

Received: September 10, 1984; accepted: January 13, 1985

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES IODPENTAFLUORIDS  
TEIL III. CHELATISIERUNG UND STRUKTURISOMERIE BEI  
 $\alpha,\beta$ -METHYLIERTEN IOD(V)- $\alpha,\beta$ -ETHANDIOLAT-FLUORIDEN

HERMANN JOSEF FROHN UND WOLFGANG PAHLMANN

Fachgebiet Anorganische Chemie der Universität - Gesamt-  
hochschule - Duisburg, Lotharstraße 1 - 21, D 4100 Duisburg 1 (B.R.D.)

## SUMMARY

We report metathetical reactions of  $\text{IF}_5$  with series of  $\alpha,\beta$ -trimethylsilylated ethanediolates with increasing numbers of  $\text{CH}_3$ -groups in  $\alpha$ - and  $\beta$ -positions. Short lived intermediates  $\text{IF}_4[\text{OC}_2\text{H}_4\text{-n}(\text{CH}_3)_n\text{O}]\text{X}$  with  $\text{X} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$  or  $\text{IF}_4$  and stable chelates  $\text{IF}_3[\text{OC}_2\text{H}_4\text{-n}(\text{CH}_3)_n\text{O}]$  and  $\text{IF}[\text{OC}_2\text{H}_4\text{-n}(\text{CH}_3)_n\text{O}]_2$  ( $n = 0 - 4$ ) are observed and characterized. Time and temperature dependence of  $^{19}\text{F}$ -NMR-spectra in relation to degree of methylation, arrangement and stereo-chemistry are discussed referring to previously published mono- and polynuclear  $\text{I}(\text{V})$ -compounds containing a series of monodentate alcoholates  $\text{CH}_3\text{-n}(\text{CH}_3)_n\text{O}^-$  and  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{O}^-$  ( $n = 0, 2, 3$ ) [1,2] and of bidentate alcoholates  $^-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}^-$  ( $n = 2, 3, 4, 5, 6, 12$ ) [1]. In contrast to aliphatic  $\alpha,\beta$ -diolates the aromatic diolates  $1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{O}^-)_2$ ,  $1,2\text{-C}_6\text{Cl}_4(\text{O}^-)_2$  rapidly undergo redox reactions even at low temperatures.

## EINLEITUNG

In Teil II [1] konnten wir  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch und präparativ nachweisen, daß Iodpentafluorid mit trimethylsilylierten  $\alpha,\omega$ -Alkandiolaten  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  ( $n = 2, 3, 4, 5, 6, 12$ ) zu Iod(V)-alkoholat-fluoriden unterschiedlicher Konstitution und Stabilität in Abhängigkeit von der Kettenlänge  $n$  abreagiert. Mehrkernige verbrückte Verbindungen  $\text{IF}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}]\text{IF}_4$  und  $\{\text{IF}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}]\}_m$  ( $m \geq 2$ ) erhält man mit  $n \geq 4$ . Zweikernige Iod(V)-alkoholate

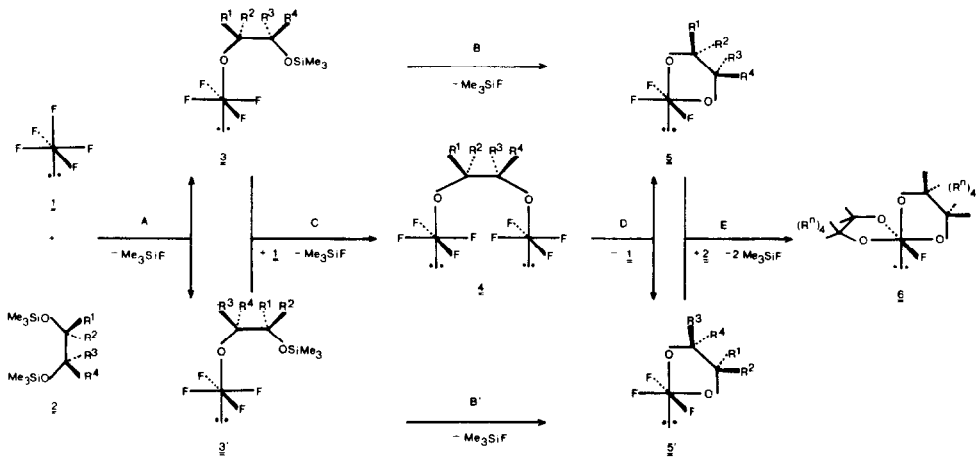
sind mit  $n < 4$  nur intermediär nachweisbar, während hierbei einkernige Chelate  $IF_3[O(CH_2)_nO]$  und  $IF[O(CH_2)_nO]_2$  isoliert werden können. Dagegen waren im Falle monofunktionaler Alkoholate  $(CH_3)_nCH_{3-n}O^-$  ( $n = 0, 2, 3$ ) bei zunehmendem Methylierungsgrad am  $\alpha$ -C-Atom höhere Substitutionsprodukte des  $IF_5$  infolge von Ausweichreaktionen nicht isolierbar [2].

Im folgenden berichten wir über Metathesereaktionen von  $IF_5$  mit Alkandiolaten  $[\bar{O}(CRR')_nO^-]$  konstanter Kettenlänge  $n = 2$  unter Bildung von Iod(V)-Fünfring-Chelaten. Dabei werden u.a. die Auswirkungen von Verzweigungen am  $\alpha$ - und  $\beta$ -C-Atom im Falle von  $\alpha, \beta$ -methylierten  $\alpha, \beta$ -Alkandiolaten und 1,2-Benzoldiolaten auf ihre Reaktivität gegenüber  $IF_5$  sowie die Konstitution und Stabilität der dabei gebildeten Iod(V)-Alkoholate untersucht.

#### DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE

Reaktionen von  $IF_5$  (1) mit silylierten Alkandiolaten  $(CH_3)_3SiO-C_2H_{4-n}(CH_3)_nOSi(CH_3)_3$  (2) ( $n = 0-4$ ) zeigen einen für kurzkettenige Diolate typischen mehrstufigen Reaktionsablauf, der mit der in Teil II [1] beschriebenen Methode  $^{19}F$ -NMR-spektroskopisch beobachtbar und in Reaktionsschema 1 zusammengefaßt ist. Entsprechend dem zeitlichen Ablauf der Reaktion beschäftigt sich die Diskussion mit der Bildung und Abreaktion von Zwischenprodukten: Iod(V)-( $\beta$ -siloxyalkanolat)-tetrafluoride (3) und Di[iod(V)-tetrafluorid]- $\mu$ -(alkan- $\alpha, \beta$ -diolate) (4) und mit Aussagen über Konstitutionen und Eigenschaften stabiler Endprodukte: Iod(V) - (alkan- $\alpha, \beta$ -diolat) - trifluoride (5) und Iod(V) - bis(alkan- $\alpha, \beta$ -diolat) - fluoride (6).

Während unserer Arbeiten berichtete Buslaev [3] über Reaktionen von  $IF_5$  mit freien Alkoholen ( $\alpha, \beta$ -Alkandiole und Glycerin-Derivate) in  $CH_3CN$ . Bei dieser NMR-spektroskopischen Arbeit wurden anscheinend zeitlich invariante Metathesegemische von Iod(V)-Verbindungen beobachtet. Die Zusammensetzung dieser Gemische war nur von den Eduktverhältnissen abhängig. Dagegen werden in unserem System über irreversible Folge- bzw. Parallelreaktionen stabile Verbindungen von analytisch einheitlichem Typ gebildet.



Reaktionsschema 1: Folge- und Parallelreaktionen beim Fluorid-Alkoholat-Austausch von IF<sub>5</sub> (**1**) mit bis(trimethylsilylierten) α,β-methylierten α,β-Ethandiolaten

### Bildung, Konstitution und Abreaktion von Intermediären

Die Austauschgeschwindigkeit des ersten Fluorids im IF<sub>5</sub>(**1**) gegen eine Alkoholatgruppe ist bei geeigneten Temperatur- und Eduktverhältnissen an der Änderung der Signalform von **1** meßbar (Im Falle eines IF<sub>5</sub>-Überschusses: Verbreiterung während, Wiedererlangung der ursprünglichen Signalform nach der Reaktion [1]). Mittels dieser Beobachtung sind die Reaktivitäten der untersuchten silylierten Alkoholate in Reaktion A bestimmbar (Tabelle 1). In der Reihe der α- und β-gleichmethylierten α,β-Diolate findet man abnehmende Reaktivitäten mit wachsendem Alkylierungsgrad gemäß a > d > e > g; auffällig ist hierbei, daß bei gleicher Konstitution das Diolat d um den Faktor vier schneller reagiert als das Diastereomere e. Bei α und β ungleichmethylierten α,β-Diolaten (Diolate mit Alkoholatfunktionen unterschiedlicher Reaktivität) b, c und f, ist die Abreaktion der Alkoholatgruppe mit der stärkeren Verzweigung in α-Stellung geschwindigkeitsbestimmend.

TABELLE 1  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von  $\text{IF}_5$  (1) mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCR}^2\text{CR}^3\text{P}^4\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  (2) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Eduktverhältnis  $\bar{1} : \bar{2} = 1 : 0,5$ ): Zuordnungen und zeitabhängigkeiten

$\bar{1}$ R <sup>1</sup>	$\bar{2}$ R <sup>2</sup>	$\bar{3}$ R <sup>3</sup>	$\bar{4}$ R <sup>4</sup>	Reaktion A bzw. C	Intermediärprodukte neben $\text{IF}_5$ : $\delta/\text{ppm}$ $\text{I}_2'$ : $\text{I}_1', \text{I}_2'$	Reaktion B bzw. D	Endprodukte neben $\text{IF}_5$ $\text{I}_\infty$ : $\text{I}_1', \text{I}_\infty$
H	H	H	H	$\xrightarrow{\langle 2' \text{ (-20}^\circ\text{C)} \rangle}$	$\underline{\underline{3a}}$ und/oder $\underline{\underline{4a}}$ : -7.3 (s)	$\xrightarrow{\text{T}_{1/2} \text{ 8' (-20}^\circ\text{C)}}$	$\underline{\underline{5a}}$
H	H	$\text{CH}_3$	H	$\xrightarrow{\langle 15' \text{ (-40}^\circ\text{C)} \rangle}$ $\xrightarrow{\langle 15' \text{ (-40}^\circ\text{C)} \rangle}$	$\underline{\underline{3b}}$ : -7.9 (s) $\underline{\underline{3b'}}$ : -5.0 (s, w, i. k.)	$\xrightarrow{\text{T}_{1/2} \text{ 10' (-40}^\circ\text{C)}}$ $\xrightarrow{\text{(-40}^\circ\text{C)}}$	$\underline{\underline{5b}}$ $\underline{\underline{5b'}}$
H	H	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\xrightarrow{\langle 25' \text{ (-20}^\circ\text{C)} \rangle}$	$\underline{\underline{3c}}$ : -8.0 (s) $\underline{\underline{3c'}}$ : -2.5 (s, w, i. k.)	$\xrightarrow{\text{T}_{1/2} \text{ 5' (-20}^\circ\text{C)}}$ $\xrightarrow{\text{(-20}^\circ\text{C)}}$	$\underline{\underline{5c}}$ $\underline{\underline{5c'}}$
H	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\xrightarrow{10' \text{ (-40}^\circ\text{C)}}$	$\underline{\underline{3d}}$ und/oder $\underline{\underline{4d}}$ : -5.5 (s)	$\xrightarrow{\text{T}_{1/2} \text{ 2' (-20}^\circ\text{C)}}$ $\xrightarrow{\text{T}_{1/2} \text{ 8' (-40}^\circ\text{C)}}$	$\underline{\underline{5d}}$
H	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	H	$\xrightarrow{8' \text{ (-20}^\circ\text{C)}}$ $\xrightarrow{40' \text{ (-40}^\circ\text{C)}}$	$\underline{\underline{3e}}$ und $\underline{\underline{4e}}$ : -4.8 (s) -5.0 (s, w, i. k.)	$\xrightarrow{\text{T}_{1/2} \text{ 10' (-40}^\circ\text{C)}}$ $\xrightarrow{\text{(-40}^\circ\text{C)}}$	$\underline{\underline{5e}}$
H	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\xrightarrow{20' \text{ (-20}^\circ\text{C)}}$			$\underline{\underline{5f}}, \underline{\underline{5f'}}$ $\underline{\underline{5}} : \underline{\underline{1}}$
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\xrightarrow{20' \text{ (-20}^\circ\text{C)}}$			$\underline{\underline{5g}}$

S: Singulett; w: schwach; i. k.: Intensitätskonstant (Bildung und Zerfall von gleicher Größenordnung);  $\text{T}_{1/2}/\text{min.}$ ;  
 $\text{I}_2' : \text{I}_2'$ , = Isomerenverhältnis nach 2';  $\text{I}_\infty : \text{I}_\infty$ : Isomerenverhältnis nach vollständiger Abreaktion

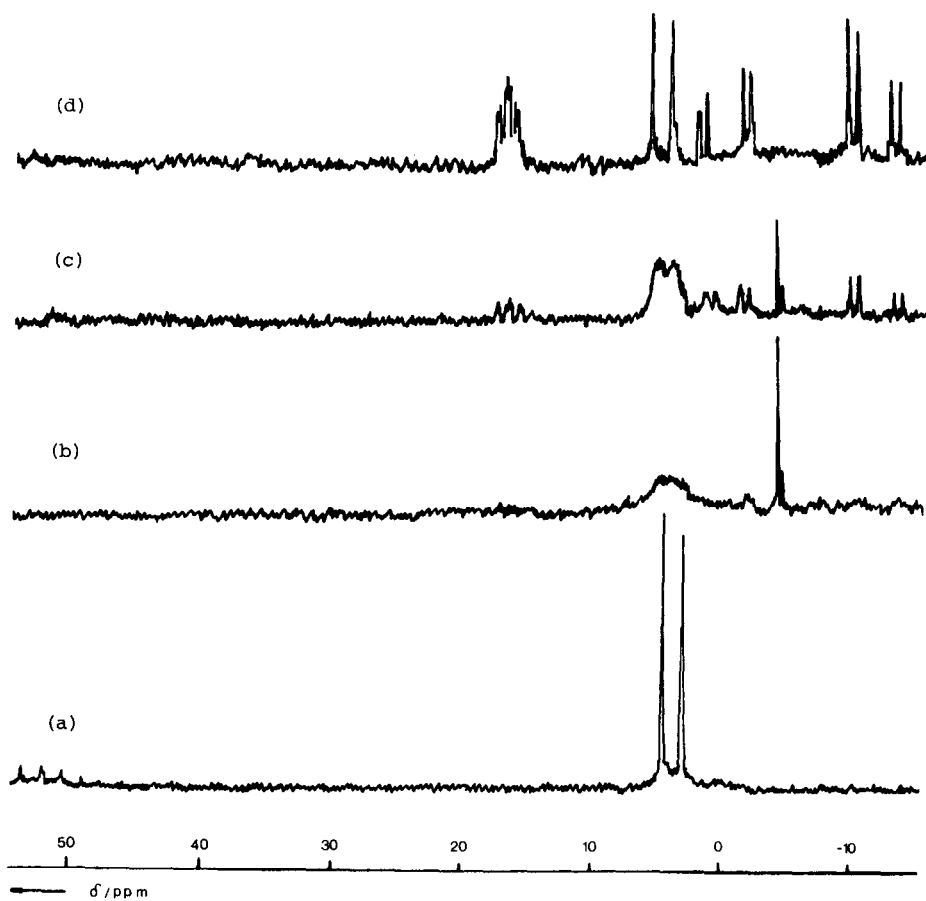


Abb.1. Zeitabhängige  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von  $\text{IF}_5$  (1) mit meso- $\text{Me}_3\text{SiOCHMeCHMeOSiMe}_3$  (2e) ( $\underline{1} : \underline{2e} = 1 : 0,5$ ) bei  $-40^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ : (a) vor Zugabe von 2e:  $\text{A}_4\text{X}$ -Typ (1); (b) direkt nach Zugabe von 2e:  $\text{A}_4$ -Typ (3e) und  $\text{A}_4$ -Typ (4e); (c) nach 10': zusätzlich ABX-Typ (5e); (d) nach 40': keine weiteren neuen Signale

Zeitlich veränderliche Singulets von  $\text{IF}_5$ -Monosubstitutionsprodukten 3 bzw. 4, analytisch vom  $\text{IF}_4\text{OR}$ - und spektroskopisch vom  $\text{A}_4$ -Typ, werden außer mit den Liganden f und g im typischen Bereich für axial substituierte Iod(V)-Derivate gefunden. Die Signallagen sind vom Alkylierungsgrad des benachbarten C-Atoms abhängig, wobei Verschiebungsinkremente von 2 - 3 ppm pro Alkylgruppe auftreten (zum Vergleich:  $\delta/\text{ppm}$  für  $\text{CH}_3\text{OIF}_4$  -10.0 ( $\text{CH}_3\text{CN}$ );  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OIF}_4$  -8.1 ( $\text{CH}_3\text{CN}$ );  $\text{F}_4\text{IO}(\text{CH}_2)_n\text{OIF}_4$  ( $n = 4 - 12$ ) -6.9 bis -8.2 ( $\text{CH}_3\text{CN}$ );  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOIF}_4$  -3.7 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [1, 2]). Unter Berücksichtigung dieses Zusammenhanges liegen die beobachteten Signale im Erwartungsbereich und ermöglichen bei  $\alpha$ - und  $\beta$ -Position ungleichsubstituierten Liganden Zuordnungen der möglichen Konstitutionsisomere.

Die Unterscheidung der Primärprodukte 3, durch Reaktion A aus  $\text{IF}_5$  (1) und Silan (2) gebildet, und der zweikernigen Sekundärprodukte (4), in Reaktion C aus 3 und 1 entstanden, ist eingeschränkt, da 3 und 4 entweder in der Signallage (im Falle des Alkoholatrestes a und d) oder aufgrund der zeitlichen Abfolge (im Falle des Alkoholatrestes e) nicht unterscheidbar sind. Bei Systemen mit ungleichen Alkoholatfunktionen (b und c) kann allerdings eine signifikante Beteiligung des Zwischenproduktes 4 ausgeschlossen werden. Die beobachteten Intensitätsverhältnisse der Produkte nach 2' Reaktionszeit  $I_2$  :  $I'_2$ , deuten auf Isomerengemische aus 3 und 3' hin, während man für 4 zwar Signale vergleichbarer Verschiebung, aber von gleicher Intensität erwarten müßte.

Die Zwischenprodukte erweisen sich wie in den früher beschriebenen Fällen der  $\alpha,\beta$ -Dialkoholate [1] als instabil, wobei 3 unter erneuter  $\text{Me}_3\text{SiF}$ -Eliminierung und 4 ggf. unter  $\text{IF}_5$ -Eliminierung in die Chelate 5 umgewandelt werden (Reaktion B bzw. D). Ein Zerfall von 3 oder 4 unter Bildung von Alkylfluoriden wie bei  $\alpha$ -verzweigten Monoalkoholaten [2] wurde dagegen auch bei hoch methylierten Dialkoholaten nicht beobachtet. Mit der Abreaktion der Zwischenprodukte korrelieren  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch zeitabhängige Intensitätsverluste der  $\text{A}_4$ -Singulets bis zur völligen Tilgung verbunden mit dem Entstehen und Anwachsen von  $\text{ABX}$ - bzw.  $\text{A}_2\text{X}$ -Systemen der Chelate 5.

Im Falle der Liganden a, d und e kann das Schicksal der unmittelbar nach Vermischung der Reaktanden in hoher Intensität gebildeten Singulets mehrere Halbwertzeiten lang verfolgt werden, wobei die Konstanz von  $\tau_{1/2}$  für Unimolekularität der Zweitsubstitution spricht. Damit werden zwei- und mehrkernige Substitutionsprodukte zugunsten der Chelate ausgeschlossen. Bei

unterschiedlichem Methylierungsgrad in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Position (b und c) findet man ähnliche Konzentrations-Zeit-Relationen für Zwischenprodukte 3 mit nicht bzw. einfach methylierter  $\alpha$ -Position (primäre bzw. sekundäre Alkoholatfunktion). Bei Intermediären 3' mit I-O-Bindung zum stärker  $\alpha$ -methylierten Zentrum (sekundäre bzw. tertiäre Alkoholatfunktion) erscheint das entsprechende Singulett wenig intensiv und intensitätskonstant, solange  $\text{IF}_5$ (1) noch abreagiert. In diesen Fällen sind Bildungs- und Abreaktionsgeschwindigkeit des Intermediärproduktes 3' von gleicher Größenordnung, so daß 3' in dem Maße in Reaktion B verbraucht wird, wie es in Reaktion A nachgeliefert wird. Bei Diolaten f und g führt ein weiterer Reaktivitätsabfall dazu, daß Beobachtungen von Intermediären völlig unterbleiben. Ein höherer Methylierungsgrad bedeutet demnach eine starke Verlangsamung der Primärsubstitution (Bildung von 3 und 4). Die Zweitsubstitution (Chelatisierung) wird durch diese Gegebenheit aber nicht verlangsamt.

Im Falle von  $^-\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}^-$  (c) und  $^-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}^-$  (f), also beim Vorliegen von primären und sekundären Alkoholatfunktionen neben tertiären, beobachtet man, daß Isomere mit primären bzw. sekundären Alkoholatfunktionen in axialer Position (5c und 5f) mit hoher Regioselektivität gebildet werden. Die Mengenverhältnisse der Isomerengemische bei Reaktionsende  $\underline{5} : \underline{5}' = I_\infty : I_\infty'$  erfahren auch bei Variation der Eduktverhältnisse  $\underline{1} : \underline{2} \leq 1$  und längerer Beobachtung ( $T \leq 20^\circ\text{C}$ ) keine Veränderung; ebenso wenig erfolgen in diesen und den anderen untersuchten Fällen Rückequilibrierung mit  $\text{IF}_5$  (1). Im Gegensatz zum thermodynamisch kontrollierten System bei Buslaev [3] beobachten wir in dem hier beschriebenen System die Chelatbildung als Resultat eines kinetisch kontrollierten Reaktionsablaufes.

#### Spektren und Konstitution von Iod(V)-alkandiolat-trifluoriden

Einige der in dieser Arbeit beschriebenen Chelate 5 wurden früher bei Reaktionen von  $\text{IF}_5$  mit freien Diolen  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (H-a-H),  $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$  (H-b-H) und  $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$  (Mischung aus dl: H-d-H und meso: H-e-H)  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch beobachtet [3]. Wir zeigen einen präparativen Weg zur vollständigen Reihe homologer Iod(V)-Verbindungen  $\text{IF}_3[\text{OC}_2\text{H}_{4-n}(\text{CH}_3)_n\text{O}]$  ( $n = 0-4$ ) (5) durch Reaktion von  $\text{IF}_5$ (1) mit silyliertem Diolat (2) im Molverhältnis 1 : 1 auf und charakterisieren dabei die dabei erhaltenen Verbindungen  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch [Tabelle 2].

TABELLE 2  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten und strukturelle Zuordnungen von  $\alpha, \beta$ -methylierten Ethandiolat-trifluoriden des Jod(V) ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $-40/-80^\circ\text{C}$ )

Ethandiolat-substituenten in Nachbarschaft zur axialen equatorialen Position am Iod(V)		Chemische Verschiebungen ( $\delta/\text{ppm}$ ) *					Kopplungskonstanten (J/Hz) **				
H	H	$\delta(\text{F}_\text{A})$	$\delta(\text{F}_\text{B})$	$\delta(\text{F}_\text{X})$	$\Delta_{\text{AB}}$	$\overline{\text{AB}}$	$\Delta_{\text{AB}}^-/\text{X}$	J(AB)	J(AX)	J(BX)	J( $^1\text{HX}$ )
H	H	-10.0	-10.0	+18.2	0.0	-10.0	28.2	-	43	43	-
H	$\text{CH}_3$	-13.7	-10.0	+12.2	2.0	-11.9	24.1	177	31	54	-
H	$\text{CH}_3$	-11.8	-11.3	+14.7	0.5	-11.6	26.3	183	16	77	14
H	$\text{CH}_3$	-8.8	-8.8	+12.3	0.0	-8.8	21.1	-	43	43	-
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	-3.7	-3.7	+16.2	0.0	-3.7	19.9	-	48	48	-
H	$\text{CH}_3$	-10.6	-8.2	+14.2	2.4	-9.4	23.6	186	20	71	-
H	$\text{CH}_3$	-12.8	-2.3	+15.0	10.5	-7.6	22.6	179	43	32	13
H	$\text{CH}_3$	-11.8	-5.7	+14.1	6.1	-8.8	22.9	187	47	27	-
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	-8.7	+4.6	+15.9	13.3	-2.1	18.0	194	35	65	-
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	+1.2	+1.2	+16.5	0.0	+1.2	15.3	-	33	33	-

\*  $\Delta_{\text{AB}} = |\delta(\text{F}_\text{A}) - \delta(\text{F}_\text{B})|$ ;  $\overline{\text{AB}} = [\delta(\text{F}_\text{A}) + \delta(\text{F}_\text{B})]/2$ ;  $\Delta_{\text{AB}}^-/\text{X} = \overline{\text{AB}} - \delta(\text{F}_\text{X})$ ; \*\* J(AB) = J( $\text{F}_\text{A}$ ,  $\text{F}_\text{B}$ )



Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung erlaubt uns, Aussagen über den Einfluß systematischer Veränderungen der Umgebung am Iod(V) durch Variation von Anzahl und Anordnung der Methylgruppen im Ethandiolatrest und damit Korrelationen zwischen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren und Konstitution herzustellen.

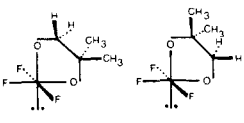
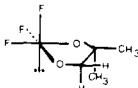
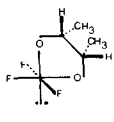
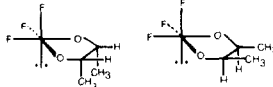
Alle  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten sind konsistent mit einem  $\psi$ -oktaedrischen Aufbau, wobei die Diolat-Liganden eine axiale und eine äquatoriale Position besetzen. Spektroskopische Beweise für obige Substitutionsweise liefern dabei die mit den Liganden  $\underline{\underline{c}}$  und  $\underline{\underline{e}}$  gewonnenen Spektren-Typen [Tabelle 3; Abb. 1(d); Abb. 2(b)].

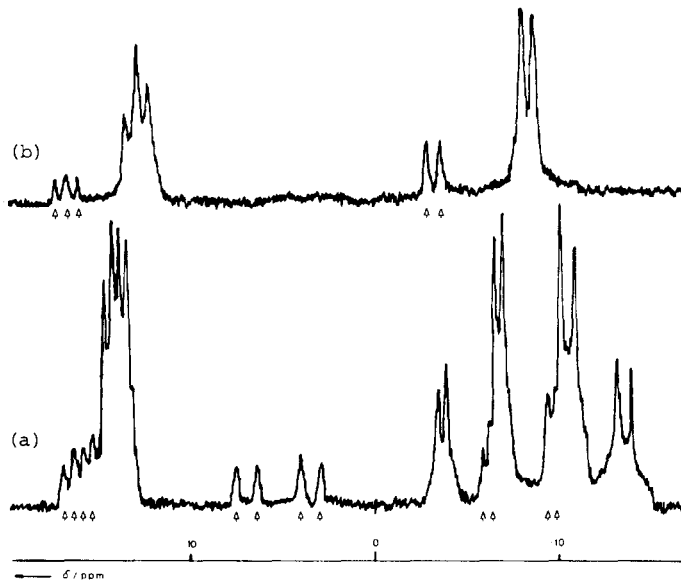
Die am Iod verbliebenen Fluor-Kerne bilden in Abhängigkeit von der Symmetrie der Dialkoholate  $A_2X$  oder  $ABX$ -Spinsysteme.

Die Resonanzen der zum Liganden cis-ständigen Fluor-Atome ( $F_A$  und  $F_B$ ) sind zu hohem, die des trans-ständigen Fluor-Atoms ( $F_X$ ) zu tiefem Feld gegenüber äquatorialem Fluor im  $\text{IF}_5(1)$  verschoben. Die Konstitutionszuordnungen der Strukturisomeren Chelate  $\underline{\underline{5}}$  und  $\underline{\underline{5'}}$  sind begründet in Verschiebungen von  $F_A$  bzw.  $F_B$  zu tieferem Feld bei zunehmendem Alkylierungsgrad am  $\alpha$ -C-Atom des Alkoholatrestes. Analoge Verhältnisse treten auch bei Mono-Substitutionsprodukten  $\text{IF}_4\text{OR}$  auf. Einen unmittelbaren chemischen Beweis stellt dabei die Genesis der Isomeren  $\text{IF}_3[\text{OCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{O}]$  ( $\underline{\underline{5c}}$ ) und  $\text{IF}_3[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}]$  ( $\underline{\underline{5c'}}$ ) dar [Tabelle 1]. Unter der Voraussetzung, daß im Zuge der Chelatisierung (Reaktion B) keine axial-äquatorial-Isomerisierung stattfindet, entsteht aus dem Monosubstitutionsprodukt  $\text{IF}_4\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  ( $\underline{\underline{3c}}$ ) das Chelat  $\underline{\underline{5c}}$  mit axialer Orientierung des  $\text{OCH}_2$ -Fragmentes.  $F_A$  ist gegenüber dem  $A_4$ -System von  $\underline{\underline{3c}}$  nur wenig verschoben. Mit analoger Begründung läßt sich die Entstehung von  $\underline{\underline{5c'}}$  aus  $\underline{\underline{3c'}}$  herleiten. Ähnlich nachvollziehbar, jedoch aufgrund der Komplexität der Spektren weniger zwingend, ist die Genesis im Falle des Liganden  $^-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}^-$  ( $\underline{\underline{b}}$ ), während im Falle  $^-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}^-$  ( $\underline{\underline{f}}$ ) die für Konstitutionsnachweise wertvollen Intermediären  $\underline{\underline{3f}}$  und  $\underline{\underline{3f'}}$  nicht beobachtet werden können.

Die Befunde besagen, daß die chemischen Verschiebungen cis-ständiger Fluoratome vom  $\alpha$ -Verzweigungsgrad axialer Alkoholat-Reste stärker beeinflusst werden als vom  $\alpha$ -Verzweigungsgrad in äquatorialer Position.

TABELLE 3  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrentypen und Struktur der Chelate  $\underline{\underline{5c}}$  und  $\underline{\underline{5e}}$ 

Ligand	Beobachtet	Nicht beobachtet
$\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}^-$	 $\underline{\underline{5c}}$ $\underline{\underline{5c'}}$	
(c)	zwei $\text{A}_2\text{X}$ - Spektren	ein ABX - Spektrum
$\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}^-$	 $\underline{\underline{5e}}$	
(e)	ein ABX - Spektrum	zwei $\text{A}_2\text{X}$ - Spektren

Abb. 2.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren isomerer Iod(V)-diolat-trifluoride ( $\underline{\underline{5}}$ ) und ( $\underline{\underline{5'}}$ ) bei  $-80^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ :(a)  $\text{IF}_3(\text{OCHMeCMe}_2\text{O})$  ( $\underline{\underline{5f}}$ ) und  $\text{IF}_3(\text{OCMe}_2\text{CHMeO})$  ( $\underline{\underline{5f'}}$ ) =  $\Delta$  ;(b)  $\text{IF}_3(\text{OCH}_2\text{CMe}_2\text{O})$  ( $\underline{\underline{5c}}$ ) und  $\text{IF}_3(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{O})$  ( $\underline{\underline{5c'}}$ ) =  $\Delta$  .

Liganden mit Chiralitätszentren (b, d, e und f) bewirken Diastereotopie der cis-ständigen Fluoratome  $F_A$  und  $F_B$ . Die dabei beobachteten trans-Kopplungen fallen durch ihre Größe auf, weisen nur geringe Streuungen auf [ $J(AB) = 184 \pm 6$  Hz] und wurden mit dieser Größenordnung bereits bei Iod(V)- [3] und W(VI)-Chelaten [5] gefunden. Ein Maß für die Diastereotopie sind die Verschiebungsdifferenzen  $\Delta_{AB}$ , die maximale Werte bei Häufung von Methylgruppen an einem C-Atom (5f und 5f') oder auf einer Seite des Ethandiolatrestes (5e) erreichen. Die Zuordnungen von  $F_A$  und  $F_B$  zur Stereochemie des methylierten Ethandiolatrestes waren nicht möglich. Die chemischen Verschiebungen des zum Liganden transständigen  $F_X$ -Atoms und die Verschiebungsdifferenzen  $\Delta_{AB-X}$  zeigen bei steigendem Methylierungsgrad abfallende, aber nicht stetige Tendenzen.

Die cis-Kopplungen  $J(AX)$  und  $J(BX)$  mit Extremwerten von 16 bzw. 77 Hz beim Chelat 5b' sind nicht ohne weiteres mit Strukturparametern korrelierbar. In zwei Fällen (5b' und 5e) findet man eine über vier Bindungen reichende 13 bzw. 14 Hz große Kopplung eines Ethandiolat-Wasserstoffs mit dem trans-ständigen  $F_X$ -Atom.

### Iod(V)-bis(alkandiolat)-fluoride

Setzt man die Metathesereaktion über die Stufe der Monochelatisierung hinaus fort (Reaktionsschema 1: Reaktion E), so beobachtet man  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Löschung der  $A_2X$ - bzw.  $ABX$ -Systeme bei gleichzeitiger Bildung von  $\text{Me}_3\text{SiF}$ . Unter isothermen Bedingungen nimmt die Geschwindigkeit der Zweichelatisierung näherungsweise mit zunehmendem  $\alpha, \beta$ -Methylierungsgrad der Diolate a - g ab. Mit Eduktverhältnissen von  $\text{IF}_5(\underline{1})$  : silyliertem Diolat (2) = 1 : 2 können aus derartigen Lösungen spirocyclische Dichelate  $\text{IF}[\text{OC}_2\text{H}_{4-n}(\text{CH}_3)_n]_2$   $n = 0 - 4$  (6), die thermisch weniger stabil, gegen Hydrolyse aber beständiger sind als die entsprechenden Monochelate 5, isoliert werden.

Im Falle von Diolat-Liganden höchster Symmetrie  $^-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$  (a) und  $^-\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}^-$  (g) erhält man Enantiomere, d.h.  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch beobachtet man ein Singulett. Dagegen liefern Liganden mit niedriger Symmetrie Strukturisomere. Die Tatsache, daß bis zu 16 Strukturisomere auftreten können, erklärt dabei die drastische Intensitätsschwächung der Resonanzsignale des Reaktionsprodukts im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum, was dazu führt, daß in einigen Fällen [Tabelle 4] die Nachweisgrenze nicht mehr überschritten wird.

TABELLE 4 Aufgrund von Symmetriebetrachtungen mögliche Anzahl von strukturisomeren Dichelaten  $\text{IF}[\text{OC}_2\text{H}_4\text{-n}(\text{CH}_3)_n\text{O}]_2$  ( $\bar{a}$ ) und beobachtete  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten

Substituenten am Liganden	lokale Symmetrie des Liganden	Zahl der möglichen Strukturisomeren	Beobachtete $^{19}\text{F}$ -NMR-Resonanzen $\delta$ / ppm [Solvens, Temperatur]
$\begin{matrix} 1 \\ R^1 \\ R^2 \\ R^3 \\ R^4 \end{matrix}$			
H H H H	$\bar{a}$	1	+ 9.0 (s,b) [ $\text{CH}_3\text{CN}$ , $-30^\circ\text{C}$ ] *
H H $\text{CH}_3$ H	$\bar{b}$	16	-
H H $\text{CH}_3$ $\text{CH}_3$	$\bar{c}$	4	-
H $\text{CH}_3$ H $\text{CH}_3$	$\bar{d}$	4	-
H $\text{CH}_3$ $\text{CH}_3$ H	$\bar{e}$	4	+22.9 (s,b), +4.3 (s,b) [ $\text{CH}_3\text{CN}$ , $-90^\circ\text{C}$ ]
H $\text{CH}_3$ $\text{CH}_3$ $\text{CH}_3$	$\bar{f}$	16	+20.0 (s,b), +9.0 (s,b) [ $\text{CH}_3\text{CN}$ , $-85^\circ\text{C}$ ]
$\text{CH}_3$ $\text{CH}_3$ $\text{CH}_3$ $\text{CH}_3$	$\bar{g}$	1	- 1.5 (s) [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $-55^\circ\text{C}$ ] oder + 1.5 (s) [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $+30^\circ\text{C}$ ] **

\*  $^1\text{H}$ -NMR [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ] : 4.57 (s);

\*\*  $^1\text{H}$ -NMR [ $\text{CCl}_4$ ,  $20^\circ\text{C}$ ] : 1.23 (s, 12 H), 1.26 (s, 12 H)

## Umsetzungen von Iodpentafluorid mit silylierten ortho-Hydrochinonen

Um den Einfluß des CCO-Bindungswinkels im  $\alpha,\beta$ -Diolat auf die Ausbildung von Fünfringchelaten zu untersuchen, wurden aromatische ortho-Diolate mit in die Metathesereaktion aufgenommen. Im Gegensatz zu den Ethandiolaten stellen die ortho-Hydrochinone Reduktionsmittel dar.

Bei Umsetzung von  $IF_5$  mit  $1,2-C_6H_4(OSiMe_3)_2$  bzw.  $1,2-C_6Cl_4(OSiMe_3)_2$  in  $CH_2Cl_2$  beobachtet man bereits ab  $-50^\circ C$  Redoxreaktionen.  $1,2-C_6H_4(OSiMe_3)_2$  reagiert heftig und unkontrollierbar, während  $1,2-C_6Cl_4(OSiMe_3)_2$  unter  $I_2$ - und  $Me_3SiF$ -Bildung abreagiert. Weder Intermediäre (u.a. keine Änderung der  $IF_5$ -Auflösung) noch neue  $IF_5$ -Verbindungen wurden beobachtet. Parallel zu  $(CH_3)_3SiF$  und  $I_2$  bildete sich ein roter Niederschlag des entsprechenden Chinons  $1,2-C_6Cl_4O_2$  [6], das nach hydrolytischer Aufarbeitung des Ansatzes quantitativ isolierbar war.

Analog zu diesem ortho-Hydrochinon reagierte auch das para-Isomere:  $1,4-C_6Cl_4(OSiMe_3)_2$ . Hier erhielt man nach Aufarbeitung gelbe Kristalle des entsprechenden  $1,4-C_6Cl_4O_2$  [6].

## EXPERIMENTELLER TEIL

Bestimmungen der Neutralisations- und Redox-Äquivalente ( $N\bar{X}$  und  $R\bar{X}$ ), des Fluorgehalts und Gerätedaten zur  $^{19}F$ -NMR-Spektrometrie wurden in Teil I [2], Daten zu  $^1H$ -NMR- und IR-Spektrometrie in Teil II [1] angegeben.

### Trimethylsilylierte Alkoholate

Bis(trimethylsilyl) diolate  $Me_3SiOC_2H_{4-n}(CH_3)_nOSiMe_3$  ( $\underline{2}$ ) wurden durch Behandlung der freien Dirole mit Silylierungsmitteln erhalten:  $\underline{2a}$  [7],  $\underline{2b}$  [7] und  $\underline{2g}$  [8] aus  $HOCH_2CH_2OH$ ,  $d1-HOCH_2CH(CH_3)OH$  bzw.  $HOC(CH_3)_2C(CH_3)_2OH$  und  $Me_3SiCl/NEt_3$ ,  $\underline{2c}$  aus  $HOCH_2C(CH_3)_2OH$  [9] und  $CH_3C(OSiMe_3)NSiMe_3$  und  $\underline{2d}$ ,  $\underline{2e}$  und  $\underline{2f}$  aus  $d1-HOCH(CH_3)CH(CH_3)OH$ ,  $meso-HOCH(CH_3)CH(CH_3)OH$  bzw.  $d1-HOCH(CH_3)C(CH_3)_2OH$  mit  $NH(SiMe_3)_2$ .

Das Diol  $d1-HOCH(CH_3)C(CH_3)_2OH$  wurde wie folgt synthetisiert: nach Schützen einer OH-Funktion im 2,3-Butandiolat (1:1-Mischung meso,d1) mit einer Benzyl-Gruppe wurde mit dem Iodoxol  $C_6H_4I(O_2CCH_3)_3OC(O)$  [10] zum Keton oxidiert, nachfolgend mit  $CH_3MgI$  methyliert und die Schutzgruppe mit  $Na/{}^1PrOH$  wieder abgespalten.

TABELLE 5 Darstellung und Charakterisierung von  $\alpha,\beta$ -methylierten Iod(V)-ethandiolat - fluoriden

Verbindung Eigenschaften	Präparationsmethode (Reaktionszeit, -temp.) Ausbeute	Analytische Charakterisierung *		
		NÄ / M aus NÄ	RÄ / M aus RÄ	F (ber. für
IF <sub>3</sub> [OCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O] (5c, 5c') gelbl. Öl, Zers. 20°C i. l. CH <sub>3</sub> CN, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	A (12 h, -35°C) 90 %	73.8 (68.00) 295.1 (272.01)	49.1 (45.34) 294.8 (272.01)	19.6 (20.95) (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> F <sub>3</sub> IO <sub>2</sub> )
	B (3h, -40°C) 53 %	65.7 (68.00) 262.6 (272.01)	43.2 (45.34) 259.1 (272.01)	19.6 (20.95) (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> F <sub>3</sub> IO <sub>2</sub> )
IF[dI-O(CHCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O] (5d) farbl. Krist., Zers. 20°C i. CH <sub>3</sub> CN, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	B (20 h, -20°C) nicht bestimmt	148.0 (161.05) 295.9 (322.10)	49.2 (53.68) 295.1 (322.10)	5.2 (5.90) (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> IO <sub>4</sub> )
	C (12 h, +20°C) 34 %	76.0 (75.01) 304.0 (300.06)	49.2 (50.01) 295.2 (300.06)	17.0 (18.99) (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> IO <sub>2</sub> ) **
IF[OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O] (5g) farbl. Krist., Fp 77°C (Zers.) i. CH <sub>3</sub> CN, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , s. l. CCl <sub>3</sub> F	C (24 h, +20°C) 16 %	175.0 (189.11) 350.0 (378.22)	64.5 (63.04) 387.0 (378.22)	4.6 (5.02) (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> F <sub>3</sub> IO <sub>4</sub> )

\* NÄ: Neutralisationsäquivalent/(g(mol OH<sup>-</sup>))<sup>-1</sup>; RÄ: Redoxäquivalent/(g(mol e<sup>-</sup>))<sup>-1</sup>;M: Molare Masse/g mol<sup>-1</sup>, berechnet aus NÄ bzw. RÄ gem. [2]; F: Fluorgehalt/%.

\*\* C,H-Bestimmung von 5g: C 23.10 (24.02), H 3.94 (4.03) %.

$\underline{o}$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[11] wurde aus  $\underline{o}$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(ONa)<sub>2</sub> und Me<sub>3</sub>SiCl in THF hergestellt.

$\underline{o}$ -C<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und  $\underline{p}$ -C<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[12] wurden durch Oxidation von C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>OH mit HNO<sub>3</sub> zu  $\underline{o}$ -C<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub> und  $\underline{p}$ -C<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>[6], anschließender Reduktion der getrennten Chinone zu den entsprechenden Hydrochinonen mit SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Silylierung mit Me<sub>3</sub>SiCl/NEt<sub>3</sub> dargestellt.

### Iod(V) - alkoholat - fluoride (allgemeine Präparationsvorschrift)

Die präparative Darstellung, Eigenschaften und analytischen Daten von IF<sub>3</sub>[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>(5a) und IF[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>(6a) wurden in Teil II[1] beschrieben.

IF<sub>5</sub> wird in 10 - 20 ml Solvens (Solvens und Konzentration siehe unter Methoden) unter Rühren innerhalb von ca. 30' bei -50°C mit dem jeweiligen bis(trimethylsilylierten) Diolat in der entsprechenden stöchiometrischen Menge versetzt; man läßt unter den in Tabelle 5 aufgeführten Bedingungen reagieren und arbeitet nach einer der angegebenen Methoden auf, wobei Produkte nach Isolierung bei 0°C und 10<sup>-3</sup> Pa von Solvensresten befreit werden.

Methode A: IF<sub>5</sub>/CH<sub>3</sub>CN (ca. 2.0 molar); Rückstandsprodukt nach Entfernung des Solvens.

Methode B: IF<sub>5</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ca. 1.5 molar); Isolierung des Produkts nach Einengung durch Kristallisation und Filtration bei -50°C.

Methode C: IF<sub>5</sub>/CH<sub>3</sub>CN (ca. 2.0 molar); Isolierung als Rückstandsprodukt, Reinigung durch Umkristallisation aus CH<sub>3</sub>CN bei -30°C.

DANK

Herrn Prof. Dr. P. Sartori danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

### LITERATUR

- 1 H. J. Frohn und W. Pahlmann, J. Fluorine Chem. 26 (1984) 243.
- 2 H. J. Frohn und W. Pahlmann, J. Fluorine Chem. 24 (1984) 219.
- 3 Yu. A. Buslaev, Yu. V. Kokunov, S.A. Sharkov und V.F. Sukhoverkhov, Koord. Khim. 7 (1981) 1065.
- 4 Yu. V. Kokunov, S. A. Sharkov und Yu. A. Buslaev, Koord. Khim. 8 (1982) 55.

- 5 Yu. V. Kokunov, V. A. Bochkareva, Yu. D. Chubar und Yu. A. Buslaev, *Koord. Khim.* 6 (1980) 1205.
- 6 R. Reed jr., *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 219.
- 7 M. M. Sprung und L. S. Nelson, *J. Org. Chem.* 20 (1955) 1750.
- 8 R. A. Hall und N. New, *Brit. Pat.* 800, 554 (1958); *C. A.* 53 (1959) 12728 g.
- 9 G. Hearne, M. Tamele und W. Converse, *Ind. Eng. Chem.* 33 (1941) 805
- 10 D. B. Dess und J. C. Martin, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 4156.
- 11 F. A. Henglein und J. Krämer, *Chem. Ber.* 92 (1959) 2585.
- 12 S. P. Narula, *Ind. J. Chem. (Oxford)* 5 (1967) 346.