

DAS TRIFLUORMETHYLJOD-DIFLUORID CF_3JF_2 : DARSTELLUNG UND KOMPLEXBILDUNG MIT ACETONITRIL, PYRIDIN UND CHINOLIN

JÜRGEN BAUMANN, LUTZ DENEKEN, DIETER NAUMANN UND MARTIN SCHMEISSER
Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund, 46 Dortmund-Hombruch (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen am 12. Februar 1973)

ZUSAMMENFASSUNG

Trifluormethyljod-Difluorid wird durch direkte Fluorierung von Trifluormethyljodid bei -78° in hoher Ausbeute erhalten. Es bildet mit Acetonitril, Pyridin und Chinolin 1:1-Komplexe, die mit zunehmender Donorwirkung der N-Basen stabiler werden. Darstellungen, Eigenschaften und ^{19}F -NMR-Spektren werden beschrieben.

SUMMARY

The compound CF_3IF_2 may be prepared by the direct fluorination of CF_3I at -78° . It forms 1:1 adducts with acetonitrile, pyridine and quinoline, whose stability increases with increasing donor ability of the N-bases. The preparation, properties and ^{19}F NMR spectra of these adducts are described.

EINLEITUNG

Bereits im Jahre 1959 konnten Schmeißer und Scharf kurz über die Darstellung von Trifluormethyljod-Difluorid CF_3JF_2 berichten¹, das als Derivat des Jodtrifluorids betrachtet werden kann. In der Zwischenzeit finden sich Hinweise auf diese Verbindung lediglich bei Rondestvedt² sowie Chambers, Oates und Winfield³. Rondestvedt erhielt aus der Reaktion von Trifluormethyljodid mit Chlortrifluorid einen gelblichen Festkörper, den er jedoch nicht eindeutig identifizieren konnte. Er vermutete, daß er — in Analogie zu den Umsetzungsprodukten höherer Perfluoralkyljodide mit Chlortrifluorid — CF_3JF_2 dargestellt hatte. Winfield *et al.* konnten die Bildung des CF_3JF_2 als Zwischenprodukt bei der Reaktion von CF_3J mit ClF_3 mittels NMR nachweisen, eine Isolierung des Produkts gelang ihnen jedoch nicht.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Unsere in der Zwischenzeit gewonnenen Erfahrungen über die Tieftemperaturfluorierung in inerten Lösungsmitteln veranlaßten uns, die Untersuchungen über das CF_3JF_2 wieder aufzunehmen. Die Darstellung gelingt sehr einfach in der bereits für die Darstellung von Jodtrifluorid⁴ und Bromtrifluorid⁵ beschriebenen Apparatur.

Die Bindungsenergie für die C–J-Bindung im CF_3J beträgt⁶ 57 kcal Mol⁻¹ und die durchschnittliche Bindungsenergie für eine J–F-Bindung im JF_3 beträgt⁷ 65 kcal Mol⁻¹. Daher muß die Fluorierung unter schonenden Bedingungen durchgeführt werden. CF_3JF_2 entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn CF_3J in CCl_3F bei -78° mit elementarem — mit Stickstoff verdünntem — Fluor umgesetzt wird. Bei den gewählten Reaktionsbedingungen erfolgt keine Weiteroxidation des Jods zu CF_3JF_4 . Trifluormethyljod-Tetrafluorid wird erst bei höherer Temperatur gebildet⁸. Im Unterschied zu dem in CCl_3F sehr gut löslichen CF_3J ist CF_3JF_2 in CCl_3F nahezu unlöslich und kann aus der Suspension durch Tieftemperaturfiltration isoliert werden. Trifluormethyljod-Difluorid ist ein weißer, äußerst hydrolyseempfindlicher Festkörper. Er zersetzt sich langsam ab 0° , beim schnellen Erhitzen erfolgt bei 31° heftige Zersetzung unter Bildung von CF_4 , CF_3J , JF_5 und Jod¹.

Ein reines Lösungsmittel für CF_3JF_2 haben wir bisher — genau wie beim Jodtrifluorid — nicht gefunden. Dadurch und wegen der Instabilität der Verbindung sind eingehende Strukturuntersuchungen am freien CF_3JF_2 sehr erschwert. CF_3JF_2 läßt sich jedoch durch Komplexbildung mit organischen Stickstoff-Basen stabilisieren.

So bildet es mit Acetonitril, Pyridin und Chinolin thermisch stabile 1:1-Komplexe, die im Überschuß des jeweiligen Adduktbildners oder in den anderen Adduktbildnern unzersetzt löslich sind.

Es ist nicht auszuschließen, daß sich auch 1:2-Komplexe bilden, jedoch haben wir stets nach dem Trocknen im Vakuum die 1:1-Verbindungen erhalten. Die Addukte werden dargestellt durch Umsetzung einer Suspension von CF_3JF_2 in CCl_3F bei *ca.* -30° mit etwas mehr als der stöchiometrischen Menge des Adduktbildners. Alle Addukte sind weiße, sehr hydrolyseempfindliche Festkörper. Im zugeschmolzenen Röhrchen zersetzt sich $\text{CF}_3\text{JF}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ab 5° ; $\text{CF}_3\text{JF}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ab 124° und $\text{CF}_3\text{JF}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ ab 153° unter Jodentwicklung. Aus Lösungs- und Zersetzungsversuchen ergibt sich erwartungsgemäß eine Reihe fallender Stabilität gemäß: $\text{CF}_3\text{JF}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N} > \text{CF}_3\text{JF}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} > \text{CF}_3\text{JF}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum einer Lösung von CF_3JF_2 in Acetonitril mit CCl_3F als innerem Standard zeigt eine Aufspaltung der zwei zu erwartenden Signale in ein Triplett und ein Quadruplett. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum einer Lösung des $\text{CF}_3\text{JF}_2 \cdot \text{Pyridin}$ -Komplexes in Pyridin als Lösungsmittel ist mit dem Spektrum der acetonitrilischen Lösung fast identisch. Es sind ebenfalls die beiden zu erwartenden

den Multipletts vorhanden. Lediglich eine geringe Verschiebung des Triplets der CF_3 -Gruppe zu höherem Feld und des Quadrupletts der JF_2 -Gruppe zu niedrigerem Feld ist zu beobachten. Dieser Effekt beruht auf der steigenden Donorwirkung des Lösungsmittels bzw. Adduktbildners und wird auch von Spaziante und Gutmann⁹ bei den ^{19}F -NMR-Untersuchungen von CF_3J in verschiedenen Lösungsmitteln beobachtet. Da lediglich ein einziges JF_2 -Signal beobachtet wird, müssen die beiden Fluoratome äquivalent sein. Die NMR-Daten im Vergleich zu den von Winfield *et al.*³ gemessenen Daten sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Kopplungskonstante beträgt 6,5 Hz.

TABELLE 1

 ^{19}F -NMR-DATEN FÜR CF_3JF_2 UND CF_3J

	Chem. Verschiebung (p.p.m.)	
	CF_3 -Gruppe	JF_2 -Gruppe
CF_3J in CH_3CN	7,63	—
CF_3JF_2 in CH_3CN	33,72	175,74
$\text{CF}_3\text{JF}_2 \cdot \text{Pyridin}$ in CH_3CN	37,63	174,60
$\text{CF}_3\text{JF}_2(\text{C}_6\text{F}_{14})^8$	28,8	172,7

Aus den bisher gemachten Beobachtungen und aus Analogiebetrachtungen ist anzunehmen, daß das CF_3JF_2 -Molekül trigonal-pyramidal gebaut ist, wobei die beiden Fluoratome axial und die CF_3 -Gruppe äquatorial angeordnet sind. Dies ist auch in Übereinstimmung mit der nach Gillespie¹⁰ für ein AB_3E_2 -System zu fordernden Anordnung der drei Liganden um das Zentralatom. Nachgewiesen wurde diese Struktur für die Halogentrifluoride ClF_3 , BrF_3 und JF_3 , wobei ja das CF_3JF_2 als Derivat des Jodtrifluorids aufzufassen ist. Im festen Zustand ist CF_3JF_2 sicherlich — genau wie Jodtrifluorid¹¹ — über Fluorbrücken polymerisiert. Eindeutigere Aussagen über die Struktur sind aus den Schwingungsspektren zu erwarten, deren Deutung noch nicht abgeschlossen ist.

EXPERIMENTELLES

Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit dem 90-MHz-Gerät HFX 10 der Fa. Bruker, mit CCl_3F als innerem Standard aufgenommen. Sämtliche Umsetzungen wurden unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

Trifluormethyljodid CF_3J

Trifluormethyljodid wurde nach der Vorschrift von Haszeldine¹² aus Silbertrifluoracetat und Jod hergestellt und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Trifluormethyljod-Difluorid CF₃JF₂

Die Fluorierung wurde in der schon früher beschriebenen Fluorierungsapparatur^{4,5} durchgeführt. Dazu wurden 9,3 g CF₃J (47,5 mMol) bei -78° in ca. 500 ml CCl₃F einkondensiert und die Lösung mit einem vorgekühlten Gemisch von Fluor und Stickstoff im ungefähren Verhältnis 1:5 unter intensivem Rühren im Verlauf von 2,5 Stunden umgesetzt. CF₃JF₂ bildete sich als weißer, hydrolyseempfindlicher Festkörper, der durch Tieftemperaturfiltration isoliert und nach mehrmaligem Waschen mit kaltem CCl₃F bei $-78^{\circ}/10^{-2}$ Torr während 48 Stunden getrocknet wurde. CF₃JF₂ zersetzte sich langsam ab 0° , bei schnellem Erwärmen erfolgte bei 31° rasche Zersetzung. Analyse: gefunden: 54,4% J; 16,5% hydrolysierbares F; Verhältnis J:Gesamt-F 1:5,0; (Ox.-stufe des Jods +3,0); berechnet: 54,27% J; 16,34% hydrolysierbares F; Verhältnis J:Gesamt-F 1:5,0; (Ox.-stufe des Jods +3,0).

*Komplexe von CF₃JF₂ mit organischen stickstoffhaltigen Basen**Allgemeine Vorschrift*

Bei -30° wurde eine Suspension von CF₃JF₂ in CCl₃F mit etwas mehr als der stöchiometrischen Menge des Komplexbildners unter Rühren tropfenweise versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es bildete sich der jeweilige Komplex als sehr voluminöser weißer Festkörper, der durch Filtration isoliert und nach mehrmaligem Waschen mit CCl₃F im Vakuum getrocknet wurde. Auf diese Art ließen sich die 1:1-Komplexe mit Pyridin und Chinolin erhalten. Bei der Darstellung des Acetonitril-Komplexes durfte wegen der leichteren Zersetzlichkeit die Temperatur nicht über 0° erhöht werden.

Analysen: CF₃JF₂•CH₃CN: gefunden: 45,7% J; 13,7% hydrolysierbares F; Verhältnis J:Hydr.-F 1:2,0; (Ox.-stufe des Jods +3,2); berechnet: 46,18% J; 13,81% hydrolysierbares F; Verhältnis J:Hydr.-F 1:2,0; (Ox.-stufe des Jods +3,0). CF₃JF₂•C₅H₅N: gefunden: 40,6% J; 12,3% hydrolysierbares F; Verhältnis J:Hydr.-F 1:2,0; (Ox.-stufe des Jods +3,0); berechnet: 40,55% J; 12,14% hydrolysierbares F; Verhältnis J:Hydr.-F 1:2,0; (Ox.-stufe des Jods +3,0). CF₃JF₂•C₉H₇N: gefunden: 35,8% J; 10,9% hydrolysierbares F; Verhältnis J:Hydr.-F 1:2,0; (Ox.-stufe des Jods +3,0); berechnet: 34,95% J; 10,47% hydrolysierbares F; Verhältnis J:Hydr.-F 1:2,0; (Ox.-stufe des Jods +3,0).

Stabilitätsreihe der Komplexe

Aus Lösungs- und Fällungsversuchen ergab sich eine Reihe fallender Stabilität CF₃JF₂•C₉H₇N > CF₃JF₂•C₅H₅N > CF₃JF₂•CH₃CN. Aus einer Lösung von CF₃JF₂•CH₃CN in Pyridin bzw. Chinolin wurde der stabilere Pyridin- bzw. Chinolin-Komplex, aus einer Lösung von CF₃JF₂•C₅H₅N in Chinolin der stabilere Chinolin-Komplex isoliert. Dagegen wurde aus Lösungen der stabileren Komplexe in den schwächeren Adduktbildnern jeweils der stabilere Komplex

wiedergewonnen. Die Zersetzungspunkte wurden zu 5° ($\text{CF}_3\text{JF}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$), 124° ($\text{CF}_3\text{JF}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) und 153° ($\text{CF}_3\text{JF}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$) gefunden.

DANKSAGUNG

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

LITERATUR

- 1 M. SCHMEISSER UND E. SCHARF, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 524.
- 2 C. S. RONDESTVEDT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3054.
- 3 O. R. CHAMBERS, G. OATES UND J. M. WINFIELD, *Chem. Comm.*, (1972) 839.
- 4 M. SCHMEISSER, W. LUDOVICI, D. NAUMANN, P. SARTORI UND E. SCHARF, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 4214.
- 5 E. LEHMANN, D. NAUMANN UND M. SCHMEISSER, *Z. anorg. Chem.*, 388 (1972) 1.
- 6 A. P. MODICA AND S. J. SILLERS, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 3283.
- 7 L. STEIN in V. GUTMANN (Hrsg.), *Halogen Chemistry*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1967, S.177.
- 8 J. BAUMANN, L. DENEKEN, D. NAUMANN UND M. SCHMEISSER, unveröffentlicht.
- 9 P. M. SPAZIANTE UND V. GUTMANN, *Inorg. Chim. Acta*, 5 (1971) 273.
- 10 R. J. GILLESPIE, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 885.
- 11 E. LEHMANN, D. NAUMANN UND M. SCHMEISSER, unveröffentlicht.
- 12 R. N. HASZELDINE, *J. Chem. Soc.*, (1951) 584.