

Received: March 28, 1983; accepted: April 25, 1983

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES IODPENTAFLUORIDS

Teil I. IOD(V)-VERBINDUNGEN MIT MONOFUNKTIONELLEN ALKOHOLATEN

HERMANN JOSEF FROHN und WOLFGANG PAHLMANN

Fachgebiet Anorganische Chemie der Universität, Gesamthochschule, Duisburg, Bismarckstr. 90, D 4100 Duisburg 1 (BRD)

SUMMARY

The behavior of iodine pentafluoride towards nucleophilic exchange of fluoride against monofunctional alcoholates in aprotic media is investigated using silylated methanol, isopropanol, tertiary butanol, phenol, alkylated phenol, and pentachlorophenol as educts. ^{19}F -NMR-spectroscopic and preparative details are given for iodine(V)-fluoride-methanolates and fluoride-oxides. Dismutation, elimination, and redox reactions involving iodine(V)-alkoxide and aryloxy-fluorides are reported.

EINLEITUNG

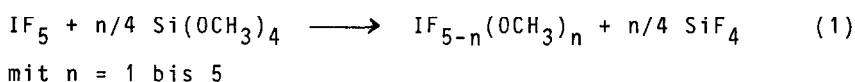
J.M. Winfield et al. veröffentlichten Metathesereaktionen von Iodpentafluorid [1, 2] und Trifluormethyliodtetrafluorid [3] mit Methylmethoxysilanen in Abwesenheit eines Solvens, wobei die Synthese des Iod(V)-tetrafluorid-methanolats und die spektroskopische Beobachtung höher substituierter Derivate des Typs $\text{IF}_{5-n}(\text{OCH}_3)_n$ ($n = 2$ bis 5) und $\text{CF}_5\text{IF}_{4-n}(\text{OCH}_3)_n$ ($n = 1$ bis 4) beschrieben wurden.

Wir berichten nun über die ^{19}F -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von IF_5 mit $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ und anderen Alkoxy- und Aryloxysilanen in polaren aprotischen Solventien und die in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtbaren Bismutierungs-, Eliminierungs- und Redoxreaktionen.

Während für die Darstellung von Derivaten des IF_5 in wenigen Fällen als Alternative zur Substitution die Oxidation von Iodverbindungen mit niedrigerer Oxidationszahl gewählt wurde ($\{\text{IF}_3(\text{SO}_3\text{F})_2$ [4] und $\text{I}(\text{OTeF}_5)_5$ [5]), ist eine analoge Vorgehensweise für die Darstellung von IF_3O - und IFO_2 -Derivaten nicht bekannt. Deshalb untersuchten wir, inwieweit der Fluorid-Alkoholat-Austausch in Kombination mit dem Fluorid-Oxid-Austausch einen Weg zu den bisher unbekanntem Verbindungsklassen der Iod(V)-alkoxid-difluorid-oxide und Iod(V)-alkoxid-dioxide bietet.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Ziel der Untersuchungen war, neben dem bekannten $\text{IF}_4(\text{OCH}_3)$ [1] die bisher nur spektroskopisch beobachteten höheren Iod(V)-fluorid-methanolate $\text{IF}_{5-n}(\text{OCH}_3)_n$ ($n = 2, 3, 4$ und 5) [2] in Substanz zu isolieren und deren Reaktivität zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden in ^{19}F -NMR-spektroskopisch kontrollierten Experimenten ca. 1,5 molare Lösungen von IF_5 sowohl in SO_2 als auch in CH_3CN und CH_2Cl_2 bei Temperaturen bis maximal $+20^\circ\text{C}$ mit sukzessiv steigenden Mengen an $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ gemäß der Metathesegleichung (1) umgesetzt; die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

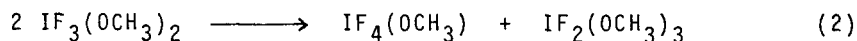


Während die Erstsitution am IF_5 bereits bei $< -50^\circ\text{C}$ sehr schnell erfolgt, erfordert jede weitere Substitution merklich höhere Temperaturen.

Bei Zugabe eines viertel Mols $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ist bereits bei -50°C das sofortige Verschwinden des AX_4 -Systems von IF_5 und das Auftauchen eines A_4 -Singulets hochfeldig von CCl_3F zu beobachten. Nach kurzer Reaktionszeit kann man aus derartigen Lösungen $\text{IF}_4(\text{OCH}_3)$ analytisch rein in hoher Ausbeute durch Kristallisation isolieren.

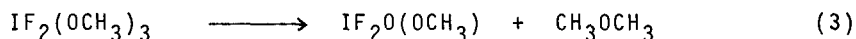
Versetzt man eine $\text{IF}_4(\text{OCH}_3)$ -Lösung sukzessiv mit einem weiteren viertel Mol $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ bei -30°C , so geht das vorher scharfe Singulett kontinuierlich in ein breites Signal ohne signifikante Änderung des ^{19}F -Shifts über; ein dem Produkt $\text{IF}_3(\text{OCH}_3)_2$ mit ψ -oktaedrischer Struktur zugeordnetes AX_2 -Spektrum entsprechend [2] konnten wir unter unseren Reaktionsbedingungen selbst bei -50°C nicht beobachten.

Das in Lösung vorliegende instabile Primärprodukt $\text{IF}_3(\text{OCH}_3)_2$ bismutiert gemäß Gleichung (2).



Die gleiche Bismutierung wird auch durch schnelles Entfernen des Lösungsmittels im resultierenden öligen Rückstand beobachtet.

Entfernt man $\text{IF}_4(\text{OCH}_3)$ durch Destillation aus dem Bismutierungsgemisch, so erhält man $\text{IF}_2\text{O}(\text{OCH}_3)$ als Eliminierungsprodukt von $\text{IF}_2(\text{OCH}_3)_3$ gemäß Gleichung (3).



Das bei der Bismutierung gemäß Gleichung (2) gebildete $\text{IF}_2(\text{OCH}_3)_3$ entsteht in Lösung als Primärprodukt bei der Umsetzung von IF_5 mit dreiviertel Mol $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$. Spontan zeigen solche Lösungen das Eliminierungsphänomen gemäß Gleichung (3) beim Evakuieren unterhalb von 0°C . Wie aus der NMR-spektroskopisch kontrollierten Eliminierung in CH_3CN hervorgeht, ist $\text{IF}_2\text{O}(\text{OCH}_3)$ in situ zwar löslich, verliert aber diese Eigenschaft nach dem Kristallisieren. Wir führen diese Eigenschaftsänderung auf die Ausbildung von Oxo-Brücken zurück, die aus Strukturuntersuchungen beim I_2O_5 [6] und IF_3O [7] her bekannt sind.

Beim Versuch, unter analogen Bedingungen vier bzw. fünf Fluor des IF_5 zu substituieren, lassen sich nicht die gewünschten Produkte in Lösung nachweisen und isolieren. Infolge von Redoxreaktionen bildet sich Iod als flüchtiges Reaktionsprodukt, während der Rückstand nicht näher untersuchte Iodoxide enthält.

TABELLE 1

^{19}F -NMR-spektroskopisch beobachtete und präparativ isolierte Produkte im System $\text{IF}_5/\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$; Shift-Werte in ppm; negativ: hochfeldig von CCl_3F

	In Lösung beobachtete Produkte (Solvens, Temperatur, ^{19}F -Shift-Werte, Signal-Form *)	Isolierte Produkte (physikalische Eigenschaften, Methode der Isolierung, Ausbeute)
Molverhältnis $\text{CH}_3\text{O}/\text{IF}_5 = 0$	<u>IF_5:</u>	
	SO_2 : -30°C 54,4 Q 5,6 D	
	CH_3CN : -30°C 50,1 Q 1,4 D	
	CH_2Cl_2 : 0°C 57,2 Q 9,9 D	
Molverhältnis $\text{CH}_3\text{O}/\text{IF}_5 = 1$	<u>$\text{IF}_4(\text{OCH}_3)$:</u>	<u>$\text{IF}_4(\text{OCH}_3)$:</u> Fp. 33°C , Zers. 80°C fraktionierte Kristallis.
	SO_2 : -30°C - 9,4 S	aus SO_2 : 69 %
	CH_3CN : -40°C - 10,1 S	
	CH_2Cl_2 : -10°C - 4,5 S	aus CH_2Cl_2 : 41 %
Molverhältnis $\text{CH}_3\text{O}/\text{IF}_5 = 2$	<u>"$\text{IF}_3(\text{OCH}_3)_2$":</u>	<u>"$\text{IF}_3(\text{OCH}_3)_2$":</u>
	SO_2 : -30°C - 12 S,b	öliger Rückstand nach Abdest. d. Lösungsmittels bei $> -30^\circ\text{C}$, ab 0°C optische Zers.
	CH_3CN : -30°C - 10 S,b	Ausbeute: 89 %
	Bismutierung des Primärproduktes	Auftrennung des öligen Rückstandes durch Destillation
	a) nach Entfernen des Lösungsmittels	
	b) nach längerem Lagern der Lösung bei -30°C	<u>$\text{IF}_4(\text{OCH}_3)$:</u> Destillat 21 %, 42 % bezüglich Gl.(2)
	<u>$\text{IF}_4(\text{OCH}_3)$:</u>	<u>$\text{IF}_2\text{O}(\text{OCH}_3)$:</u> Fp. 53°C (Zers.)
	a) SO_2 : -20°C - 8 S,b	nach Kristallisation des Dest.-Rückstandes aus
	a) CH_3CN : $+10^\circ\text{C}$ - 9 S,b	CH_3CN : 35 %, 70 % bzgl. Gl.(2)
	b) CH_2Cl_2 : -20°C - 10 S,b	
<u>$\text{IF}_2(\text{OCH}_3)$:</u>		
a) SO_2 : -20°C - 18 S, sb		
a) CH_3CN : $+10^\circ\text{C}$ - 17 S, sb		
b) CH_2Cl_2 : -20°C - 18 S, sb		

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Molverhältnis $\text{CH}_3\text{O}/\text{IF}_5 = 3$	$\text{IF}_2(\text{OCH}_3)_3$: SO_2 : -30°C - 18 S, sb CH_3CN : -30°C - 18 S, sb Beim thermisch schonenden Einengen der Lösung im Vakuum: Eliminierung und Bildung einer Suspension: $\text{IF}_2\text{O}(\text{OCH}_3)_3$: CH_3CN : -10°C 2 S, sb (nur <u>in situ</u> löslich)	$\text{IF}_2\text{O}(\text{OCH}_3)_3$: Fp. 52-53°C (Zers.) aus SO_2 kristallisiert: 50%
--	---	--

Molverhältnis $\text{CH}_3\text{O}/\text{IF}_5 = 4$ bzw. 5	keine IF-Signale mehr beobachtbar Redoxreaktion: I_2 -Bildung	I_2 als flüchtiges Produkt undefinierte IO_x -Verbindungen als Rückstand
---	---	---

*) S: Singulett - D: Dublett - Q: Quintett - b: breites Signal -
sb: sehr breites Signal

TABELLE 2

Temperaturabhängigkeit der ^{19}F -NMR-Shifts δ (ppm) und Halbwertsbreiten $b_{1/2}$ (Hz) bei $\text{CH}_3\text{-CN}$ -Lösungen von
a) " $\text{IF}_3(\text{OCH}_3)_2$ ", b) dem Bismutierungsgemisch
 $\text{IF}_4(\text{OCH}_3)/\text{IF}_2(\text{OCH}_3)_3$ und c) $\text{IF}_2\text{O}(\text{OCH}_3)$

Temp. (°C)	a) " $\text{IF}_3(\text{OCH}_3)_2$ "		b) $\text{IF}_4(\text{OCH}_3)$ $\text{IF}_2(\text{OCH}_3)_3$				c) $\text{IF}_2\text{O}(\text{OCH}_3)$	
	δ	$b_{1/2}$	δ	$b_{1/2}$	δ	$b_{1/2}$	δ	$b_{1/2}$
+ 50			- 8,2	107	- 19,8	227		
+ 40			- 8,7	75	- 19,8	227	3,0	31
+ 30							2,9	56
+ 20							2,4	88
+ 10			- 9,0	63	- 18,7	175		
0	- 9,2	44					2,4	110
- 10	- 9,3	38						
- 20	- 9,9	25					2,0	132
- 30	- 10,2	20	- 9,8	15	- 18,2	113		
- 40	- 10,4	15						
- 50	- 10,7	10	- 10,1	10	- 18,2	38		

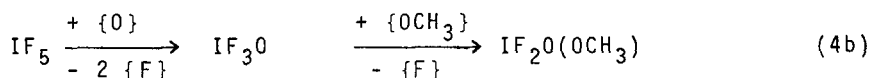
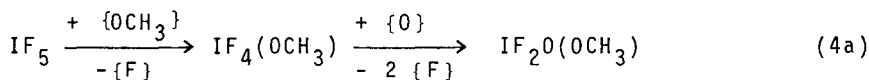
Charakteristisch für die im System $\text{IF}_{5-n}(\text{OCH}_3)_n$ vorherrschende Moleküldynamik kann die hohe Temperaturabhängigkeit der ^{19}F -NMR-Signalthalbwertsbreiten gewertet werden. Während reines IF_5 , reines $\text{IF}_4(\text{OCH}_3)$ und beide nebeneinander zwischen -50 und $+50$ °C praktisch unverändert scharfe Signale liefern, beobachtet man bei " $\text{IF}_3(\text{OCH}_3)_2$ ", im Bismutierungsgemisch $\text{IF}_4(\text{OCH}_3)/\text{IF}_2(\text{OCH}_3)_3$ und bei $\text{IF}_2(\text{OCH}_3)_3$ mit steigender Temperatur breiter werdende Signale; bei $\text{IF}_2\text{O}(\text{OCH}_3)$ ist die Temperaturabhängigkeit genau umgekehrt (Tabelle 2).

Umsetzungen von Iodpentafluorid mit Tetramethoxysilan in Gegenwart von Hexamethyldisiloxan

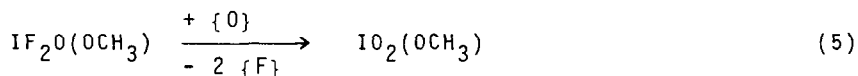
Außer durch Eliminierung lassen sich Iod(V)-fluorid-methanolat-oxide auch systematisch durch konsekutive Reaktionen von IF_5 mit $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ als CH_3O -Überträger und $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ als O -Überträger synthetisieren (Tabelle 3).

Da CH_3CN in der Lage ist, IF_3O in situ in Lösung zu halten, ist es bevorzugtes Solvens für die Reaktionsfolge (4 b).

Sowohl bei der Reaktionsfolge (4 a) als auch bei (4 b) kann man $\text{IF}_2\text{O}(\text{OCH}_3)$ in hohen Ausbeuten isolieren.



Die beiden Fluoratome des $\text{IF}_2\text{O}(\text{OCH}_3)$ können weiter durch Sauerstoff ersetzt werden (5) und man erhält praktisch quantitativ $\text{IO}_2(\text{OCH}_3)$, einen mit IFO_2 [8] verwandten, unlöslichen Feststoff, der bis zum Zersetzungspunkt von 80 °C nicht schmelzbar ist.



Thermische Instabilität und Hydrolyseempfindlichkeit, die ungefähr parallel laufen, nehmen in der Reihe der Monomethanolat-Verbindungen mit sinkendem Fluorgehalt ab:

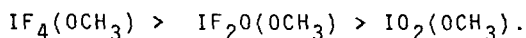


TABELLE 3

^{19}F -NMR-spektroskopisch beobachtete und präparativ isolierte Produkte im System
 $\text{IF}_5/[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}/\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$

Molverhältnis $\text{IF}_5/[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}:\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	In CH_3CN -Lösung (bei 0°C) beobachtete Produkte (^{19}F -NMR-Shifts δ (ppm), Signalform*)	Isolierte Produkte (Methode, Ausbeute)
1 : 1 : 0	IF_3O : 18,0 S, b (bei 35°C)	
4 : 4 : 1	$\text{IF}_2\text{O}(\text{OCH}_3)$: 2,7 S, b $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$: -156,3 M $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$: -155,7 M	$\text{IO}_2(\text{OCH}_3)$: Fp. 80°C (Zers.) Kristallisation, 81 %
4 : 0 : 1	$\text{IF}_4(\text{OCH}_3)$: -10,7 S	
4 : 4 : 1	$\text{IF}_2\text{O}(\text{OCH}_3)_3$: 2,5 S, b $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$: -156,0 M	$\text{IF}_2\text{O}(\text{OCH}_3)$: Fp. 52°C (Zers.) Kristallisation, 55 %

* S = Singulett; M = Multipllett; b = breites Signal

TABELLE 4

Umsetzungen von IF₅ mit silylierten α-verzweigten Alkoholen sowie silylierten Phenolen in CH₂Cl₂

Eingesetztes Silan	In Lösung beobachtete Produkte	Isolierte Produkte;
Molverhältnis IF ₅ :Silan	(¹⁹ F-Shift δ(ppm), Signalform*, Anmerkungen	
Reaktionstemperatur	Temperatur: - 10 °C	
Si[(OCH(CH ₃) ₂) ₄		
4 : 1	IF ₄ [OCH(CH ₃) ₂]: - 3,7 S (CH ₃) ₂ CHF: - 164,9 M [9]	Zersetzung > - 10 °C unter Gasentwicklung und Bildung von I ₂
2 : 1	IF ₃ [OCH(CH ₃) ₂] ₂ : - 6,7 S, b (CH ₃) ₂ CHF: - 164,9 M [9]	
(CH ₃) ₃ SiOC(CH ₃) ₃		
1 : 1	(CH ₃) ₃ SiF: - 157,0 M (CH ₃) ₃ CF: - 134,3 M [9]	Zersetzung > - 50 °C unter Gasentwicklung und Bildung von I ₂
- 50 °C		
(CH ₃) ₃ SiOC ₆ H ₅		
1 : 1	-	Heftige Zersetzung unter I ₂ -Bildung bei - 50 °C
- 50 °C		
(CH ₃) ₃ SiO[2,6-C(CH ₃) ₃ -4-CH ₃ -C ₆ H ₂]		
1 : 1	(CH ₃) ₃ SiF: - 156,3 M	Zersetzung unter I ₂ -Bildung ab - 20 °C
- 20 °C		
(CH ₃) ₃ SiOC ₆ Cl ₅		
1 : 1	IF ₅ : keine Reaktion bis + 20 °C gelbe Suspension (CH ₃) ₃ SiF: - 156,8 M keine I-F-Signale - 92 S (nicht zuzuordnendes Nebenprodukt)	gelbe Kristalle: C ₁₂ Cl ₁₀ O ₂ [10]
Pyridin-Zusatz		

* S = Singulett; M = Multiplett; b = breites Signal

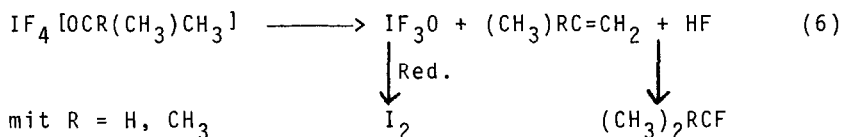
Umsetzungen von Iodpentafluorid mit α -verzweigten Alkoxy-
silanen und Phenoxysilanen

Als einzige Iod(V)-Verbindung mit einem höheren Alkoholatrest wurde $\text{IF}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)$ eindeutig charakterisiert [1]. Mit unseren Untersuchungen wollten wir prüfen, in welchem Sinne die Einführung von weiteren Methylgruppen am C-Atom, α -ständig zur I-O-Bindung, die Stabilität von I(V)-Alkoholaten beeinflusst. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Bei Einwirkung von $\text{Si}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ auf IF_5 in stöchiometrischen Verhältnissen analog der Metathesegleichung (1) konnten bei Temperaturen um -20°C in Lösung anhand von ^{19}F -Signalen und -intensitäten die Verbindungen $\text{IF}_4[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]$ und $\text{IF}_3[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ beobachtet werden. Noch unterhalb von 0°C erfolgte jedoch Zerfall unter Gasentwicklung und Bildung von $(\text{CH}_3)_2\text{CHF}$ (Vorsicht: z. T. explosionsartig!).

Wird $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}(\text{CH}_3)_3$ als Edukt eingesetzt, so beobachtet man zwar schon bei -50°C den Alkoxy-Fluor-Austausch, wie das Verschwinden von IF_5 und die Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ beweist, jedoch kann kein $\text{IF}_4[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]$ nachgewiesen werden. Statt dessen findet man als Abbauprodukt $(\text{CH}_3)_3\text{CF}$.

Beide experimentellen Befunde lassen sich mit β -Eliminierungen gemäß Gleichung (6) erklären:



Während nach (6) gebildetes Olefin sich mit HF zum spektroskopisch nachgewiesenen Alkylfluorid umsetzt, entzieht sich das IF_3O dem Nachweis, da die Eliminierungen von nicht kontrollierbaren Redoxreaktionen unter I_2 -Bildung begleitet sind. Mit analogen Phosphor(V)-fluoriden wurden ähnliche Zerfallsreaktionen, allerdings bei wesentlich höheren Temperaturen, beobachtet [9].

Mit Trimethylsilyl-Derivaten des Phenols, des 2,6-Di(tertiärbutyl)-4-methyl-phenols und des Pentachlorphenols

schließlich traten im Vergleich zu den bisher diskutierten Systemen Redoxreaktionen in den Vordergrund, wobei die Heftigkeit der Reaktionen in obiger Reihenfolge deutlich abnahm. $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_6\text{Cl}_5$ reagierte bei RT nicht; erst nach Zusatz einer katalytischen Menge Pyridin erfolgte eine Reaktion, die bei -30°C die Isolierung eines primären Oxidationsproduktes erlaubte, der gelben, semichinoiden Verbindung $\text{C}_{12}\text{Cl}_{10}\text{O}_2$: 4-(Pentachlorphenoxy)-2,3,4,5,6-pentachlor-2,5-cyclohexadienon, die bereits früher bei Tieftemperatur-Reaktionen von $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$ mit wasserfreier HNO_3 erhalten wurde [10].

ZUSAMMENFASSUNG

Unsere Untersuchungen am IF_5 über den Austausch von Fluor gegen monofunktionelle Alkoholatreste zeigten, daß sich neben $\text{IF}_4(\text{OCH}_3)$ nur die davon abgeleiteten Oxide $\text{IF}_2\text{O}(\text{OCH}_3)$ und $\text{IO}_2(\text{OCH}_3)$ präparativ isolieren lassen und in Abwesenheit eines Lösungsmittels stabil sind.

In der Reihe der Primäraustauschprodukte $\text{IF}_{5-n}(\text{OCH}_3)_n$ nimmt die Beständigkeit in Lösung mit steigendem n infolge von Ausweichreaktionen wie Bismutierungs-, Eliminierungs- und Redoxreaktionen ab.

Variiert man den Verzweigungsgrad des Alkoholatrestes in α -Stellung, so sinkt die Stabilität des entsprechenden $\text{IF}_{5-n}(\text{OR})_n$ -Produktes und u.a. werden dabei Alkylfluoride eliminiert.

Beim Übergang zu Phenolaten lassen sich I(V)-Phenolate auch intermediär nicht mehr nachweisen. Während der Fluor-Phenolat-Austausch unkontrolliert abläuft, läßt sich durch sterisch anspruchsvolle oder elektronenziehende Gruppen im aromatischen Ring die Reaktivität moderieren. So kann man im Falle des Pentachlorphenolats ein semichinoides Produkt isolieren.

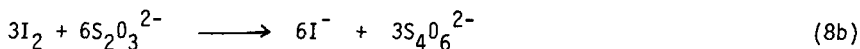
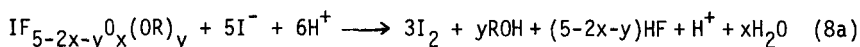
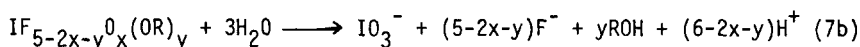
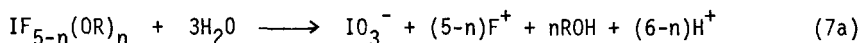
EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Umsetzungen erfolgten unter Feuchtigkeitsausschluß in Quarzapparaturen.

Iodpentafluorid wurde durch Reaktion von Iod mit elementarem Fluor dargestellt [11] und durch fraktionierte Kondensation gereinigt.

Alkoxy- und Aryloxysilane sowie Hexamethyldisiloxan wurden nach Literaturvorschriften präpariert.

Die molaren Massen der Iod(V)-Verbindungen lassen sich aus Neutralisationstitrationsen der Hydrolysate unter Zugrundelegen der Hydrolysegleichungen (7) sowie aus iodometrischen Titrationsen (KI/H₂SO₄-Zusatz, Titer: 0,1m Na₂S₂O₃) gemäß Redoxgleichung (8) berechnen.



Der Fluoridgehalt wurde nach Hydrolyse in gepufferten Lösungen mittels ionenselektiver Elektrode (Fa. Orion: 94-09) potentiometrisch gemessen.

¹⁹F-NMR-Spektren wurden bei 56,4 MHz mit einem Perkin Elmer R12B-Spektrometer (VTP-Meßkopf) aufgenommen. Verschiebungen beziehen sich auf CCl₃F (interner Standard); Hochfeldverschiebungen mit negativem Vorzeichen.

Iod(V)-tetrafluorid-methanolat

Eine Lösung von 18,6 g (83,8 mmol) IF₅ in 150 ml SO₂ wird bei - 70 °C mit 3,2 g (21,0 mmol) Si(OCH₃)₄ in 40 ml SO₂ versetzt. Man läßt unter Rühren langsam bis zum Siedepunkt des Solvens erwärmen, dampft SO₂ bis auf 20 ml Restvolumen ab und kühlt zwecks Kristallisation auf - 70 °C ab. Nach Abfiltration bei tiefer Temperatur und Trocknung bei 0 °C und ca. 10⁻⁵ mbar erhält man 13,5 g (57,7 mmol) IF₄(OCH₃) (69 %) als weißen, hydrolyseempfindlichen Feststoff, Fp. 33 - 34 °C, Zers.: ca. 80 °C; gut löslich in SO₂ und CH₃CN, weniger gut in CH₂Cl₂, CCl₃F und CCl₂FCClF₂.

Durch Umsetzung von 6,3 g (28,4 mmol) IF₅ in 15 ml CH₂Cl₂ mit 1,1 g (7,2 mmol) Si(OCH₃)₄ bei - 40 °C und Kristallisation nach 15 min Reaktionszeit bei - 70 °C erhält man 2,7 g (11,5 mmol, 41 %) der Titelverbindung.

Analysen:

Neutralisationsäquivalent/ $\text{g}(\text{mol}_{\text{OH}^-})^{-1}$:	46,6 (46,79)
M/g mol^{-1} aus NA:	233,0 (233,93)
Redoxäquivalent/ $\text{g}(\text{mol}_{\text{e}^-})^{-1}$:	38,0 (38,99)
M/g mol^{-1} aus RA:	228,0 (233,93)
F 32,1 % (32,5 %)	
(berechnet für $\text{CH}_3\text{F}_4\text{IO}$)	

Iod(V)-difluorid-methanolat-oxidAus IF_5 und $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$

Zu 18,5 g (83,4 mmol) IF_5 , in 40 ml SO_2 gelöst, tropft man bei - 50 °C eine Lösung von 9,5 g (62,4 mmol) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ in 40 ml SO_2 . Nach ca. 2 h bei - 15 °C engt man die Lösung im Vakuum auf die Hälfte ein, wobei spontan Kristallisation eintritt, die man bei - 80 °C vervollständigt. Nach Filtration und Trocknung bei 0 °C und 10^{-5} mbar erhält man 9,7 g (41,5 mmol) $\text{IF}_2\text{O}(\text{OCH}_3)$ (50 %) als farblose Kristalle; Fp. 52 - 53 °C (Zers.).

Anmerkung: In situ hergestelltes und frisch gefälltes $\text{IF}_2\text{O}(\text{OCH}_3)$ ist löslich in CH_3CN . Beim Lagern tritt Alterung ein, die sich in einer Unlöslichkeit des Produktes äußert.

Analysen:

Neutralisationsäquivalent/ $\text{g}(\text{mol}_{\text{OH}^-})^{-1}$:	67,7 (70,64)
M/g mol^{-1} aus NA:	203,1 (211,93)
Redoxäquivalent/ $\text{g}(\text{mol}_{\text{e}^-})^{-1}$:	35,6 (35,32)
M/g mol^{-1} aus RA:	213,6 (211,93)
F 16,4 % (17,9 %)	
(berechnet für $\text{CH}_3\text{F}_2\text{IO}_2$)	

Aus IF_5 , $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$

Eine Lösung von 7,8 g (35,2 mmol) IF_5 in 20 ml CH_3CN wird bei - 80 °C unter Rühren mit 1,3 g (8,5 mmol) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ in 15 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach ca. 2 h bei - 10 °C zieht man im Vakuum CH_2Cl_2 mit SiF_4 weitgehend ab und gibt zur verbleibenden $\text{IF}_4(\text{OCH}_3)\text{-CH}_3\text{CN}$ -Lösung bei - 30 °C 5,7 g (39,0 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ langsam hinzu. Nach ca. 1 h bei - 10 °C kristallisiert man bei - 60 °C und erhält nach Filtration und Trocknung bei 0 °C und 10^{-5} mbar 4,1 g (19,3 mmol) $\text{IF}_2\text{O}(\text{OCH}_3)$ (55 %).

Bismutierung und Eliminierung bei $\text{IF}_3(\text{OCH}_3)_2$

17,0 g (76,6 mmol) IF_5 , in 30 ml SO_2 gelöst, werden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit 5,8 g (38,1 mmol) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ in 30 ml SO_2 versetzt; die Temperatur wird langsam auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gesteigert. Nach Abziehen des Solvens bei $> -30\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum verbleiben 16,6 g (67,5 mmol) $\text{C}_2\text{H}_6\text{F}_3\text{IO}_2$ (89 %) als blaßgelbes Öl, glasartig bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$, langsame Zersetzung ab $0\text{ }^\circ\text{C}$.

Analysen:

Neutralisationsäquivalent/ $\text{g}(\text{mol}_{\text{OH}^-})^{-1}$:	58,1 (61,49)
M/g mol^{-1} aus NA:	232,4 (245,97)
Redoxäquivalent/ $\text{g}(\text{mol}_{\text{e}^-})^{-1}$:	41,2 (41,00)
M/g mol^{-1} aus RA:	247,2 (245,97)
(berechnet für $\text{C}_2\text{H}_6\text{F}_3\text{IO}_2$)	

Aus diesem Öl erhält man durch Kurzwegdestillation bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ und 10^{-5} mbar (Vorlage: $-80\text{ }^\circ\text{C}$) 3,8 g (16,2 mmol) $\text{IF}_4(\text{OCH}_3)$ (21 %); 42 % entsprechend Gleichung (2).

Der Destillationsrückstand wird bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ in 20 ml CH_3CN gelöst. Nach kurzzeitigem Evakuieren beobachtet man spontane Kristallisation und man erhält nach Filtration bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 5,7 g (26,9 mmol) $\text{IF}_2\text{O}(\text{OCH}_3)$ (35 %); 70 % entsprechend Gleichung (2).

Iod(V)-methanolat-dioxid

Zu einer Lösung von 4,2 g (18,9 mmol) IF_5 in 10 ml CH_3CN und 50 ml CH_2Cl_2 gibt man bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 3,1 g (21,2 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ in 25 ml CH_2Cl_2 und zieht langsam bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und CH_2Cl_2 im Vakuum ab. Die verbliebene Lösung versetzt man dann mit 0,72 g (4,7 mmol) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ und läßt unter Abpumpen des SiF_4 auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmen. Schließlich tropft man bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 3,1 g (21,2 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ in 25 ml CH_2Cl_2 hinzu und pumpt bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gebildetes $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ neben CH_2Cl_2 ab, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Man läßt noch 15 h lang bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ nachreagieren und erhält nach Filtration und Trocknung bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ und 10^{-5} mbar 2,9 g (15,3 mmol) $\text{IO}_2(\text{OCH}_3)$ (81 %) als weißen Feststoff; Zersetzung ab $80\text{ }^\circ\text{C}$, unlöslich in allen nicht zersetzenden Lösungsmitteln.

Analysen:

Neutralisationsäquivalent/g(mol _{OH⁻}) ⁻¹ :	184,0 (189,94)
M/g mol ⁻¹ aus NÄ:	184,0 (189,94)
Redoxäquivalent/g(mol _{e⁻}) ⁻¹ :	31,6 (31,66)
M/g mol ⁻¹ aus RÄ:	189,6 (189,94)
(berechnet für CH ₃ IO ₃)	

Zur Reaktion von Iodpentafluorid mit α -verzweigten Alkoxy-
silanen sowie mit Phenoxysilanen

Ca. 1,5 molare Lösungen von IF₅ in CH₂Cl₂ wurden unter Rühren bei - 50 °C mit stöchiometrischen Mengen an 1,5 molaren CH₂Cl₂-Lösungen von Si[OCH(CH₃)₂]₄, (CH₃)₃SiOC(CH₃)₃, (CH₃)₃SiOC₆H₅, (CH₃)₃SiO(2,6-^tC₄H₉-4-CH₃-C₆H₂) und (CH₃)₃SiOC₆Cl₅ umgesetzt.

Versuchsparameter und -ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Die semichinoide Verbindung C₁₂Cl₁₀O₂ wurde durch IR und Fp. identifiziert [10].

DANK

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes NW danken wir für die finanzielle Förderung unserer Arbeiten; Herrn Professor Dr. P. Sartori für seine Unterstützung.

LITERATUR

- 1 G. Oates und J.M. Winfield, Inorg. Nucl. Chem. Letters 8, 1093 (1972).
- 2 G. Oates, J.M. Winfield und O.R. Chambers, J. Chem. Soc., Dalton Trans 1974, 1380.
- 3 G. Oates und J.M. Winfield, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 119.
- 4 J.E. Roberts und G.H. Cady, J. Amer. Chem. Soc. 82, 354 (1960).
- 5 D. Lentz und K. Seppelt, Z. anorg. allg. Chem. 460, 5 (1980).
- 6 K. Selte und A. Kjekshus, Acta Chem. Scand. 24, 1912 (1970).
- 7 J.W. Viers und H.W. Baird, Chem. Comm. 1967, 1093.
- 8 E.E. Aynsley, R. Nicols und P.L. Robinson, J. Chem. Soc. 1953, 623.
- 9 R. Schmutzler, J. Chem. Soc. 1964, 4551.
- 10 R. Reed jr., J. Am. Chem. Soc. 80, 219 (1958).
- 11 F. Moissan, Bull. Soc. Chim. France 29, 6 (1930).