

Received: January 20, 1976

PERFLUORALKYLJOD-VERBINDUNGEN: DAS TRIFLUORMETHYLJOD-BIS-
TRIFLUORACETAT $CF_3J(OCOCF_3)_2$

DIETER NAUMANN und JÜRGEN BAUMANN

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Universität Dortmund,
4600 Dortmund 50, Postfach 500500 (Bundesrepublik Deutschland)

ZUSAMMENFASSUNG

$CF_3J(OCOCF_3)_2$ entsteht bei tiefer Temperatur aus den Reaktionen von CF_3JF_2 oder von CF_3JO mit Trifluoressigsäureanhydrid. Die Umsetzung von CF_3JF_2 mit $(CF_3CO)_2O$ verläuft über die Zwischenstufe $CF_3JF(OCOCF_3)$. Die Darstellung, die ^{19}F -NMR-Spektren und die thermische Zersetzung werden beschrieben.

SUMMARY

$CF_3I(OCOCF_3)_2$ is formed from the reactions of CF_3IF_2 or CF_3IO with trifluoroacetic anhydride at low temperature. During the reaction of CF_3IF_2 with $(CF_3CO)_2O$ $CF_3IF(OCOCF_3)$ is formed as an intermediate product. The preparation, the ^{19}F -nmr spectra and the thermal decomposition are described.

EINLEITUNG

Bei der Reaktion des Jodtrifluorids mit Trifluoressigsäureanhydrid beobachteten wir schon früher den quantitativen Austausch aller drei Fluoratome gegen Trifluoracetatgruppen [1,2]. Es bildeten sich bei dieser Reaktion Jod-tris-trifluoracetat $J(OCOCF_3)_3$ und Trifluoracetylfluorid. Außerdem gelang die Darstellung von $J(OCOCF_3)_3$ auch auf verschiedenen anderen Wegen [3]. Auch einige weitere Jod(III)-trifluoracetat-Verbindungen sind schon aus früheren Arbeiten bekannt, z.B. Per-

fluorphenyljod-bis-trifluoracetat [3] und Alkali-tetrakis-trifluoracetatojodat(III) [4].

Über Perfluoralkyljod(III)-trifluoracetate dagegen gibt es bisher nur wenige Angaben. Lyalin et al. [5] beschrieben die Umsetzung von Perfluoralkyljodiden mit Trifluorperessigsäure als allgemeine Darstellungsmethode, jedoch sind in dieser Arbeit nur kurze Angaben über die Reaktionsbedingungen und den Schmelzpunkt von $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{J}(\text{OCOCF}_3)_2$ enthalten. Bei ihren Untersuchungen stellten Lyalin et al. fest, daß bei der Reaktion mit Trifluormethyljodid nicht das erwartete Reaktionsprodukt gebildet wurde, sondern eine Spaltung der C-J-Bindung auftrat und in quantitativer Ausbeute $\text{J}(\text{OCOCF}_3)_3$ entstand. Diese Beobachtung konnten auch wir bestätigen.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Perfluoralkyljod-Verbindungen gelang es uns nun, auch das Trifluormethyljod-bis-trifluoracetat zu synthetisieren. Die am Beispiel der Trifluormethylverbindung beschriebenen Untersuchungen sind auch auf die höheren Homologen übertragbar.

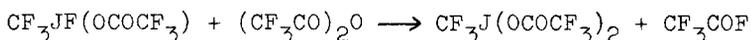
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Da die Oxidation von CF_3J sowohl mit Trifluorperessigsäure als auch mit konzentrierter Salpetersäure in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid zur Spaltung der C-J-Bindung und Bildung von $\text{J}(\text{OCOCF}_3)_3$ führte, war es zweckmäßig, zur Darstellung von $\text{CF}_3\text{J}(\text{OCOCF}_3)_2$ direkt von einer Trifluormethyljod(III)-Verbindung auszugehen, und diese bei sehr milden Reaktionsbedingungen mit Trifluoressigsäureanhydrid umzusetzen. Als geeignet erwiesen sich hierfür CF_3JF_2 und CF_3JO , die beide bei tiefer Temperatur zu $\text{CF}_3\text{J}(\text{OCOCF}_3)_2$ reagieren.

Die Fluoraustauschreaktion von CF_3JF_2 mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ muß unterhalb -40°C durchgeführt werden, da oberhalb dieser Temperatur je nach Art des Lösungsmittels bereits eine merkliche Spaltung der C-J-Bindung auftritt. Bei einer höheren Reaktionstemperatur als -40°C konnten wir als Festkörper lediglich $\text{J}(\text{OCOCF}_3)_3$ isolieren, als Gasprodukte entstanden hierbei CO , COF_2 , C_2F_6 , CF_4 und CF_3COF . Als Reaktionsmedium für die Präparation von $\text{CF}_3\text{J}(\text{OCOCF}_3)_2$ wurde überschüssiges $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, Ace-

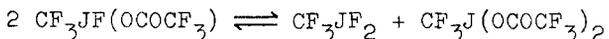
tonitril oder Trichlorfluormethan gewählt. Aus den Lösungen kann $\text{CF}_3\text{J}(\text{OCOCF}_3)_2$ als fast farbloser, sehr hydrolyseempfindlicher Festkörper isoliert werden.

Die Reaktion von CF_3JF_2 mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ verläuft über einen stufenweisen Fluoraustausch gemäß:



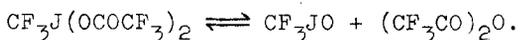
Der Nachweis des monosubstituierten Zwischenproduktes gelingt durch Messung der ^{19}F -NMR-Spektren. Hierzu wurde eine Lösung von CF_3JF_2 in CH_3CN bei -40°C sukzessive mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ versetzt. Die bei einem Molverhältnis 1:1 entstehenden Signale können einem Gemisch aus CF_3JF_2 [6], $\text{CF}_3\text{JF}(\text{OCOCF}_3)$, $\text{CF}_3\text{J}(\text{OCOCF}_3)_2$ und CF_3COF zugeordnet werden. Bei weiterer Zugabe von $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ werden die Signale von CF_3JF_2 und $\text{CF}_3\text{JF}(\text{OCOCF}_3)$ immer schwächer und verschwinden bei einem Überschuß an $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ völlig. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten sind in Tabelle 1 angegeben.

Eine Isolierung des Zwischenproduktes $\text{CF}_3\text{JF}(\text{OCOCF}_3)$ gelingt nicht. Es ist lediglich in Lösung im Gleichgewicht mit CF_3JF_2 und $\text{CF}_3\text{J}(\text{OCOCF}_3)_2$ gemäß:



existent. Wird das Lösungsmittel abdestilliert, verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts, wie es auch bei anderen vergleichbaren Fluoraustauschreaktionen beobachtet wurde.

Festes $\text{CF}_3\text{J}(\text{OCOCF}_3)_2$ liegt schon bei tiefer Temperatur im Gleichgewicht mit CF_3JO und $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ gemäß:



Die Lage dieses Gleichgewichtes ist temperaturabhängig. Die Dampfdruckkurve des $\text{CF}_3\text{J}(\text{OCOCF}_3)_2$ verläuft im Bereich zwischen -42° und -6°C linear und wird durch die Gleichung

$$\log p \text{ (mm)} = 8,993 - 1978,5/T$$

wiedergegeben. Das Vorliegen dieses Gleichgewichtes läßt sich auch zur präparativen Darstellung ausnutzen. So kann $\text{CF}_3\text{J}(\text{OCOCF}_3)_2$ ebenfalls aus der Umsetzung von CF_3JO mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ bei tiefer Temperatur in überschüssigem $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ erhalten werden.

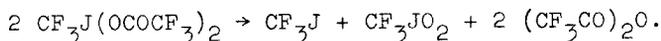
TABELLE 1

^{19}F -NMR-Spektren der bei der Reaktion von CF_3JF_2 mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ in CH_3CN auftretenden Verbindungen

Verbindung	F_{-3}CJ	Chemische Verschiebung (ppm) ^a JF $\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ $\text{C}(\text{O})\text{F}$	Kopplungskonstanten (Hz) $\text{J}(\text{FCJF})$
CF_3JF_2	-33,7 T	-175,7 Q	6,5
$\text{CF}_3\text{JF}(\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3)$	-29,3 D	-155,6 Q	9,2
$\text{CF}_3(\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3)_2$	-25,4 S	-72,7 S	-
$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	-	-75,1 S	-
$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$	-	-73,6 D +16,4 Q	-

a gegen CCl_3F als innerem Standard; negative Werte zu höherem Feld.
S = Singulett, D = Dublett, T = Triplett, Q = Quadruplett.

Oberhalb -6°C beginnt die Disproportionierung des CF_3JO in CF_3J und CF_3JO_2 [7], die eine rasche Druckerhöhung bewirkt. Somit kann die Zersetzungsreaktion durch folgende Gesamtgleichung wiedergegeben werden:



Wird die Temperatur weiter gesteigert, so tritt auch Zersetzung des CF_3JO_2 ein.

EXPERIMENTELLES

Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit dem 90 MHz-Gerät HFX 10 der Fa. Bruker aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CD}_3\text{CN}$ gewählt. Als innerer Standard diente CCl_3F .

Sämtliche Umsetzungen wurden unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt, die Lösungsmittel vor Gebrauch nach den üblichen Verfahren gereinigt.

Die Ausgangsverbindungen CF_3JF_2 [6] und CF_3JO [7] wurden nach den von uns schon früher beschriebenen Verfahren hergestellt.

Trifluormethyljod-bis-trifluoracetat $\text{CF}_3\text{J}(\text{OCOCF}_3)_2$

(a) Reaktion von CF_3JF_2 mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$

Auf 31,0 g (146 m Mol) gefrorenes $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ wurden bei -78°C 3,1 g (13,2 m Mol) CF_3JF_2 gegeben. Das Gemisch wurde langsam aufgetaut und bei -60°C 12 Stunden gerührt. Es entstand eine klare, hellgelbe Lösung; CF_3COF entwich teilweise gasförmig und konnte IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde überschüssiges $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ im Vakuum abdestilliert; $\text{CF}_3\text{J}(\text{OCOCF}_3)_2$ wurde als fast farbloser, nicht sublimierbarer Festkörper isoliert. Analyse: Gefunden: 30,2 % J; 51,7 % CF_3COO . Berechnet: 30,5 % J; 53,7 % CF_3COO .

(b) Reaktion von CF_3JO mit $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$

0,1 g (0,47 m Mol) CF_3JO wurden bei -30°C mit ca. 10 ml $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ versetzt und das Gemisch 24 Stunden gerührt. Nach

Abdestillieren des überschüssigen $(CF_3CO)_2O$ entstand fast farbloses $CF_3J(OCOCF_3)_2$, das in CH_3CN-CD_3CN gelöst und bei $-30^\circ C$ ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.

DANKSAGUNG

Wir danken Herrn Professor Dr. M. Schmeißer für seine stets großzügige Förderung und sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 M. Schmeißer, P. Sartori und D. Naumann, Chem. Ber. 103 (1970) 312.
- 2 M. Schmeißer, D. Naumann und R. Scheele, J. Fluorine Chem. 1 (1971/72) 369.
- 3 M. Schmeißer, K. Dahmen und P. Sartori, Chem. Ber. 100 (1967) 1633; 103 (1970) 307.
- 4 D. Naumann, M. Schmeißer und R. Scheele, J. Fluorine Chem. 1 (1971/72) 321.
- 5 V.V. Lyalin, V.V. Orda, L.A. Alekseeva und L.M. Yagupol'skii, Zh. Org. Khim. 6 (1970) 329; 7 (1971) 1473.
- 6 J. Baumanns, L. Deneken, D. Naumann und M. Schmeißer, J. Fluorine Chem. 2 (1973/74) 323.
- 7 D. Naumann, L. Deneken und E. Renk, J. Fluorine Chem. 5 (1975) 509.