

Die Bildung von Jodkationen durch Solvolyse von N-Jodverbindungen in starken Protonsäuren

Von

Waldemar Gottardi

Aus dem Institut für Hygiene, Lehrkanzel II der Universität Innsbruck,
Österreich

(Eingegangen am 3. April 1975)

The Formation of Iodine Cations by Solvolysis of N-Iodo Compounds in Strong Proton Acids

N-iodo compounds dissolve in strong proton acids forming brown (conc. H_2SO_4) or blue to bluish green (oleum, FSO_3H) solutions. Their colour and UV-VIS-spectra show the presence of J_3^+ -resp. J_2^+ -ions, which can be explained by the interaction of the N-iodo compounds with solvent molecules and disproportionation of thereby emerging J^+ -ions. As a result of this solvolytic behaviour, in contrast to the corresponding N-bromo compounds, no differences in the halogenating activity of the various N-iodo compounds against deactivated aromatic compounds are observed.

N-Chlor- und N-Bromverbindungen lösen sich, sofern sie nicht Zersetzung erleiden, in starken Protonsäuren (konz. H_2SO_4 , Oleum, FSO_3H) unter Bildung von farblosen oder die Eigenfarbe der Verbindung aufweisenden Lösungen (z. B. Hexabrommelamin¹). Beim Verdünnen bzw. Zersetzen dieser Lösungen mit Eiswasser fallen die unveränderten Ausgangsverbindungen wieder aus. Auf den Reinigungseffekt dieser Reaktion für heterocyclische N—Cl-Verbindungen wurde bereits hingewiesen².

N-Jodverbindungen hingegen lösen sich in konz. H_2SO_4 mit brauner Farbe, in Oleum und Fluorsulfonsäure jedoch mit blau bis blaugrüner Farbe. Werden diese Lösungen mit Wasser verdünnt, so findet Zersetzung unter Jod-Ausscheidung statt.

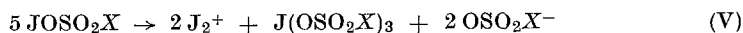
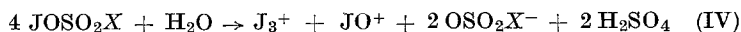
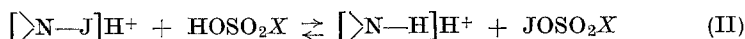
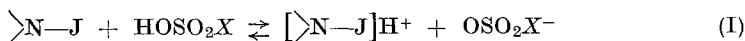
Die erwähnten Farbtönungen wurden bei N-Jodsuccinimid, 1,3-Dijod-5,5-dimethylhydantoin³, Trijodisocyanursäure⁴, N-Mono-⁵ und N,N-Dijodcarbonsäureamiden⁶ und Hexajodmelamin⁵ beobachtet; sie können als charakteristische Eigenschaft dieser Verbindungsklasse angesehen werden.

Die Elektronenspektren der Lösungen aller dieser Verbindungen stimmen überein und zeigen folgende Maxima: in konz. H_2SO_4 (braun): 291, 460 nm, in Oleum und FSO_3H (blau): 406, 491, 647 nm, die bereits den Ionen J_3^+ (λ max: 290, 460 nm)⁷ bzw. $[\text{J}_2^+]$ (λ max: 410, 490, 640)⁸ zugeordnet worden sind.

Ausnahmen bilden nur Verbindungen, die bereits vor dem in-Lösunggehen Zersetzung erleiden, oder die komplex gebundenes Jod enthalten. Der erste Fall wurde bei dem thermisch äußerst labilen CH_3NJ_2 ⁶ beobachtet, das bereits bei Berührung mit den erwähnten Säuren (bei Zimmertemp.) unter Ausstoßen einer Jodwolke verpuffte. Als Beispiel für den zweiten Fall kann N,N-Dijod-tert.-butylamin $\cdot \frac{1}{2} \text{J}_2$ ⁵ genannt werden, das sich zwar ohne Zersetzungserscheinungen löst, in Oleum und FSO_3H jedoch keine rein blauen, sondern schmutzig bräunlich-blau gefärbte Lösungen bildet, die einen merklichen Anteil an braunen J_3^+ -Ionen erkennen lassen ($\text{J}_2^+ + \frac{1}{2} \text{J}_2 \rightarrow \text{J}_3^+$).

Diskussion

Das Auftreten der Ionen J_2^+ und J_3^+ kann durch Wechselwirkung der N-Jodverbindungen mit den Lösungsmittelmolekülen [Gl. (I) und (II)] und Disproportionierung der dabei auftretenden, nicht beständigen J^+ -Ionen erklärt werden [Gl. (IV) und (V)]. Der erste Reaktionsschritt, die Bildung der konjugierten Säure [Gl. (I)] ist für Amide und ähnliche N-Verbindungen bewiesen⁹ und dürfte, wie die allgemein gute Löslichkeit in diesen Medien zeigt, auch bei den entsprechenden N-Halogenverbindungen in weitgehendem Maße vorliegen. Durch die Protonierung [Gl. (I)] wird das Jodatome so stark positiviert, daß es zu einer Abspaltung von J^+ kommt, wobei es belanglos ist, ob dies direkt durch Dissoziation [Gl. (III)] oder über die Jodierung des Lösungsmittels [Gl. (II)] erfolgt, da diskrete J^+ -Ionen in diesen Medien nicht existent sind und Jod(I)-verbindungen daher nicht einfach dissoziieren, sondern sich in Lösung vollständig disproportionieren¹⁰, wobei in konz. H_2SO_4 J_3^+ -Ionen [Gl. (IV)]¹¹, in Oleum und Fluorsulfonsäure J_2^+ -Ionen entstehen [Gl. (V)]¹⁰. Als weiteres Reaktionsprodukt entsteht in beiden Fällen Jod in der Oxydationsstufe +3.



$\text{X} = \text{OH}, \text{F}, \text{OSO}_2\text{H}$

Daß bei der Solvolyse von N-Jodverbindungen die Jodierung des Lösungsmittels [Gl. (III)] als möglicher Reaktionsschritt in Betracht gezogen werden kann, wird durch folgende Beobachtung gestützt: Beim Aufkondensieren von FSO_3H auf Trijodisocyanursäure ist zuerst ein schwarzbrauner Belag zu beobachten, der sich im Überschuß von FSO_3H mit blauer bis blaugrüner Farbe löst. Reines $\text{Jod(I)-fluorsulfat}$, das hierbei nach Gl. (II) entstehen soll, ist schwarzbraun und löst sich in überschüss. FSO_3H mit blauer Farbe¹².

N-Jodverbindungen können auf Grund der geschilderten Farbreaktionen als Indikatoren verwendet werden, die anzeigen ob H_2SO_4 wasserhaltig (braune Lösung) oder SO_3 -haltig (blaue Lösung) ist, d. h. ob konz. H_2SO_4 oder Oleum vorliegt. Infolge der intensiven Farbe von J_3^+ und J_2^+ genügen einige Kriställchen (≈ 1 mg) irgendeiner N-Jodverbindung (z. B. N-Jodsuccinimid), die in 1—2 ml der zu prüfenden Schwefelsäure aufgelöst werden.

Es kann hierbei eindeutig unterschieden werden zwischen 99proz. H_2SO_4 und 1proz. Oleum.

Beim Überführen von SO_3 -haltigen in wasserhaltige Schwefelsäurelösungen und umgekehrt findet ein Farbumschlag blau \leftrightarrow braun statt. Auf den reversiblen Charakter des Übergangs $\text{J}_2^+ \leftrightarrow \text{J}_3^+$, der durch Gl. (VI) beschrieben werden kann, ist bisher noch nicht hingewiesen worden.



Wie Versuche mit wasserhaltiger Schwefelsäure verschiedener Konzentration zeigten, ist das J_3^+ -Ion in Schwefelsäure, deren Konzentration unter 85% liegt, nicht beständig. So bildet z. B. N-Jodsuccinimid in 80proz. H_2SO_4 eine anfänglich farblose Lösung, aus der sich mit der Zeit Jod ausscheidet, während in 85proz. und stärker konzentrierter H_2SO_4 die braune Farbe des J_3^+ -Ions zu beobachten ist.

Jodierung von aromatischen Verbindungen

Als Folge der Solvolyse von N-Jodverbindungen in starken Protonensäuren ergibt sich eine Nivellierung der Jodierungsaktivität gegenüber desaktivierten aromatischen Verbindungen. So zeigen N-Jodsuccinimid und Trijodisocyanursäure bei der Monohalogenierung von Nitrobenzol — zum Unterschied von den entsprechenden N-Bromverbindungen^{13, 14} — keine Reaktivitätsunterschiede. Auf Grund dieses Befundes kann eine praktisch vollständige Solvolyse der N-Jodverbindungen in diesen Medien angenommen werden. Als Jodierungsmittel verhalten sich N-Jodverbindungen in diesen Medien daher genauso wie Lösungen von J_2^+ - und J_3^+ -Ionen, die durch Oxydation von elementarem Jod erhalten werden können und deren halogenierende Eigenschaften bereits eingehend untersucht wurden^{15, 16}.

Experimenteller Teil

N-Jodsuccinimid war ein käufliches Produkt, die anderen N-Jodverbindungen wurden nach Lit.³⁻⁶ dargestellt und soweit möglich, durch Umkristallisieren gereinigt. Konz. H₂SO₄ (96%) und Oleum (20%) waren analysenreine Produkte, Fluorsulfonsäure wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Die Elektronenspektren wurden mit einem Perkin-Elmer 137 UV-Gerät in 1 cm Küvetten aufgenommen.

Die Jodierungsreaktionen wurden, wie in Lit.¹³ angegeben, durchgeführt.

Literatur

- ¹ W. Gottardi, Mh. Chem. **103**, 878 (1972).
- ² W. Lorenz, Brit. Pat. 824 199; Chem. Abstr. **54**, 8869 h (1960).
- ³ O. O. Orazi, R. A. Corral und H. E. Bertorello, J. Org. Chem. **30**, 1101 (1965).
- ⁴ W. Gottardi, Mh. Chem. **101**, 655 (1970).
- ⁵ W. Gottardi, Mh. Chem., im Druck.
- ⁶ W. Gottardi, Mh. Chem. **105**, 611 (1974).
- ⁷ J. Arotzky, H. C. Mishra und M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. **1962**, 258.
- ⁸ R. J. Gillespie und J. B. Milne, Chem. Comm. **1966**, 158.
- ⁹ J. Jander und Ch. Lafrenz, Wasserähnliche Lösungsmittel. Weinheim: Verlag Chemie. 1968.
- ¹⁰ A. J. Downs und C. J. Adams, in: Comprehensive Inorganic Chemistry (1. Ed.), Vol. 2. Oxford: Pergamon Press. 1973.
- ¹¹ R. A. Garrett, R. J. Gillespie und J. B. Senior, Inorg. Chem. **4**, 563 (1965).
- ¹² F. Aubke und G. H. Cady, Inorg. Chem. **4**, 269 (1965).
- ¹³ W. Gottardi, Mh. Chem. **99**, 815 (1968).
- ¹⁴ W. Gottardi, Mh. Chem. **100**, 42 (1969).
- ¹⁵ J. Arotzky, R. Butler und A. C. Darby, Chem. Comm. **1966**, 650.
- ¹⁶ J. Arotzky, A. C. Darby und I. B. A. Hamilton, J. Chem. Soc. (B) **1968**, 739.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. W. Gottardi
Institut für Hygiene II
Universität Innsbruck
Innrain 52a
A-6020 Innsbruck
Österreich