

Received: February 3, 1984; accepted: April 20, 1984

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES IODPENTAFLUORIDS
TEIL II. IOD(V)-VERBINDUNGEN MIT α,ω -DIFUNKTIONELLEN
ALKOHOLATEN

HERMANN JOSEF FROHN und WOLFGANG PAHLMANN

Fachgebiet Anorganische Chemie der Universität -Gesamthochschule-
Duisburg, Bismarckstraße 90, D 4100 Duisburg 1 (B.R.D.)

SUMMARY

Nucleophilic substitution reactions of iodine pentafluoride with a series of homologous bifunctional alcoholates $^-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}^-$ ($n=2,3,4,5,6,12$), a geminal dialcoholate $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{O}^-)_2$ and a trifunctional alcoholate $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{O}^-)_3$ protected by $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -groups are reported. Systems with short CH_2 -chains ($n < 4$) first form short lived species $\text{IF}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{SiMe}_3, \text{IF}_4$) which rearrange to mononuclear chelates $\text{IF}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}]$ of high stability. Dialcoholates with long CH_2 -chains ($n > 4$) behave as bridging ligands forming stable multinuclear compounds $\text{IF}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}]\text{IF}_4$ and $\{\text{IF}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}]\}_m$ ($m \geq 2$). 1,4-Butanediolate is on the border line of the two systems.

Products with greater substitution $\text{IF}[\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}]_2$ ($n=2,3$) and $\text{IF}_2(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3$ are also characterized.

The dependence of ^{19}F -NMR-shifts on the nature and arrangement of ligands is discussed.

EINLEITUNG

In Teil I [1] berichteten wir über Präparation und Spektroskopie von Iod(V) - alkoholat - fluoriden mit linearen und α -verzweigten aliphatischen sowie aromatischen Alkoholaten. Dabei wurden Bismutierungs-, Eliminierungs- und Redoxreaktionen der Primärprodukte beobachtet.

Zwischenzeitlich konnte nachgewiesen werden, daß bei Ausschluß der Lewis-Säure SiF_4 (Coprodukt bei der Reaktion von IF_5 mit $\text{Si}(\text{OR})_4$ bzw. Verunreinigung durch Reaktion von hydrolytisch gebildetem HF mit silikatischem Gefäßmaterial) einige der in [1] nachgewiesenen Bismutierungs- und Eliminierungsreaktionen vermeidbar sind. Konsequenterweise wurden Silane $\text{Si}(\text{OR})_4$ als Alkoholat-Überträger durch trimethylsilylierte Alkoholate ersetzt und in Abwesenheit silikatischen Gefäßmaterials gearbeitet mit dem Ergebnis, daß Verbindungen des Typs $\text{IF}_{5-n}(\text{OR})_n$ ($n > 1$) in Lösung größere Stabilität zeigten.

Im folgenden teilen wir neben neuen Ergebnissen in dem bereits beschriebenen $\text{IF}_5 - \text{Me}_3\text{SiOCH}_3$ - System [4,5] und dem neuen $\text{IF}_5 - \text{Me}_3\text{CCH}_2\text{OSiMe}_3$ - System als Erweiterung metathetische Reaktionen von IF_5 mit α, ω -difunktionellen Alkoholaten sowie einem geminalen Dialkoholat mit.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Zur ^{19}F -NMR-spektroskopischen Verfolgung metathetischer Reaktionen behandelten wir bei $T \leq -20^\circ\text{C}$ ca. 1.5 molare Lösungen von IF_5 in CH_3CN oder CH_2Cl_2 mit sukzessiv steigenden Mengen an trimethylsilyliertem Alkohol. Wir begannen mit unzureichenden Mengen Alkoholat zur vollständiger Abreaktion eines Fluors am Iod und beobachteten die zeitliche Abhängigkeit der Bildung und Abreaktion möglicher Intermediärer bis zur Entstehung und Konstanz stabiler Endprodukte; danach wurde unter analogen Bedingungen die Alkoholatmenge stufenweise bis zum vollständigen Ersatz sämtlicher Fluor am Iod erhöht.

Ergänzende Befunde zum Fluorid - Monoalkoholat Austausch

Unter Anwendung der oben beschriebenen Vorgehensweise untersuchten wir nochmals den F - OCH_3 Austausch, nunmehr mit $\text{Me}_3\text{SiOCH}_3$ als Synthon. Ausweichreaktionen der alkoholatreicheren I(V)-Verbindungen, über die wir in [1] - bei Einsatz von $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ als Gruppenüberträger berichtet hatten waren nunmehr nicht zu beobachten.

Als Edukt setzten wir ferner $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{OSiMe}_3$ ein. Die früher bei α -verzweigten Alkoholaten mit Me_2CHO - und Me_3CO -Resten begünstigte Eliminierung von Olefinen wurde bei Einsatz dieses β -verzweigten Alkoholats verhindert.

Ergebnisse der Substitution am IF_5 mit beiden Alkoholaten, die sich weitgehend analog verhalten, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beiden trimethylsilylierten Alkoholaten gemeinsam ist ihre hohe Reaktivität gegenüber IF_5 (1) auch bereits bei -40°C .

Bei Einsetzen der Reaktion in Acetonitril verschwindet die Dublett-Struktur der IF_4 -Gruppe des IF_5 (1) zugunsten eines breiten Signals gleicher Verschiebung. Bei IF_5 -Überschuß ist das Ende des Umsatzes am Wiederauftreten des scharfen Dubletts zu erkennen.

Die chemischen Verschiebungen der Verbindungen vom Typ $\text{IF}_4(\text{OR})$ (2) sind, wie früher bereits beschrieben, lösungsmittelabhängig. Alkylierung der CH_3O -Gruppe bewirkt eine relative Tieffeldverschiebung von 2-3 ppm.

Von gleicher Qualität sind auch Verschiebungen bei Verbindungen des Typs $\text{IF}_3(\text{OR})_2$ (3), hier mit Werten von 4-5 ppm. Die für $\text{IF}_3(\text{OR})_2$ (3) erwarteten A_2X -Spektren werden nur in CH_3CN bei tiefen Temperaturen gefunden, während in CH_2Cl_2 bei gleichen Temperaturen nur ein nicht aufgelöstes Signal, ungefähr im Schwerpunkt des A_2X -Systems erscheint.

Metathesereaktionen von IF_5 mit α,ω -bis(trimethylsilylierten) Alkandiolen und einem tris(trimethylsilylierten) Alkantriole

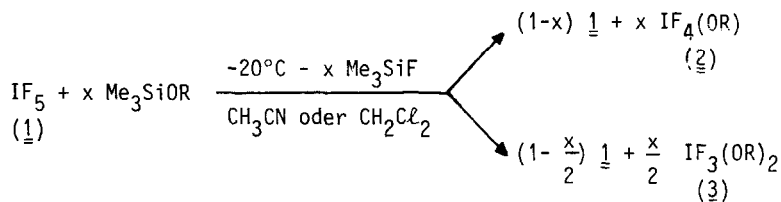
Auf der Suche nach stabilen Iod(V) - Alkoholaten ermöglichten Umsetzungen mit silylierten homologen α,ω -Alkandiolaten $^-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}^-$ ($n = 2,3,4,5,6,12$), dem β -verzweigten $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O}^-)_2$ und dem Triolat $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{O}^-)_3$ die Klärung folgender Aspekte:

- Einfluß der Kettenlänge auf Bildung und Stabilität von
 - Iod(V) - ω -silyloxyalkoholat - fluoriden (Typ 4),
 - einkernigen Iod(V) - alkandiolat - fluoriden mit chelatisierenden Liganden (Typ 6 und 9) und
 - mehrkernigen Iod(V) - alkandiolat - fluoriden mit verbrückenden Liganden (Typ 5, 7 und 10).
- Korrelation ^{19}F -NMR-spektroskopischer Daten mit dem Bindungsverhalten des Liganden (chelatisierend oder verbrückend).
- Einfluß der Zähigkeit des Liganden auf die Stabilität des resultierenden Iod(V) - alkoholat - fluorid - chelats (Vergleich der Typen 6 und 9 mit 8).

Reaktionsschema 1 gibt einen Überblick über die untersuchten Systeme und die neuen Produkte.

TABELLE 1

Fluorid - Monoalkoholat Austausch



R / Solvens	x	I(V)-Verbindungen: beobachtet bzw. isoliert; ^{19}F -NMR: δ / ppm
CH ₃ / CH ₃ CN (<u>a</u>)	0.5	$\xrightarrow{\sim 2'}$ <u>2a</u> [*] : -10.0 (S); wenig <u>3a</u> [*] ; <u>1</u> .
	2.0	<u>2a</u> $\xrightarrow{\sim 10'}$ <u>3a</u> [*] : [-80°C: -8.3 (T), -18.8 (D); J(AX) 52 Hz].
CH ₃ / CH ₂ Cl ₂ (<u>a</u>)	0.5	<u>2a</u> : -7.6 (S); wenig <u>3a</u> : -15.9 (S); <u>1</u> .
	2.0	<u>3a</u> : -14.9 (S,b).
(CH ₃) ₃ CCH ₂ / (<u>b</u>) CH ₃ CN	0.5	$\xrightarrow{\sim 2'}$ <u>2b</u> : -8.1 (S); wenig <u>3b</u> ; <u>1</u>
	2.0	<u>2b</u> $\xrightarrow{\sim 10'}$ <u>3b</u> : [-50°C: -4.3 (T); -13.6 (D); J(AX) 56 Hz].
(CH ₃) ₃ CCH ₂ / (<u>b</u>) CH ₂ Cl ₂	0.5	<u>2b</u> : -5.5 (S); <u>1</u> .
	1.0	<u>2b</u> : isoliert durch Krist.: 42 % <u>2b</u> , weißer Feststoff: Zers. 40°C, lösli. in CH ₃ CN, CH ₂ Cl ₂ .
	2.0	<u>3b</u> : -11.6 (S).

* Präparation und Eigenschaften von 2a und 3a in [1].

Die Analyse der bei diesen Untersuchungen gewonnenen spektroskopischen und präparativen Befunde ist in Tabelle 2 zusammengefaßt und läßt sich wie folgt deuten.

Für die Beurteilung des Reaktionsablaufes nützlich sind Ansätze mit unterstöchiometrischen Mengen an Silan, weil dann im Reaktionsgemisch der Nachweis und die quantitative Verfolgung der Bildung und des Verbrauchs mehrerer an den Umsetzungen beteiligter Komponenten nebeneinander gelingt.

Unmittelbar nach Zugabe des Silans - solange IF_5 (1) reagiert - bricht das Dublett seiner IF_4 -Gruppe zusammen. Mit Ende der Reaktion erlangt verbleibendes IF_5 (1) die ursprüngliche Signalauflösung wieder zurück.

Primäraustauschprodukt ist I(V) - ω -trimethylsilyloxyalkoholat - tetrafluorid (Typ 4). Die ^{19}F -NMR-Signalformen und -lagen sind $\text{IF}_4[\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ (2b) mit $\delta = -8.1$ ppm (S) vergleichbar. Gegenüber $\text{IF}_4(\text{OCH}_3)$ (2a) mit $\delta = -10.0$ ppm (S) ist ein Verschiebungsincrement eines Alkylsubstituenten zu berücksichtigen.

Erwartungsgemäß ist das Intermediär $\text{IF}_4[\text{O}(\text{CR}_2)_n\text{O}]\text{SiMe}_3$ (4) instabil gegenüber Eliminierung von Me_3SiF . Im Falle des Diolatrestes $^-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}^-$ kann die Entstehung und die Abreaktion von $\text{IF}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}]\text{SiMe}_3$ (4d) mit $\tau_{1/2} \approx 8'$ örtlich und zeitlich aufgelöst gegenüber Signalen der Folgeprodukte beobachtet werden. In den Fällen $\text{IF}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}]\text{SiMe}_3$ (4c) und $\text{IF}_4[\text{OCH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{O}]\text{SiMe}_3$ (4e) ist $\text{IF}_4[\text{O}(\text{CR}_2)_n\text{O}]\text{SiMe}_3$ (4) entweder in seiner Lage 4c oder in seiner zeitlichen Abfolge 4e nicht vom Signal des Sekundärproduktes $\text{IF}_4[\text{O}(\text{CR}_2)_n\text{O}]\text{IF}_4$ (5) zu unterscheiden. Mit Diolatresten $^-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}^-$ ($n \geq 4$) kann $\text{IF}_4[\text{O}(\text{CR}_2)_n\text{O}]\text{SiMe}_3$ (4) nicht nachgewiesen werden, vermutlich weil aufgrund der Langkettigkeit die O-terminalen Gruppen unabhängig voneinander reagieren, d.h. die α - IF_4O -Gruppe desaktiviert nicht die ω - OSiMe_3 -Gruppe, wie dies bei $n < 4$ der Fall ist.

Das durch Me_3SiF -Bildung aus $\text{IF}_4[\text{O}(\text{CR}_2)\text{O}]\text{SiMe}_3$ (4) und IF_5 (1) resultierende zweikernige Zwischenprodukt $\text{IF}_4[\text{O}(\text{CR}_2)_n\text{O}]\text{IF}_4$ (5) zeigt markante Stabilitätsunterschiede in Abhängigkeit von der Kettenlänge n.

Bei Diolaten c, d und e mit $n = 2$ und 3 ist $\text{IF}_4[\text{O}(\text{CR}_2)_n\text{O}]\text{IF}_4$ (5) instabil und lagert mit Halbwertszeiten von $2'$ bis $10'$ unter Eliminierung von IF_5 (1) in die Chelate $\text{IF}_3[\text{O}(\text{CR}_2)_n\text{O}]$ (6) um. Dagegen sind bei Diolaten g, h, i und k mit $n = 4$ bis 12 die Verbindungen $\text{IF}_4[\text{O}(\text{CR}_2)_n\text{O}]\text{IF}_4$ (5) isolierbar und von hoher thermischer Stabilität.

Tabelle 2.
Fluorid - Austausch mit α , ω - Dialkoholaten bzw. einem Trialkoholat

Alkoholat- rest	x	I (V)-Verbindungen: beobachtet bzw. isoliert: $^{19}\text{F-NMR}:\delta/\text{ppm}$ (CH_3CN , falls nicht anders spezifiziert)
$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$ (<u>e</u>)	0.5	$\xrightarrow[< 2^\circ]{-20^\circ\text{C}}$ $\underline{4c}$ bzw. $\underline{5c}$ -7.3 (S) $\xrightarrow[1/2^\circ]{-20^\circ\text{C}}$ $\underline{6c}$; +18.2 (T), -10.0 (D); J(AX) 43 Hz [6].
	1.0	Krist. CH_2Cl_2 : 43 % $\underline{6c}$, weiße Krist., Fp. 102°C; s.l. CH_3CN , CH_2Cl_2 ; l. DME.
	2.0	Rückst. CH_3CN : 84 % $\underline{9c}$, weiße Krist., Zers. ab 30°C; l.l. CH_3CN , CH_2Cl_2 ; +9.0 (S,b) (-30°C).
$\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}$ (<u>d</u>)	0.5	$\xrightarrow[< 2^\circ]{-20^\circ\text{C}}$ $\underline{4d}$ -7.8 (S) $\xrightarrow[1/2^\circ]{-20^\circ\text{C}}$ $\underline{5d}$; -7.3 (S) $\xrightarrow[1/2^\circ]{-20^\circ\text{C}}$ $\underline{6d}$; J(AX) 51 Hz; -0.9 (T), -12.8 (D);
	1.0	Krist. CH_2Cl_2 : 60 % $\underline{6d}$, weiße Krist., Fp. 85°C; l. CH_2Cl_2 , CH_3CN .
	2.0	Rückst. CH_2Cl_2 : 91 % $\underline{9d}$, gelbl. Harz, Zers. 30°C; l.l. CH_2Cl_2 ; l. CH_3CN ; -7.7 (S) (-40°C), -7.2 (S) (-20°C), -6.3 (S) (+20°C).
$\text{Me}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2$ (<u>e</u>)	0.5	$\xrightarrow[< 2^\circ]{-20^\circ\text{C}}$ $\underline{4e}$ bzw. $\underline{5e}$ -7.5 (S), -7.8 (S) $\xrightarrow[2^\circ]{-20^\circ\text{C}}$ $\underline{6e}$; +5.3 (T), -17.3 (D);
	1.0	Krist. CH_2Cl_2 : 58 % $\underline{6e}$, weiße Krist., Fp. 73°C; l. CH_2Cl_2 , CH_3CN . J(AX) 55 Hz.
	2.0	Rückst. CH_2Cl_2 : 75 % $\underline{9e}$, orang. Harz, Zers. 30°C; l. CH_2Cl_2 , CH_3CN ; [CH_2Cl_2 /-60°C: -10.1 (S,b); CH_3CN /-60°C: -6.8 (S,b)].
$\text{MeC}(\text{CH}_2\text{O})_3$ (<u>f</u>)	0.3	$\xrightarrow[< 2^\circ]{-20^\circ\text{C}}$ $\underline{4f}$; -7.3 (S) $\xrightarrow[2^\circ]{-20^\circ\text{C}}$ $\underline{8f}$; +15.2 (S,b) $\xrightarrow[5^\circ]{+20^\circ\text{C}}$ $\underline{10f}$; -7.3 (S).
	1.0	Krist. CH_2Cl_2 : 82 % $\underline{8f}$, weiße Krist., Zers 110°C; s.l. CH_2Cl_2 , CH_3CN ; l. DME; [DME/-60°C: +12.2 (S,b)].

$O(CH_2)_4^0$ 0.5 $\xrightarrow[-20^\circ C]{< 2'}$ $\underline{5g}$: -6.9 (S);
 (g) Krist. CH_2Cl_2 : 54 & $\underline{5g}$, weiße Krist., Zers. 50°C; *l.l.* CH_3CN ; *s.l.* CH_2Cl_2 .
 1.0 $\underline{6g}$: +19.1 (T), -17.9 (D); J (AX) 51 Hz; $\underline{7g}$: -14.0 (T), -18.5 (D); J (AX) 51 Hz
 (-40°C);
 Krist. CH_3CN : 68 & Mischung $\underline{6g}$ u. $\underline{7g}$, weiße Krist., Fp. 12-15°C;
l. CH_3CN , CH_2Cl_2 .

$O(CH_2)_5^0$ 0.5 $\xrightarrow[-20^\circ C]{< 2'}$ $\underline{5h}$: -8.2 (S);
 (h) Krist. CH_2Cl_2 : 80 & $\underline{5h}$, weiße Krist., Zers. 50°C; *l.* CH_3CN ; *s.l.* CH_2Cl_2 .
 1.0 $\underline{7h}$: -3.6 (T), -14.0 (D); J (AX) 55 Hz (-40°C);
 Krist. CH_3CN : 65 & $\underline{7h}$, weiße Krist., Fp. 35°C; *l.* CH_3CN , CH_2Cl_2 .

$O(CH_2)_6^0$ 0.5 $\xrightarrow[-20^\circ C]{< 2'}$ $\underline{5i}$: -7.4 (S);
 (i) Krist. CH_2Cl_2 : 88 & $\underline{5i}$, weiße Krist., Zers. 50°C; *l.* CH_3CN ; *s.l.* CH_2Cl_2 .
 1.0 $\underline{7i}$: -4.0 (T), -13.8 (D); J (AX) 51 Hz (-40°C);
 Krist. CH_3CN : 71 & $\underline{7i}$, weiße Krist., Zers. 40°C; *s.l.* CH_3CN ; *l.* CH_2Cl_2 .

$O(CH_2)_{12}^0$ 0.5 $\xrightarrow[-20^\circ C]{< 2'}$ $\underline{5k}$: -7.8 (S);
 (k) Krist. CH_2Cl_2 : 93 & $\underline{5k}$, weiße Krist., Zers. 50°C; *l.* CH_3CN ; *s.l.* CH_2Cl_2 .
 1.0 $\underline{7k}$: -3.6 (T,b), -13.4 (D,b); J (AX) 52 Hz (-40°C);
 Krist. CH_3CN : 85 & $\underline{7k}$, weiße Krist., Zers. 40°C; *s.l.* CH_3CN , CH_2Cl_2 .

Erläuterung: *s.l.* schwer löslich, *l.l.* leicht löslich, *l.* löslich

Die ^{19}F -NMR-Verschiebungen von $\text{IF}_4[\text{O}(\text{CR}_2)_n\text{O}]\text{SiMe}_3$ (4) und $\text{IF}_4[\text{O}(\text{CR}_2)_n\text{O}]\text{IF}_4$ (5) liegen im Erwartungsbereich der IF_4 -Gruppe.

Die Bildungstendenz der Chelate $\text{IF}_3[\text{O}(\text{CR}_2)_n\text{O}]$ (6) beim 1,2-Diolat c und den 1,3-Diolaten d und e ist so groß, daß ihre Bildung selbst bei Überschuß an IF_5 (1) erfolgt; eine Rückequilibrierung [7] ist selbst bei langer Beobachtung nicht festzustellen. Die Diolate h bis k mit $n \geq 5$ bilden keine Chelate mehr.

Erst nach Einstellung des stöchiometrisch richtigen IF_5 - Alkoholat - Eduktverhältnisses erhält man bei $n \geq 5$ Verbindungen des Typs $\{\text{IF}_3[\text{O}(\text{CR}_2)_n\text{O}]\}_m$ (7) von zwar gleicher empirischer Formel wie $\text{IF}_3[\text{O}(\text{CR}_2)_n\text{O}]$ (6), jedoch mit mehrkernigem Aufbau. Als "borderline-Typ" ist 1,4-Butandiolat (g) anzusprechen. Wie bei den längerkettigen Diolaten ist die zweikernige Verbindung $\text{IF}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]\text{IF}_4$ (5g) isolierbar und stabil. Bei der Reaktion äquimolarer Eduktmengen liegen in Lösung Chelat $\text{IF}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]$ (6g) und mehrkerniges Produkt $\{\text{IF}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]\}_m$ (7g) nebeneinander vor.

Von auffällig großer thermischer Stabilität für ein dreifach substituiertes IF_5 -Derivat ist Iod(V) - difluorid - triolat (8f) (Zers. 110°C). Bei Einwirkung von überschüssigem IF_5 (1) erfolgt im Falle von $\text{IF}_2[(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3]$ (8f) bei Raumtemperatur Rückequilibrierung zum löslichen Dreikernkomplex $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OIF}_4)_3$ (10f), der spektroskopisch mit $\text{IF}_4(\text{OR})$ (2), $\text{IF}_4[\text{O}(\text{CR}_2)_n\text{O}]\text{SiMe}_3$ (4) und $\text{IF}_4[\text{O}(\text{CR}_2)_n\text{O}]\text{IF}_4$ (5) verwandt ist.

Zur spektroskopischen Unterscheidung von Chelaten 6 und Nicht-Chelaten 7 - beide analytisch vom $\text{IF}_3(\text{OR})_2$ - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch vom A_2X -Typ - eignen sich besonders gut die Differenzen der chemischen Verschiebungen von F_A und F_X . Während die Kopplungskonstanten $J(\text{AX})$ alle im relativ engen Bereich zwischen 43 und 55 Hz liegen, nimmt der Ausdruck $\Delta\delta = |\delta(F_A) - \delta(F_B)|$ für Chelate 6 hohe, für mehrkernige Verbindungen 7 niedrige Beträge an. Extremwerte bei Chelaten sind 37 ppm bei $\text{IF}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]$ (6g) und 12 ppm bei $\text{IF}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ (6d). Sowohl bei mehrkernigen Verbindungen 7 als auch bei den Dialkoholaten $\text{IF}_3(\text{OR})_2$ (3a) und (3b) findet man dagegen $\Delta\delta$ -Werte um 10 ppm; eine Ausnahme bildet $\text{IF}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]_m$ (7g) mit $\Delta\delta = 4.5$ ppm.

Mit kurz-kettigen Diolaten c, d und e können in weiteren Substitutions-schritten spirocyclische Dichelate des Typs $\text{IF}[\text{O}(\text{CR}_2)_n\text{O}]_2$ ($n=2,3$) isoliert werden; Intermediäre können hierbei jedoch nicht mehr nachgewiesen werden. Signale des am Iod verbliebenen Fluors erstrecken sich über einen relativ breiten Bereich von +9 bis -7 ppm. Weiterer Fluorid - Alkoholat - Austausch mit längerkettigen Diolaten ($n \geq 4$) verläuft unter Ausfällung paraffinartiger Massen, stöchiometrisch undefiniert und deshalb für spek-

Tabelle 3.

Darstellung und Charakterisierung von Iod(V) - alkoholat - fluoriden

Verbindung	Methode/ Ausbeute	Analytische Charakterisierung * NÄ / M aus NÄ	RÄ / M aus RÄ	F (berechnet für)
$\text{IF}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]$	(2b) A / 42 %	64.2 (57.99) 321.0 (289.95)	50.4 (48.34) 302.4 (289.95)	26.8 (26.21) ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{F}_4\text{IO}$)
$\text{IF}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_2$	(6c) A / 43 %	66.0 (60.99) 264.0 (243.94)	39.3 (40.66) 235.8 (243.94)	22.8 (23.37) ($\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_3\text{IO}_2$)
$\text{IF}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_2$	(9c) D / 84 %	127.0 (132.99) 254.0 (265.98)	43.8 (44.33) 262.8 (265.98)	7.5 (7.14) ($\text{C}_4\text{H}_8\text{FIO}_4$)
$\text{IF}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$	(6d) A / 60 %	62.5 (64.49) 250.0 (257.97)	39.4 (42.99) 236.4 (257.97)	21.5 (22.09) ($\text{C}_3\text{H}_6\text{F}_3\text{IO}_2$)
$\text{IF}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}]_2$	(9d) B / 91 %	144.0 (147.03) 288.0 (294.06)	48.5 (49.01) 291.0 (294.06)	6.2 (6.46) ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{FIO}_4$)
$\text{IF}_3[(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2)]_2$	(6e) A / 58 %	77.5 (71.51) 310.0 (286.03)	44.3 (47.67) 265.8 (286.03)	18.5 (19.93) ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{F}_3\text{IO}_2$)
$\text{IF}[(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2)]_2$	(9e) B / 75 %	196.8 (175.09) 393.6 (350.17)	64.5 (58.36) 387.0 (350.17)	5.3 (5.43) ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{FIO}_4$)
$\text{IF}_2[(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CCH}_3)]$	(8f) A / 82 %	101.5 (94.01) 304.5 (282.02)	49.3 (47.00) 295.8 (282.02)	11.6 (13.47) ($\text{C}_5\text{H}_9\text{F}_2\text{IO}_3$)

$\text{IF}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]\text{IF}_4$	(5g)	A / 54 %	49.1 (49.39) 491.0 (493.90)	40.6 (41.16) 487.2 (493.90)	28.6 (30.77) ($\text{C}_4\text{H}_8\text{F}_8\text{I}_2\text{O}_2$)
$\text{IF}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{O}]\text{IF}_4$	(5h)	A / 80 %	49.7 (50.79) 497.0 (507.92)	43.0 (42.33) 516.0 (507.92)	28.0 (29.92) ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{F}_8\text{I}_2\text{O}_2$)
$\text{IF}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}]\text{IF}_4$	(5i)	A / 88 %	52.0 (52.19) 520.0 (521.94)	43.4 (43.50) 520.8 (521.94)	27.3 (29.12) ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{F}_8\text{I}_2\text{O}_2$)
$\text{IF}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_{12}\text{O}]\text{IF}_4$	(5k)	A / 93 %	62.1 (60.61) 621.0 (606.11)	49.7 (50.51) 596.4 (606.11)	23.9 (25.08) ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{F}_8\text{I}_2\text{O}_2$)
$\text{IF}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]$	(6g)	C / 68 %	67.4 (68.00) 269.6 (272.01)	43.9 (45.34) 263.4 (272.01)	21.2 (20.95) ($\text{C}_4\text{H}_8\text{F}_3\text{IO}_2$)
$\{\text{IF}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]\}_m$	(7g)				
$\{\text{IF}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{O}]\}_m$	(7h)	C / 65 %	74.0 (71.45) 296.0 (285.80)	48.7 (47.63) 292.2 (285.80)	17.5 (19.93) ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{F}_3\text{IO}_2$)
$\{\text{IF}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}]\}_m$	(7i)	C / 71 %	73.2 (75.01) 292.8 (300.05)	48.6 (50.01) 291.6 (300.05)	16.9 (18.99) ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{F}_3\text{IO}_2$)
$\{\text{IF}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_{12}\text{O}]\}_m$	(7k)	C / 85 %	93.2 (96.05) 372.8 (384.22)	60.7 (64.04) 364.2 (384.22)	13.0 (14.83) ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{IO}_2$)

* NÄ: Neutralisationsäquivalent/g($\text{mol}_{\text{OH}^-}^{-1}$); RÄ: Redoxäquivalent/g(mol_e^{-1});

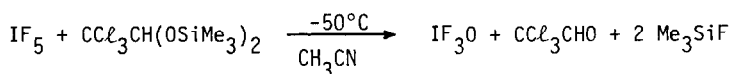
M: molare Masse, berechnet aus NÄ bzw. RÄ gem. [1]; F: Fluorgehalt/%.

roskopische und präparative Arbeiten nicht geeignet. Wahrscheinlich dürften hier bei der Substitution statistische Aspekte in den Vordergrund treten.

Zur Reaktion von IF_5 mit dem geminalen trimethylsilylierten

Alkandiol $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OSiMe}_3)_2$

In der Absicht, den Einfluß der Verkleinerung der Chelatringgröße auf die Stabilität des Iod(V) - dialkoholat - fluorids zu untersuchen, wurde IF_5 mit bis(trimethylsilyliertem) Chloralhydrat $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OSiMe}_3)_2$ zur Reaktion gebracht. Ab -50°C setzte unter Me_3SiF -Bildung die Reaktion ein. Dabei nahm die Intensität des IF_4 -Doublets von IF_5 ab ohne Verlust der Auflösung. Parallel dazu bildete sich IF_3O mit einem Resonanzsignal bei $\delta = +17$ ppm (S) Selbst NMR-spektroskopisch gibt es also kein Anzeichen für die intermediäre Bildung eines gespannten Vierringchelates $\text{IF}_3[\text{OCH}(\text{CCl}_3)\text{O}]$; lediglich die Eliminierungsprodukte können nachgewiesen werden:



Steigert man die Temperatur bis ca. 0°C , so setzen Redoxreaktionen zwischen den Eliminierungsprodukten ein.

EXPERIMENTELLER TEIL

Umsetzung und Handhabung von IF_5 und seinen Folgeprodukten erfolgte unter Feuchtigkeitsausschluß in Apparaturen aus PFA, FEP und PTFE; für ^{19}F -NMR-spektroskopische Experimente wurden Inliner aus FEP verwendet. Bestimmungen der Neutralisations- und Redox-Äquivalente ($\text{N}\bar{\text{A}}$ und $\text{R}\bar{\text{A}}$) und des Fluorgehaltes sowie Gerätedaten zur ^{19}F -NMR-Spektroskopie wurden in Teil I [1] beschrieben. ^1H -NMR-Spektren wurden bei 60 MHz an einem Varian EM 360 mit $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als internem Standard, IR-Spektren an einem Perkin-Elmer 577 aufgenommen.

Trimethylsilylierte Alkoholate

Erschöpfend trimethylsilylierte Derivate von 2,2-Dimethylpropanol (TMS-b), Ethan-1,2-diol (TMS-c), Propan-1,3-diol (TMS-d), 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol (TMS-e), 2-(Hydroxymethyl)-2-methylpropan-1,3-diol (TMS-f), Butan-1,4-diol (TMS-g), Pentan-1,5-diol (TMS-h), Hexan-1,6-diol (TMS-i) und Dodecan-1,12-diol (TMS-k) wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften [8,9] aus den Alkoholen mit Chlortrimethylsilan und Triethylamin als Hilfsbase in Cyclohexan hergestellt. Methoxy(trimethyl)silan (TMS-a) [10] war aus NaOCH_3 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in Bis(2-methoxyethyl)ether (Diglyme) zugänglich. Die Identität aller silylierter Alkoholate wurde durch $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren gesichert.

Iod(V) - alkoholat - fluoride (Allgemeine Präparationsvorschrift)

Man versetzt IF_5 (1) in Solvens-Volumina von 10-20 ml (Konzentration: s. Methoden) bei -50°C unter Rühren innerhalb von ca. 30' mit einer zur Erzielung des gewünschten Austauschgrades notwendigen Menge des jeweiligen trimethylsilylierten Alkoholats (TMS-b - TMS-k). Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man innerhalb von 30 bis 120' auf 0°C erwärmen. Das Reaktionsprodukt isoliert man schließlich entweder durch Kristallisation und Filtration bei -50°C , gegebenenfalls nach Einengung bei $\leq 0^\circ\text{C}$ im Vakuum, oder als Rückstand nach vollständigem Entfernen des Solvens bei $\leq 0^\circ\text{C}$ im Vakuum. In beiden Fällen wird das Produkt bei $\leq 0^\circ\text{C}$ und 10^{-3} Pa getrocknet.

Methode A: $\text{IF}_5/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (ca. 1.7 molar); Isolierung des Produkts durch Kristallisation

Methode B: $\text{IF}_5/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (ca. 1.4 molar); Rückstandsprodukt

Methode C: $\text{IF}_5/\text{CH}_3\text{CN}$ (ca. 2.3 molar); Isolierung des Produkts durch Kristallisation

Methode D: $\text{IF}_5/\text{CH}_3\text{CN}$ (ca. 0.5 molar); Rückstandsprodukt

DANK

Dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung NW danken wir für die finanzielle Förderung der Arbeit; Herrn Prof. Sartori für seine Unterstützung.

LITERATUR

- 1 H.J. Frohn und W. Pahlmann, J. Fluorine Chem. 24 (1984) 219.
- 2 H.J. Frohn, M. Maurer und W. Pahlmann, VII. Europ. Fluorsymp., Venedig 1980, J. Fluorine Chem. 16 (1980) 591.
- 3 H.J. Frohn, G. Holtus und W. Pahlmann, VIII. Europ. Fluorsymp., Jerusalem 1983, J. Fluorine Chem. 23 (1983) 445.
- 4 G. Oates und J.M. Winfield, Inorg. Nucl. Chem. Letters 8 (1972) 1093
- 5 G. Oates, J.M. Winfield und O.R. Chambers, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 1380.
- 6 Y.A. Buslaev, Y.V. Kokunov, S.A. Sharkov und V.F. Sukhoverkhov, Koord. Khim. 7 (1981) 1065.
- 7 D. Lentz und K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. 460 (1980) 5.
- 8 S.H. Langer, S. Coneil und I. Wender, J. Org. Chem. 23 (1958) 50.
- 9 M.M. Sprung und L.S. Nelson, J. Org. Chem. 20 (1955) 1750.
- 10 A.P. Kreshkov, L.V. Myshlyaeva und L.M. Khananashvili, Zh. Obshch. Khim. 28 (1958) 2112.