

## Über das Bromylfluorid $\text{BrO}_2\text{F}$

Zur Kenntnis anorganischer Säurefluoride (V)<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER  
und Dipl.-Chem. ERICH PAMMER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Im Anschluß an unsere Arbeiten über Chlorylfluorid<sup>1)</sup> erschien es uns reizvoll, die Suche nach den bisher noch nicht beschriebenen Brom-oxy-fluoriden aufzunehmen. Als geeignetes Ausgangsmaterial bot sich das von R. Schwarz<sup>2)</sup> gemeinsam mit einem von uns entdeckte Bromdioxyd  $\text{BrO}_2$  an. Während die direkte Fluorierung des bei tiefen Temperaturen an den Wandungen einer Glasfalle niedergeschlagenen Bromdioxys zunächst keine befriedigenden Ergebnisse zeigte, konnte durch Suspension des  $\text{BrO}_2$  in Perfluorupentan  $\text{C}_5\text{F}_{12}$  — das bei der Elektrofluorierung von Pyridin in wasserfreiem HF neben  $\text{NF}_3$  gewonnen worden war —, bzw. in flüssigem Chlor ein geeignetes Reaktionsmilieu geschaffen werden.

Bei langsamem mehrstündigem Durchströmen von Fluor durch eine Suspension von  $\text{BrO}_2$  in  $\text{C}_5\text{F}_{12}$  bei  $-50^\circ\text{C}$  bildete sich eine schwach gelbe, in  $\text{C}_5\text{F}_{12}$  kaum lösliche Festsubstanz, die durch Abdampfen des Lösungsmittels bei  $-40^\circ\text{C}$  im Hochvakuum rein erhalten werden konnte.

Die zurückbleibende Substanz schmolz bei  $-35^\circ\text{C}$  zu einer gelben Flüssigkeit und konnte im Hochvakuum bei etwa  $-20^\circ\text{C}$  unter geringer Zersetzung destilliert werden.

Analysen der Substanz nach vorsichtiger Hydrolyse in wässriger Natronlauge ergaben — bezogen auf den Bromgehalt — z. B. die Oxydationsstufe +4,94, d. h. praktisch die zu erwartende Stufe +5. Das Verhältnis von Brom : Fluor wurde zu 1 : 1,05 gefunden; die Substanz war somit das gemäß der Reaktionsgleichung



zu erwartende Fluorid der Bromsäure, das Bromylfluorid  $\text{BrO}_2\text{F}$ .

Bromylfluorid greift in flüssigem Zustand Glas ziemlich stark an und färbt sich dabei braunrot. Von Wasser wird es mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt, mit organischen Stoffen reagiert es unter Feuererscheinung.

Untersuchungen über Umsetzungen und weitere Bildungsweisen des Bromylfluorids sind im Gange.

Eintrag am 10. Februar 1955 [Z 156]

## Über Jodylfluorid ( $\text{JO}_2\text{F}$ ) und Perjodylfluorid ( $\text{JO}_3\text{F}$ )

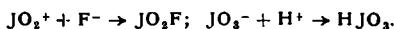
Zur Kenntnis anorganischer Säurefluoride (VI)<sup>3)</sup>

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER  
und Dipl.-Chem. KONRAD LANG

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

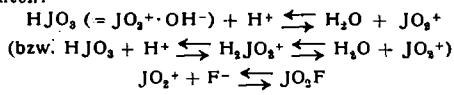
a)  $\text{JO}_2\text{F}$ : Die Darstellung des Jodylfluorids wurde kürzlich von Aynsley und Robinson<sup>4)</sup> beschrieben. Sie stellten aus  $\text{J}_2\text{O}_5$  und  $\text{JF}_5$  zunächst  $\text{JOF}_3$  her, das sie bei  $110^\circ\text{C}$  zu  $\text{JO}_2\text{F}$  zersetzen konnten. Da wir größere Mengen  $\text{JO}_2\text{F}$  benötigten, suchten wir nach einer einfacheren Darstellungsmethode und fanden sie in der Umsetzung von Jodpentoxyd mit Fluor in wasserfreiem Fluorwasserstoff.

Ausgangspunkt war die Beobachtung, daß eine Lösung von  $\text{J}_2\text{O}_5$  in wasserfreiem Fluorwasserstoff eine erhöhte Leitfähigkeit aufwies, die wir im Sinne einer Dissoziation in  $\text{JO}_2^+$  und  $\text{JO}_2^-$  deuteten. Mit Fluorwasserstoff als Lösungsmittel konnten danach folgende Reaktionen stattfinden:



Tatsächlich konnten wir nach Abdampfen des überschüssigen Fluorwasserstoffs beide Reaktionsprodukte nachweisen.

Da das Gemisch von  $\text{JO}_2\text{F}$  und  $\text{HJO}_3$  nicht zu trennen war, mußten wir um die Ausschaltung der gleichzeitigen Jodsäure-Bildung besorgt sein. Hierfür war die Überlegung maßgebend, daß im System  $\text{J}_2\text{O}_5/\text{HF}$  folgende weiteren Reaktionen erwartet werden konnten:



<sup>1)</sup> IV. Mitteilung: M. Schmeisser u. F. L. Ebenhöch, diese Ztschr. 66, 230 [1954].

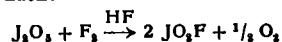
<sup>2)</sup> R. Schwarz u. M. Schmeisser, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1163 [1937].

<sup>3)</sup> V. siehe vorstehende Mitteilung.

<sup>4)</sup> E. E. Aynsley, R. Nichols u. P. L. Robinson, J. Chem. Soc. [London] 1953, 623.

so daß die Reindarstellung des Jodylfluorids die Beseitigung des gebildeten Wassers forderte. Wir konnten das Wasser — ohne Fremdstoffe zugeben zu müssen — durch Einleiten von elementarem Fluor binden, indem sich  $\text{F}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  unter Bildung von HF und Sauerstoff umsetzen.

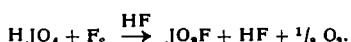
Die Gesamtreaktion, am günstigsten in Platingefäßen ausführbar, verlief somit nach:



und lieferte ein sehr reines Jodylfluorid, dessen Zusammensetzung durch Analyse (J : F gef. 1 : 1,01) und Bestimmung der Oxydationsstufe des Jods (gef. z. B. 5,1) sichergestellt wurde.

b)  $\text{JO}_2\text{AsF}_6$ : Wie Schmeisser und Ebenhöch<sup>2)</sup> und kürzlich auch Woolf<sup>6)</sup> zeigen konnten, neigt das dem  $\text{JO}_2\text{F}$  analoge Chlorylfluorid  $\text{ClO}_2\text{F}$  zur Bildung von Komplexverbindungen mit  $\text{BF}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{AsF}_5$  usw. Das Jodylfluorid zeigt die gleiche Tendenz. Bis her konnte durch Einwirkung von  $\text{AsF}_5$  auf eine Lösung von  $\text{JO}_2\text{F}$  in wasserfreiem Fluorwasserstoff eine weiße kristalline Komplexverbindung der Formel  $\text{JO}_2[\text{AsF}_6]$  dargestellt werden. (Von Aynsley und Mitarbeitern<sup>4)</sup> waren die Verbindungen  $\text{JO}_2\text{JF}_6$  und  $\text{JO}_2\text{F}\text{SbF}_6$  erhalten worden).

c)  $\text{JO}_3\text{F}$ : Das zur Darstellung des Jodylfluorids beschriebene Verfahren ließ sich auf die Umsetzung von Meta- oder Ortho-perjodsäure mit Fluor in wasserfreiem Fluorwasserstoff übertragen: Hierbei wurde das bisher nicht bekannte Fluorid der Perjodsäure, das Perjodylfluorid  $\text{JO}_3\text{F}$  erhalten:



Perjodylfluorid ist eine weiße, kristalline Substanz von größerer Hydrolyse-Beständigkeit als Jodylfluorid; es kann in Glasgefäßen ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Die Neigung zur Komplexsalzbildung ist weniger ausgeprägt als beim Jodylfluorid. Bei etwa  $90-100^\circ\text{C}$  zersetzt es sich unter Sauerstoff-Abgabe.

Durch die Darstellung des Perjodyl- und des Bromylfluorids<sup>3)</sup> sind uns nunmehr die Möglichkeiten in die Hand gegeben, die Säurefluoride des Typs  $\text{X}^{+2}\text{O}_3\text{F}$  und  $\text{X}^{+3}\text{O}_3\text{F}$  von Chlor, Brom und Jod (mit Ausnahme des bisher immer noch unbekannten Perbromylfluorids) einer kritischen Betrachtung zu unterziehen.

Eintrag am 10. Februar 1955 [Z 157]

## Einfache Methode zur Darstellung von Aldehyden

Von Doz. Dr. H. PLIENINGER und G. WERST, Heidelberg  
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Für die Reduktion von Carbonsäure-Derivaten zu Aldehyden stehen uns eine Reihe von Methoden zur Verfügung die aber nicht in allen Fällen befriedigen. Im Hinblick auf eine einfache Synthese für Indol-3-acetaldehyd, haben wir untersucht, ob es möglich ist, die bei der katalytischen Hydrierung von Nitrilen durchlaufene Aldiminstufe abzufangen. Rupe<sup>7)</sup> konnte bei einigen rein aromatischen Nitrilen Aldehyde, oder nach Zusatz von Phenylhydrazin deren Phenylhydrazone fassen.

Wir fanden, daß sich der Zusatz von Semicarbazid bei der katalytischen Hydrierung von Nitrilen bedeutend besser eignet. Einmal sind die Semicarbazone schön kristallisiert und lassen sich leichter spalten als die Phenylhydrazone, zum anderen erhält man auch in solchen Fällen kristallisierte Semicarbazone, bei denen der Zusatz von Phenylhydrazin versagt.

Die besten Ausbeuten von über 70 % ergab bisher die Hydrierung von Abkömmlingen des Benzyleyanids mit Raney-Ni bei  $20-30^\circ\text{C}$ . Man erhält hierbei die sonst schwer zugänglichen substituierten Phenylacetaldehyde als Semicarbazone, die wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Säuren mit Formaldehyd-Lösung gespalten werden müssen. In Ausbeuten von 30-50 % erhielten wir die Semicarbazone des Acetaldehyds, Butyraldehyds, Succindialdehyds, Adipinaldehyds, Indol-3-acetaldehyds und 2-Methyl-indol-3-acetaldehyds.

Die Untersuchung soll auf Cyanhydrine und ungesättigte Nitrile ausgedehnt werden.

Beispiel: Eine Mischung aus 11,7 g Benzyleyanid, 8,2 g Natriumacetat, 11,2 g Semicarbazid-hydrochlorid in  $100 \text{ cm}^3$  50 proz. wässrigem Methanol wird bei Gegenwart von 5 g Raney-Nickel bis zur Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff bei  $25^\circ\text{C}$  geschüttelt (Dauer: Drucklos 6 h; bei 70 atm Wasserstoff 3 h). Das Reaktionsgemisch wird zum Sieden erhitzt um bereits kristallisiertes Semicarbazid abzufangen.

<sup>5)</sup> M. Schmeisser u. F. L. Ebenhöch, diese Ztschr. 66, 230 [1954].  
<sup>6)</sup> A. A. Woolf, J. Chem. Soc. [London] 1954, 4113.  
<sup>7)</sup> Helv. Chim. Acta 5, 940 [1922]; 6, 875, 877 [1923]; 7, 588 [1936].