

Received: October 2, 1979

SYNTHESEN VON ARYLJOD(III)-DIFLUORIDEN DURCH DIREKTFLUORIERUNG
VON ARYLJODIDEN [1]

D. NAUMANN und G. RÜTHER

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

SUMMARY

The aryl iodides C_6H_5I , $o-XC_6H_4I$ ($X = F, I$), $m-FC_6H_4I$ and $p-XC_6H_4I$ ($X = F, Cl, Br, I, CH_3, NO_2$) react with elemental fluorine at about $-100^\circ C$ in CCl_3F to form the corresponding aryl iodine difluorides without attack on the aromatic ring. Preparations, ^{19}F -nmr, 1H -nmr as well as Raman spectra are described.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Aryljodide C_6H_5I , $o-XC_6H_4I$ ($X = F, I$), $m-FC_6H_4I$ und $p-XC_6H_4I$ ($X = F, Cl, Br, I, CH_3, NO_2$) reagieren bei ca. $-100^\circ C$ in CCl_3F mit elementarem Fluor ohne Angriff des aromatischen Kerns zu den entsprechenden Aryljod-difluoriden. Darstellungen, ^{19}F - und 1H -NMR- sowie Ramanspektren werden beschrieben.

EINLEITUNG

Darstellungen und Untersuchungen von Organojod(III)-Verbindungen sind schon seit Anfang des Jahrhunderts Gegenstand zahlreicher Arbeiten. So sind viele Organojod-fluoride, -chloride, -oxide, -nitrate, -acetate, -trifluoracetate u.a. beschrieben worden. Die Aryljod-difluoride sind auf verschiedenen Synthesewegen zugänglich, z.B. durch Umsetzung von Jod-sylverbindungen mit 40%iger Flußsäure [2,3], durch Elektrofluorierung von Aryljodiden in Acetonitril [4], durch Reak-

tion von Aryljod-dichloriden mit Flußsäure und HgO in Methylenchlorid [5], durch Fluorierung von Aryljod-bis(trifluoracetaten) mit SF₄ [6] oder von Aryljodiden mit XeF₂ [7-9]. Durch Direktfluorierung von Aryljodiden konnte bisher jedoch lediglich von M. Schmeißer et al. das Pentafluorphenyljod-difluorid C₆F₅IF₂ dargestellt werden [10].

Im Rahmen unserer Arbeiten über Tieftemperaturfluorierungen in inerten Lösungs- oder Suspensionsmitteln haben wir elementares Fluor schon häufig als mildes Fluorierungsmittel einsetzen können. So wurden z.B. Perfluoralkyljodide in CCl₃F bei -78°C zu den Perfluoralkyljod-difluoriden R_fIF₂ und bei -40°C zu den Perfluoralkyljod-tetrafluoriden R_fIF₄ oxidiert [11,12]. Diese Fluorierungen haben wir auch erfolgreich auf nicht-fluorierte Organo-Element-Verbindungen ausdehnen können. So sollen im folgenden die Reaktionen einiger ausgewählter, verschieden substituierter Aryljodide mit elementarem Fluor beschrieben werden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Für die Durchführung der Reaktionen von elementarem Fluor mit den Aryljodiden war es zunächst erforderlich, die geeigneten Reaktionsbedingungen zu finden, bei denen a) der aromatische Kern nicht angegriffen wird, b) die C-I-Bindung erhalten bleibt und c) noch eine Oxidation des Jods stattfindet. Als günstigste Bedingungen für die Bildung der Aryljod-difluoride erwiesen sich eine Temperatur von etwa -100°C und ein F₂:N₂-Verhältnis von etwa 1:20. Als Lösungsmittel wurde CCl₃F gewählt, in dem 3-16 g des Aryljodids pro Liter gelöst wurden. Es wurde etwas mehr als die äquimolare Menge an Fluor in die Lösung eingeleitet. Die Reaktionen wurden in der schon früher beschriebenen Glasapparatur durchgeführt [13].

Bei höherer Reaktionstemperatur unter sonst gleichen Bedingungen wurde ¹⁹F-NMR-spektroskopisch auch die Bildung von Aryljod-tetrafluoriden RIF₄ nachgewiesen. So entstehen bei -78°C etwa 85% RIF₂ und 15% RIF₄, bei -60°C etwa 70% RIF₂ und 30% RIF₄. Bei höherer Temperatur treten zusätzliche NMR-Signale auf, die auf eine Fluorierung des aromatischen Kerns schließen lassen.

Eigenschaften der Aryljod-difluoride

Die Fluorierungen der folgenden 10 Aryljodide wurden von uns untersucht: C_6H_5I , $o-XC_6H_4I$ ($X = F, I$), $m-FC_6H_4I$ und $p-XC_6H_4I$ ($X = F, Cl, Br, I, CH_3, NO_2$). In allen Fällen konnten die Aryljod-difluoride RIF_2 isoliert werden, von denen $C_6H_5IF_2$, $m-FC_6H_4IF_2$ sowie $p-XC_6H_4IF_2$ ($X = F, Cl, Br, CH_3, NO_2$) auch schon auf anderen Wegen synthetisiert worden sind. Die eindeutige Identifizierung gelingt durch Analyse, ^{19}F - und 1H -NMR- sowie Ramanspektren. Alle Verbindungen sind hydrolyseempfindlich und reagieren oberhalb $-25^\circ C$ langsam, bei Raumtemperatur schnell mit Glas zu den entsprechenden Jodosylverbindungen: $2 RIF_2 + SiO_2 \rightarrow 2 RIO + SiF_4$. Die Jodosylverbindungen disproportionieren langsam zu den Aryljodiden und den Jodosylverbindungen [14]: $2 RIO \rightarrow RI + RIO_2$. Bei tieferer Temperatur lassen sich die Aryljod-difluoride in Glasgefäßen unzersetzt aufbewahren.

Die Eigenschaften der Verbindungen $C_6H_5IF_2$ [3,6], $m-FC_6H_4IF_2$ [6], $p-FC_6H_4IF_2$ [6] und $p-CH_3C_6H_4IF_2$ [2,3] stimmen mit den schon früher beschriebenen überein. Der Schmelzpunkt von $p-ClC_6H_4IF_2$ liegt mit $94^\circ C$ (10^{-2} bar) niedriger als der von W. Bockemüller ermittelte Wert von $99^\circ C$ [3]; $p-BrC_6H_4IF_2$ schmilzt bei $97^\circ C$ im Vergleich zu $110^\circ C$ [2], und $p-NO_2C_6H_4IF_2$ zersetzt sich bei $155^\circ C$ verglichen mit $173,5^\circ C$ [3]. Vermutlich waren die früher beschriebenen Verbindungen $p-ClC_6H_4IF_2$ und $p-BrC_6H_4IF_2$ mit den entsprechenden Jodosylverbindungen verunreinigt. Die von W. Bockemüller beschriebenen Eigenschaften für das ockerfarbene $p-NO_2C_6H_4IF_2$ lassen bezweifeln, daß er diese Verbindung isoliert hatte.

$o-FC_6H_4IF_2$ konnte von uns erstmals dargestellt werden; es schmilzt bei $61^\circ C$ ohne Zersetzung. Von besonderem Interesse war die Fluorierung der Dijodbenzole. Die Spektren zeigen eindeutig, daß in beiden Fällen die Bis(joddifluoride) $o-C_6H_4(IF_2)_2$ und $p-C_6H_4(IF_2)_2$ gebildet wurden. Es gelang nicht, die Mono-(joddifluoride) $IC_6H_4IF_2$ nachzuweisen. Wird ein Unterschubß an Fluor eingesetzt, so entstehen stets $C_6H_4(IF_2)_2$ neben unumgesetztem Dijodbenzol. Dies kann dadurch erklärt werden, daß bei

der primären Fluorierung eines Jodatoms das zweite Jodatom so stark positiv polarisiert wird, daß ein Angriff des Fluors leichter an diesem Jodatome erfolgen kann als an noch nicht fluoriertem Dijodbenzol. Beide Verbindungen sind farblose Festkörper, viel leichter hydrolysierbar und lichtempfindlicher als die Aryl-mono(joddifluoride). $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{IF}_2)_2$ zersetzt sich ab 0°C (10^{-2} bar) unter Jodentwicklung, während $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{IF}_2)_2$ bis 150°C (10^{-2} bar) stabil ist.

Diese am Beispiel der aufgeführten Aryljodide erhaltenen Ergebnisse der Direktfluorierung sind wohl generell auf alle weiteren Aryljodide übertragbar.

^{19}F -NMR-Spektren der Aryljod-difluoride

Die chemischen Verschiebungen der IF_2 -Gruppe in den Aryljod-difluoriden sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Sie stimmen überein mit den Werten, die auch schon für die Perfluoralkyljod-difluoride gefunden wurden [12].

TABELLE 1

^{19}F -NMR-Spektren der IF_2 -Gruppe in den Aryljod-difluoriden

Verbindung	Chem.Verschiebung (ppm) ⁺
$\text{C}_6\text{H}_5\text{IF}_2$	174,0
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_2$	174,3
$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$	173,5
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$	173,4
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_2$	172,8
$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{IF}_2)_2$	173,6
$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{IF}_2)_2$	158,8
$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$	172,3
$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$	172,7
$o\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$	162,4

⁺ In gesättigter THF-Lösung bei -40 bis -50°C ; alle Werte zu höherem Feld gegen CCl_3F als innerem Standard.

In allen Verbindungen erscheint die IF_2 -Gruppe als Singulett. Es tritt keine Kopplung mit den Ringprotonen auf. Auch

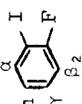
bei den o- und p-Phenylen-bis(joddifluoriden) ist jeweils nur ein Singulett zu beobachten. Dies spricht für eine Äquivalenz aller Fluoratome. Ebenfalls in p-CH₃C₆H₄IF₂ wird nur ein einziges Signal gefunden; das bedeutet, daß bei der Direktfluorierung die CH₃-Gruppe genauso wie der aromatische Kern nicht angegriffen wird.

In m-FC₆H₄IF₂ und p-FC₆H₄IF₂ erscheint die IF₂-Gruppe bei etwas tieferem Feld als von V.V. Lyalin et al. angegeben (175,4 bzw. 173,5 ppm) [15]; dies ist auf unterschiedliche Lösungsmittel zurückzuführen. In den drei Fluorphenyljod-difluoriden sind neben den Singulett für die IF₂-Gruppen noch die Multipletts der Ring-Fluoratome zu beobachten. Diese Multipletts sind identisch mit denen in den Fluorjodbenzolen; es tritt lediglich eine Verschiebung auf. Auch dies ist ein Beweis, daß keine Kopplung der IF₂-Gruppe mit dem aromatischen Kern erfolgt. Die Zentren dieser Multipletts liegen bei 97,3 ppm für o-FC₆H₄IF₂ (93,3 ppm für o-C₆H₄FI), bei 106,9 ppm für m-FC₆H₄IF₂ (108,8 ppm für m-C₆H₄FI) und bei 108,1 ppm für p-FC₆H₄IF₂ (113,3 ppm für p-C₆H₄FI).

¹H-NMR-Spektren der Aryljod-difluoride

Die chemischen Verschiebungen der Protonen in den Aryljod-difluoriden sind im Vergleich zu den unter gleichen Bedingungen bestimmten Werten der Aryljodide in Tab. 2 zusammengefaßt. Da es sich in den meisten Fällen um linienreiche Multipletts handelt, sind jeweils die Zentren der Signale angegeben. Die Zuordnung erfolgte anhand der Literaturangaben für die Aryljodide [16,17]. In allen Fällen ist die Form der Multipletts in den Aryljodiden und den Aryljod-difluoriden identisch. Es treten lediglich die erwarteten Verschiebungen zu tieferem Feld auf. Auch dies ist ein weiterer Beweis, daß keine Kopplung des aromatischen Kerns mit der IF₂-Gruppe erfolgt. Daß im Spektrum des p-C₆H₄(IF₂)₂ lediglich ein einziges Signal beobachtet wird, d.h. alle Protonen äquivalent sind, beweist, daß beide Jodatome zu IF₂-Gruppen oxidiert worden sind. Läge z.B. ein IC₆H₄IF₂ vor, so müßten verschiedene Protonensignale gefunden werden.

TABELLE 2
¹H-NMR-Spektren der Aryliod-difluoride im Vergleich zu den Aryljodiden

Rest R	Chemische Verschiebung ^{a)} (ppm) von RJ	Art des Protons ^{b)}	Chemische Verschiebung ^{a)} (ppm) von RIF ₂
C ₆ H ₅	7,32 7,83	m, p o	7,67 8,02
p-FC ₆ H ₄	7,07 7,78	m o	7,56 8,10
p-ClC ₆ H ₄	7,33 7,87	m o	7,77 8,03
p-BrC ₆ H ₄	7,39 7,75	m o	7,82 8,13
p-CH ₃ C ₆ H ₄	2,28 7,03 7,65	CH ₃ m o	2,47 7,48 7,86
p-NO ₂ C ₆ H ₄	7,98	o	8,20
	6,98	β ₁	7,58
	7,15	β ₂	7,74
	7,33	γ	7,89
	7,87	α	8,65
m-FC ₆ H ₄	6,88-7,23 7,35-7,67	m, p o	7,35-7,70 7,70-8,02
o-IC ₆ H ₄	7,34 8,16	m o	7,73 8,36
p-IC ₆ H ₄	7,78	o	8,15

a) In gesättigter THF-Lösung bei -40 bis -50°C; alle Werte gegen TMS als innerem Standard. b) Die Stellung des Protons bezieht sich jeweils auf Jod.

Ramanspektren der Aryljod-difluoride

Die Ramanspektren der Festkörper wurden bei -100°C aufgenommen. Dabei gelang es nicht, die Spektren von $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{IF}_2)_2$ und von $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ zu erhalten, da im Laserstrahl sofortige Zersetzung erfolgte. Die Moleküle RIF_2 sind als Derivate des IF_3 zu betrachten, in dem das äquatoriale Fluoratom durch den organischen Rest ersetzt ist. Die Schwingungen der aromatischen Reste bleiben in den Spektren gegenüber denen der Jodbenzole praktisch unverändert. Die zusätzlich zu den Jodbenzolen neu auftretenden Banden sind den IF_2 -Gruppen zuzuordnen. Der IF_2 -Teil der Spektren ist in Frequenzlagen und Identitätsverhältnissen vergleichbar mit dem Ramanspektrum des CF_3IF_2 [18], so daß auf eine erneute Diskussion hier verzichtet werden kann. Die intensivste Ramanbande ist $\nu \text{IF}_2(\text{A}')$ zuzuordnen. Sie tritt im IF_3 bei 488 cm^{-1} [19], im CF_3IF_2 bei 500 cm^{-1} auf. Die Schwingungsfrequenzen der IF_2 -Gruppen in den Aryljod-difluoriden sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

TABELLE 3

Schwingungsfrequenzen der IF_2 -Gruppen in den Aryljod-difluoriden (cm^{-1})

	$\nu \text{IF}_2(\text{A}')$	$\gamma \text{IF}_2(\text{A}')$	$\delta \text{IF}_2(\text{A}')$
CF_3IF_2 [18]	500	265	213
$\text{C}_6\text{H}_5\text{IF}_2$	499	242	190
$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$	480	280	220
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$	477	270	204
$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$	480	251	187
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_2$	505	260	208
$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{IF}_2)_2$	505	251	192
$o\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$	483	277	204
$m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$	484	287	241

TABELLE 4

Darstellungsbedingungen und Analysenwerte der Aryljod-difluoride

Rest R	Einwaage RI (g)	ml CCl_4	Reaktions- temp. (°C)	Fluorier- ungsdauer (min)	Farbe RIF ₂	Analyse a)				Oxid.-stufe des Jods (3,00)	Schmelzpkt. (°C)
						C					
						H %	C %	H %	I %		
C_6H_5	8	500	-110	30	weiß	2,18 (2,08)	29,55 (29,78)	15,60 (15,70)	51,97 (52,44)	3,05	ca. 36
p- FC_6H_4	8	500	-110	30	weiß	1,61 (1,55)	27,90 (27,72)	14,80 (14,61)	47,15 (48,81)	3,06	103
p- ClC_6H_4	5	1000	-105	20	weiß	1,48 (1,46)	25,89 (26,07)	13,78 (13,74)	44,15 (45,90)	3,03	94 ⁰ (10 ⁻² bar)
p- BrC_6H_4	4	1000	-100	15	weiß	1,34 (1,26)	22,22 (22,46)	11,89 (11,84)	38,67 (39,55)	2,97	97
p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	5	1000	-105	15	weiß	2,90 (2,76)	32,84 (33,02)	15,08 (14,84)	48,97 (49,57)	2,97	111 (10 ⁻² bar)
p- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	1	1000	-100	5	gelb	1,56 (1,40)	24,80 (25,11)	13,62 (13,24)	43,24 (44,22)	3,00	155 (zers.)
o- FC_6H_4	8	500	-110	30	weiß	1,64 (1,55)	27,93 (27,72)	14,59 (14,61)	48,04 (48,81)	3,03	61
m- FC_6H_4	8	500	-110	30	weiß	1,60 (1,55)	27,60 (27,72)	15,15 (14,61)	48,07 (48,81)	2,97	75
o- IC_6H_4	5	1000	-105	35	weiß	1,15 (0,99)	18,72 (17,75)	19,02 (18,72)	61,21 (62,53)	3,07	0 (zers.)
p- IC_6H_4	3	1000	-100	15	weiß	1,02 (0,99)	17,41 (17,75)	19,53 (18,72)	60,73 (62,53)	3,10	159 (10 ⁻² bar)

a) berechnete Werte in Klammern; b) hydrolysierbares Fluor

EXPERIMENTELLES

Allgemeine Vorschrift zur Fluorierung der Aryljodide

Die Fluorierungen wurden in der schon früher beschriebenen Apparatur durchgeführt [13]. Hierzu wurden 3-8 g des sorgfältig gereinigten Aryljodids in 500-1000 ml CCl_3F gelöst und auf -100 bis -110°C abgekühlt. Ein vorgekühltes Gemisch aus F_2 und N_2 im Verhältnis von 1:20 wird in die Lösung bei intensivem Rühren eingeleitet. Unmittelbar nach Einleiten des Gasgemisches ist eine Trübung erkennbar, die im Verlauf der Reaktion stärker wird. Sobald ein geringer Überschuss an Fluor eingeleitet ist, wird die Fluorzufuhr unterbrochen. Durch die Suspension wird noch etwa 1 Stunde unter Rühren N_2 geleitet. Die Aryljod-difluoride fallen dabei als farblose bis gelbe Festkörper aus und können durch Tieftemperaturfiltration isoliert werden. Die Identifizierung geschieht durch Elementaranalyse, ^{19}F - und ^1H -NMR- sowie Ramanspektren. Alle Verbindungen sind hydrolyseempfindlich und reagieren bei Raumtemperatur mit Glas; bei tiefer Temperatur können sie ohne Zersetzung in Glasgefäßen gelagert werden. Die Darstellungsbedingungen, Analysenwerte und Eigenschaften der Aryljod-difluoride sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Spektren

Die NMR-Spektren wurden in gesättigter THF-Lösung bei -40 bis -50°C gemessen. ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit dem 84,6 MHz-Gerät Typ R32 der Fa. Perkin-Elmer gegen CCl_3F als innerem Standard, die ^1H -NMR-Spektren mit dem 60 MHz-Gerät Typ A 60 D der Fa. Varian Ass. gegen TMS als innerem Standard aufgenommen.

Die Ramanspektren wurden mit dem Gerät der Fa. Coderg CPH 200 und dem 265 Exciter (Kr-Laser, Erregerlinien $15\,453,5\text{ cm}^{-1}$ und $17\,599,4\text{ cm}^{-1}$) der Fa. Spectra Physics bei -100 bis -120°C aufgenommen.

LITERATUR

- 1 Teil der Dissertation von G. Rütter, Universität Dortmund, 1978.
- 2 R.F. Weinland und W. Stille, Liebigs Ann. 328, 132 (1903).
- 3 W. Bockemüller, Ber. 64, 522 (1931).
- 4 H. Schmidt und H. Meinert, Angew. Chem. 72, 109 (1960).
- 5 W. Carpenter, J. Org. Chem. 31, 2688 (1966).
- 6 V.V. Lyalin, V.V. Orda, L.A. Alekseeva und L.M. Yagupolskii, Zh. Org. Khim. 6, 329 (1970).
- 7 J.A. Gibson, R.K. Marat und A.F. Janzen, Can. J. Chem. 53, 3044 (1975).
- 8 I.I. Maletina, V.V. Orda, N.N. Aleinikov, B.L. Korsunskii und L.M. Yagupolskii, Zh. Org. Khim. 12, 1371 (1976).
- 9 M. Zupan und A. Pollak, J. Fluorine Chem. 7, 445 (1976).
- 10 M. Schmeißer, K. Dahmen und P. Sartori, Chem. Ber. 103, 307 (1970).
- 11 M. Schmeißer und E. Scharf, Angew. Chem. 71, 524 (1959).
- 12 D. Naumann, M. Schmeißer und L. Deneken, J. inorg. nucl. Chem. Supplement 1976, 13.
- 13 E. Lehmann, D. Naumann und M. Schmeißer, Z. anorg. allg. Chem. 388, 1 (1972).
- 14 C. Willgerodt, Ber. 26, 1307 (1893).
- 15 V.V. Lyalin, G.P. Syrova, V.V. Orda, L.A. Alekseeva und L.M. Yagupolskii, Zh. Org. Khim. 6, 1420 (1970).
- 16 Sadtler Standard Spectra, publ. by Sadtler Res. Lab. Inc., USA, 1972.
- 17 W. Brügel, Kernresonanz-Spektrum und Chemische Konstitution, Bd. 1, D. Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1967.
18. E. Lehmann, D. Naumann und W. Stopschinski, Spectrochim. Acta 31A, 1905 (1975).
- 19 D. Naumann, E. Renk und E. Lehmann, J. Fluorine Chem. 10, 395 (1977).