechnet: 18,67% Cs; 17,83% J; 13,50% C; (Ox.-stufe des Jods + 3,00).

Darstellung des $\text{Cs}_3\text{J}(\text{OCOFCF}_3)_6$

Umsetzung von Cs_3JF_6 mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$

5,53 g (= 8,65 mMol) Cs_3JF_6 wurden bei -40° langsam mit ca. 80 ml frisch destilliertem $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ versetzt und unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Reaktionsablauf und Aufarbeitung waren analog der schon beim $\text{CsJ}(\text{OCOFCF}_3)_4$ beschriebenen Umsetzung.

Umsetzung von JF_3 mit CsF und $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$

7,46 g (= 40,56 mMol) JF_3 wurden bei -40° mit ca. 50 ml frisch destilliertem $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ versetzt. Zu der Suspension wurden 16,41 g (= 108,02 mMol) CsF gegeben. Reaktionsablauf und Aufarbeitung waren analog der schon beim $\text{CsJ}(\text{OCOFCF}_3)_4$ beschriebenen Umsetzung.

$\text{Cs}_3\text{J}(\text{OCOFCF}_3)_6$ wurde als weißer, äußerst hydrolyseempfindlicher Festkörper erhalten. In der Hydrolyselösung ließen sich elementares Jod, Jodat-Ionen, Caesium-Ionen und Trifluoracetat-Ionen nachweisen. Im zugeschmolzenen Röhrchen erfolgte ab 135° Schmelzen, und ab ca. 180° wurde Zersetzung unter Jod-Entwicklung beobachtet.

Analyse: gefunden: 32,9% Cs; 10,48% J; 12,17% C; (Ox.-stufe des Jods + 3,03); berechnet: 33,12% Cs; 10,54% J; 11,97% C; (Ox.-stufe des Jods + 3,00).

Konduktometrische Titrationen

In eine Leitfähigkeitsmeßzelle wurde CsJF_4 bzw. Cs_3JF_6 bei 20° in 190 ml

frisch gereinigtem CH_3CN suspendiert. Als Elektroden wurden platinierete Platinelektroden gewählt. Die Suspension wurde mit frisch destilliertem $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ in Mengen von jeweils 0,02 ml titriert. Nach jeweils *ca.* 30 Minuten wurden die Leitfähigkeitswerte abgelesen.

TABELLE 1

	CsJF_4	Cs_3JF_6
Einwaage (g)	0,9573	0,2204
= mMol	2,85	0,34
Umschlagspunkt bei Zugabe von (g) $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	2,405	0,152
= mMol $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	11,45	0,72
Molverhältnis $\text{Cs}_n\text{JF}_{3+n}:(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	1:4,02	1:2,11

DANK

Der Stiftung Volkswagenwerk und dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten. Herrn cand. chem. J. Baumanns danken wir für die Durchführung der konduktometrischen Titrationsen.

LITERATUR

- 1 M. SCHMEISSER, D. NAUMANN UND R. SCHEELE, *J. Fluorine Chem.*, im Druck.
- 2 M. SCHMEISSER, P. SARTORI UND D. NAUMANN, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 312.
- 3 M. SCHMEISSER, W. LUDOVICI, D. NAUMANN, P. SARTORI UND E. SCHARF, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 4214.
- 4 R. J. GILLESPIE, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 885.
- 5 M. SCHMEISSER, P. SARTORI UND D. NAUMANN, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 590.
- 6 H. KLAMM UND H. MEINERT, *Z. Chem.*, 10 (1970) 227.