

## Short Communication

### Zur Kenntnis der Reaktion des Jodtrifluorids mit Trifluoressigsäureanhydrid \*

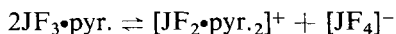
MARTIN SCHMEISSER, DIETER NAUMANN UND ROLF SCHEELE

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

(Eingegangen am 3. Oktober 1971)

Bereits 1970 konnten Schmeißer, Sartori und Naumann<sup>1</sup> über die präparative Darstellung des Jod-tris(trifluoacetats)  $J(\text{OCOCF}_3)_3$  aus Jodtrifluorid  $\text{JF}_3$  und Trifluoressigsäureanhydrid  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  berichten. Das auf diese Weise gewonnene Produkt ist identisch mit dem von Schmeißer, Sartori und Dahmen<sup>2</sup> auf mehreren anderen Wegen dargestellten  $J(\text{OCOCF}_3)_3$ .

Wir konnten nun den Reaktionsablauf der Titelreaktion mit Hilfe konduktometrischer Titrationen von  $\text{JF}_3$  — in  $\text{CH}_3\text{CN}$  als Lösungsmittel — mit Trifluoressigsäureanhydrid verfolgen und aufklären. Aus <sup>19</sup>F-NMR-Messungen, aus den spektroskopischen Daten einiger Derivate sowie aus seinem chemischen Verhalten ist zu folgern, daß das Jodtrifluoridmolekül eine dem  $\text{BrF}_3$ - und  $\text{ClF}_3$ -Molekül analoge T-förmige Struktur besitzt. Im festen Zustand ist  $\text{JF}_3$  sicherlich polymer, wobei die Verknüpfung der Moleküle über Fluorbrücken erfolgt. Gegenüber Lewis-Säuren und Lewis-Basen reagiert es gemäß einer Eigendissoziation  $(\text{JF}_3)_n \rightleftharpoons \frac{n}{2}[\text{JF}_2]^+[\text{JF}_4]^-$ . Jodtrifluorid löst sich in überschüssigem Acetonitril oder Pyridin unter Adduktbildung. Die Molekulargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege ergab für den 1:1-Komplex  $\text{JF}_3 \cdot \text{Pyridin}$  — in Acetonitril gelöst — einen Mittelwert von 259, wobei die Werte aus mehreren Messungen lediglich um etwa 3% schwankten. Der berechnete Wert für das  $\text{JF}_3 \cdot \text{Pyridin}$ -Molekül ergibt sich zu 263,01. Gleich gute Ergebnisse erhielten wir auch bei den Molekulargewichtsbestimmungen anderer  $\text{JF}_3$ -Komplexe, wie z.B.  $\text{JF}_3 \cdot \text{Chinolin}$  (gefunden: 316; berechnet: 313,06), unter analogen Bedingungen. Hieraus kann gefolgert werden, daß die  $\text{JF}_3$ -Addukte in Lösung vollständig dissoziiert vorliegen, z.B.



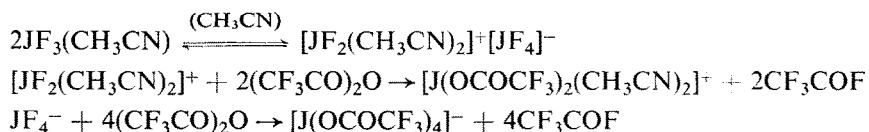
Sowohl aus der Struktur des  $\text{JF}_3$ -Moleküls als auch aus der Dissoziation in Lösung ist zu erwarten, daß die Titelreaktion in zwei Schritten abläuft, da unter-

\* 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 4. Mitteilung über Jodtrifluorid; für die 3. Mitteilung siehe Lit. 1.

schiedliche Fluoratome enthalten sind. Diese Vermutung konnten wir bestätigen, indem wir die Reaktion konduktometrisch verfolgten.

Hierzu wurde Jodtrifluorid bei tiefer Temperatur in einer genau bekannten Menge Acetonitrils in einer Leitfähigkeitsmeßzelle gelöst. Die Konzentration des Jodtrifluorids wurde nach Ablauf des Versuches durch Analyse bestimmt. Als Elektroden wurden platinierete Platinelektroden gewählt, die bei der Titrations-temperatur von  $-23^{\circ}$  nicht angegriffen wurden. Aus einer gegen Luftfeuchtigkeit völlig abgeschlossenen Mikrobürette wurde frisch destilliertes Trifluoressigsäure-anhydrid in Mengen von je 0,02 ml zugegeben. Die neuen Leitfähigkeitswerte stellten sich nach jeweils etwa 30 Minuten konstant ein. Aus der graphischen Aufzeichnung ergab sich bei 1/3 des berechneten vollständigen Umsatzes eine deutliche Änderung im Verlauf der Titrationskurve.

Den 100%-igen Umsatz konnten wir hierbei nicht reproduzierbar beobachten. Das Endprodukt  $J(\text{OCOFC}_3)_3$  ließ sich auf präparativem Wege isolieren, wenn eine größere Konzentration an  $\text{JF}_3$  und ein Überschuß an  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  angewandt wurden. Die Gesamtreaktion läßt sich somit durch die folgenden Reaktionsgleichungen angeben:



Versuche, das hieraus abzuleitende Zwischenprodukt  $[\text{J}(\text{OCOFC}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+ [\text{JF}_4]^-$  zu isolieren, scheiterten, da bei der Entfernung des Lösungsmittels  $\text{CH}_3\text{CN}$  im Vakuum eine Zersetzung auftrat, es bildete sich u.a. elementares Jod. Auch die Isolierung des Acetonitril-Komplexes des Endproduktes  $\text{J}(\text{OCOFC}_3)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  gelang bisher nicht, da bei der Trocknung der Adduktbildner  $\text{CH}_3\text{CN}$  abgespalten wurde.

Das Zwischenprodukt kann ebenfalls nicht isoliert werden, wenn die analoge Reaktion mit dem wesentlich stabileren  $\text{JF}_3 \cdot \text{Pyridin}$ -Komplex durchgeführt wird. Hierbei tritt stets primär eine Reaktion des Adduktbildners Pyridin mit Trifluoracetanhydrid ein. Die einzige Möglichkeit zur Darstellung des  $\text{J}(\text{OCOFC}_3)_3 \cdot \text{Pyridin}$ -Komplexes ist die direkte Reaktion von reinem Jod-tris(trifluoracetat) mit der stöchiometrischen Menge von Pyridin in  $\text{CCl}_3\text{F}$ . Der 1:1-Komplex bildet sich dabei als weißer, sehr voluminöser Festkörper, der ab  $45^{\circ}$  schmilzt und sich ab  $135^{\circ}$  unter Jodentwicklung zersetzt.

#### EXPERIMENTELLES

##### *Molekulargewichtsbestimmung von $\text{JF}_3 \cdot \text{Pyridin}$ und $\text{JF}_3 \cdot \text{Chinolin}$*

Die Molekulargewichte wurden durch die Methode der Gefrierpunkts-erniedrigung in Acetonitril ermittelt. Die kryoskopische Konstante von Acetonitril errechnete sich aus Literaturdaten zu 2,01 g Grad.

TABELLE 1

	JF <sub>3</sub> •Pyridin	JF <sub>3</sub> •Chinolin
Einwaage CH <sub>3</sub> CN (g)	20,82	16,81
Einwaage JF <sub>3</sub> -Komplex (g)	0,9143 <sub>5</sub>	0,2909
Gefrierpunktserniedrigung (°C)	0,34	0,11
Molekulargewicht (gef.)	260	316
Molekulargewicht (ber.)	263,01	313,06

*Konduktometrische Titration von JF<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>CN mit (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O*

In einer Leitfähigkeitsmeßzelle wurde JF<sub>3</sub> bei -23° in 190 ml frisch gereinigtem CH<sub>3</sub>CN gelöst. Als Elektroden wurden platinierete Platinelektroden gewählt. Die Lösung wurde mit frisch destilliertem (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O in Mengen von jeweils 0,02 ml titriert. Nach jeweils 30 Minuten wurden die Leitfähigkeitswerte abgelesen und graphisch aufgetragen.

TABELLE 2

	I	II	III
Einwaage JF <sub>3</sub> (g)	0,742	1,945	0,938
= mMol JF <sub>3</sub>	4,03	10,58	5,10
Umschlagspunkt bei Zugabe von (g) (CF <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	0,90	2,21	1,05
= mMol (CF <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	4,28	10,52	5,00
Molverhältnis JF <sub>3</sub> :(CF <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	1: 1,06	1: 0,99	1: 0,98

*Darstellung des J(OCOCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•Pyridin-Komplexes*

2,75 g (= 5,90 mMol) J(OCOCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, wurden bei Raumtemperatur in 70 ml CCl<sub>3</sub>F gelöst. Dazu wurde unter intensivem Rühren 0,51 g (= 6,45 mMol) frisch destilliertes Pyridin tropfenweise zugegeben. Die anfangs hellgelb gefärbte Lösung wurde bei Zugabe des Pyridins zunehmend heller, und es fiel ein fast farbloser, sehr voluminöser Festkörper aus. Das Reaktionsgemisch wurde noch 1 Stunde gerührt und bei Raumtemperatur/10<sup>-2</sup> Torr filtriert. Der Festkörper wurde zweimal mit CCl<sub>3</sub>F gewaschen und im Vakuum während 12 Stunden getrocknet. Der weiße 1:1-Komplex ist äußerst hydrolyseempfindlich und schmilzt ab 45° zu einer klaren, farblosen Schmelze. Ab 135° tritt Zersetzung ein. Analyse: gefunden: 23,94% J; 24,37% C; 1,72% H; (Ox.-stufe des Jods + 3,12); berechnet: 23,28% J; 24,24% C; 0,92% H; (Ox.-stufe des Jods + 3,00).

Der Stiftung Volkswagenwerk und dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

#### LITERATUR

- 1 M. SCHMEISSER, P. SARTORI UND D. NAUMANN, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 590.
- 2 M. SCHMEISSER, P. SARTORI UND K. DAHMEN, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1633; *Chem. Ber.*, 103 (1970) 307.