

PERFLUORALKYLJOD-VERBINDUNGEN: DIE FLUORIERUNG VON
1,2-DIJOD-TETRAFLUORÄTHAN

DIETER NAUMANN und LUTZ DENEKEN

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Universität Dortmund,
46 Dortmund-Hombruch, Postfach 500 (Bundesrepublik Deutschland)

ZUSAMMENFASSUNG

$F_2^{JCF_2}CF_2^{JF_2}$ wird bei der Umsetzung von 1,2-Dijod-tetrafluoräthan mit elementarem Fluor in CCl_3F bei $-78^\circ C$ als weißer Festkörper gebildet. Darstellung, Eigenschaften und ^{19}F -NMR-Spektrum werden beschrieben.

SUMMARY

Perfluoroalkyliodine compounds: the fluorination of 1,2-diiodo-tetrafluoroethane. $F_2^{ICF_2}CF_2^{IF_2}$ is formed as a white solid from the reaction of 1,2-diiodo-tetrafluoroethane with elemental fluorine in CCl_3F at $-78^\circ C$. The preparation, the properties and the ^{19}F -nmr spectrum are described.

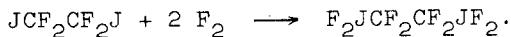
EINLEITUNG

Perfluordijodalkane reagieren mit Fluorierungsmitteln unter Bildung von Perfluormonojodalkanen, wie Sartori und Lehnen [1] unter anderem am Beispiel der Reaktion von Jod-Jod-pentafluorid-Gemischen mit fluorierten Olefinen nachgewiesen haben.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Perfluoralkyljod-Verbindungen versuchten wir, die Fluorierung von Perfluordijodalkanen am Beispiel des 1,2-Dijod-tetrafluoräthans unter milden Bedingungen so durchzuführen, daß unter Beibehaltung beider C-J-Bindungen eine Oxidation des Jods erfolgt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Unter normalen Bedingungen liegt 1,2-Dijod-tetrafluoräthan stets mit elementarem Jod im Gleichgewicht [2]. Da elementares Jod oder Jodfluoride die Zersetzung von Jod(III)-fluoriden beschleunigen [3], muß 1,2-Dijod-tetrafluoräthan vor der Fluorierung sehr sorgfältig gereinigt werden. Die Fluorierung wird unter schonenden Bedingungen bei -78°C in großer Verdünnung in Trichlorfluormethan mit elementarem Fluor durchgeführt. Es bildet sich hierbei 1,2-Bis-difluorojod-tetrafluoräthan als in CCl_3F schwerlöslicher, farbloser Festkörper:



Das Produkt ist sehr hydrolyse- und lichtempfindlich, gut löslich in Acetonitril und Pyridin und zersetzt sich bei +28°C rasch unter Jodentwicklung.

Die Identifizierung durch Analyse und ^{19}F -NMR-Spektrum ist eindeutig. Das ^{19}F -NMR-Spektrum einer Lösung von $\text{F}_2\text{JCF}_2\text{CF}_2\text{JF}_2$ in Acetonitril zeigt zwei Signale bei -80,2 ppm und -171,4 ppm gegen CCl_3F als innerem Standard. Eine Spinkopplung wird nicht beobachtet. Die Lage um -170 ppm beweist das Vorliegen der JF_2 -Gruppe einer Jod(III)-Verbindung, bei -80 ppm das Vorliegen einer α -ständigen CF_2 -Gruppe. Die chemischen Verschiebungen sind identisch mit denen anderer vergleichbarer Jod(III)-Verbindungen [4,5,6]. Ein Vergleich mit den ^{19}F -NMR-Daten von Perfluoräthyljod-difluorid und Perfluoräthyljod-tetrafluorid ist in Tabelle 1 gegeben.

Wird bei der Fluorierung ein Überschuß an Fluor eingesetzt so entsteht stets als Nebenprodukt auch Jodpentafluorid. Bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur oder bei Nichteinhaltung der erforderlichen schonenden Bedingungen werden zusätzliche Folgeprodukte gebildet, hauptsächlich Perfluoräthyljod-

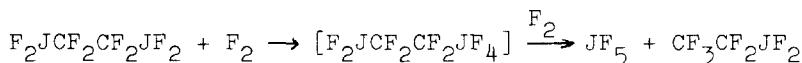
TABELLE 1

^{19}F -NMR-Spektren von $\text{C}_2\text{F}_4\text{J}_2\text{F}_4$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{JF}_2$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{JF}_4$

Verbindung	Lösungsmittel	Chemische Verschiebung (ppm) ^a		
		CF_3	CF_2	JF_n
$\text{C}_2\text{F}_4\text{J}_2\text{F}_4$	CH_3CN		-80,2	-171,4
$\text{C}_2\text{F}_5\text{JF}_2$ ^b	CH_3CN	-81,6	-86,0	-175,5
$\text{C}_2\text{F}_5\text{JF}_4$ ^b	CH_3CN	-78,2	-92,6	-32,5

^a Gegen CCl_3F als innerem Standard. Alle Werte zu höherem Feld.
^b Lit. [4].

difluorid und Perfluoräthyljod-tetrafluorid. Die Bildung der Tetrafluorojod-Verbindungen $\text{F}_4\text{JCF}_2\text{CF}_2\text{JF}_4$ oder $\text{F}_2\text{JCF}_2\text{CF}_2\text{JF}_4$ konnte dagegen bisher nicht beobachtet werden. Sie scheinen selbst bei tiefer Temperatur nicht beständig zu sein, sondern zerfallen sehr rasch unter Spaltung einer C-J-Bindung und Bildung von Jodpentafluorid und Perfluoräthyljodid, z.B. gemäß:



$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{JF}_2$ reagiert in Gegenwart von überschüssigem Fluor langsam weiter zu $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{JF}_4$. Die Spaltung der zweiten C-J-Bindung unter Bildung des Perfluoralkans konnten wir hierbei nicht feststellen. Vielmehr bleibt die Fluorierungsreaktion in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen stets auf der Stufe des Perfluoralkyljod-difluorids bzw. \sim tetrafluorids stehen, wie wir es auch bei den Fluorierungen der Perfluoralkyljodide gefunden haben [4]. Die Bildung von Jodpentafluorid lässt sich nur über eine Spaltung einer C-J-Bindung des bereits fluorierten 1,2-Dijod-tetrafluoräthans erklären; es kann nicht durch Fluorierung von evtl. gebildetem elementarem Jod entstanden sein, da Jod bei den gewählten Reaktionsbedingungen stets nur zu Jodtrifluorid oxidiert wird [7]. Aus der Tatsache, daß die Bildung von Jodtrifluorid hier nicht nachgewiesen werden konnte, ist weiterhin zu schließen, daß eine Weiterreaktion des 1,2-Bis-difluorojod-tetrafluoräthans mit elementarem Fluor über die Stufe der Jod(V)-Verbindung erfolgt.

EXPERIMENTELLES

Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit dem 90 MHz-Gerät HFX 10 der Fa. Bruker mit CCl_3F als innerem Standard aufgenommen. Die Reaktionen wurden unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt, die Lösungsmittel vor Gebrauch nach den üblichen Verfahren gereinigt.

1,2-Dijod-tetrafluoräthan

1,2-Dijod-tetrafluoräthan wurde von der Fa. PCR Inc., Gainesville, USA, bezogen. Zur Reinigung wurde es mit Natriumthiosulfat bis zur Farblosigkeit geschüttelt und bei $23^\circ/14$ Torr destilliert. Die Aufbewahrung des gereinigten Produktes erfolgte unter Lichtausschluß.

1,2-Bis-difluorojod-tetrafluoräthan

3,5 g (13,8 mMol) $\text{JCF}_2\text{CF}_2\text{J}$ wurden in ca. 500 ml CCl_3F gelöst und bei -78°C mit einem vorgekühlten Gasgemisch aus Fluor und Stickstoff im ungefähren Verhältnis 1:5 in der schon früher beschriebenen Fluorierungsapparatur [8] während etwa 2 Stunden umgesetzt. $\text{F}_2\text{JCF}_2\text{CF}_2\text{JF}_2$ wurde als voluminöser, nahezu farbloser Festkörper gebildet, der durch Tieftemperaturfiltration isoliert und nach mehrmaligem Waschen mit kaltem CCl_3F bei $-78^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr während 48 Stunden getrocknet wurde. Es ist hydrolyse- und lichtempfindlich und zersetzt sich bei $+28^\circ\text{C}$ rasch unter Bildung elementaren Jods. Es löst sich in Acetonitril und Pyridin. Bei der alkylischen Hydrolyse tritt augenblicklich Gasentwicklung ein; daher konnten die absoluten Analysenwerte nicht ermittelt werden.

Analyse: Gefunden: Verhältnis Jod:hydrolysierbares F = 1:2,3; Oxidationsstufe des Jods + 2,8. Berechnet: Verhältnis Jod:hydrolysierbares F = 1:2,0; Oxidationsstufe des Jods + 3,0.

DANKSAGUNG

Herrn Professor Dr. M. Schmeißer danken wir für seine stets großzügige Förderung und sein Interesse am Fortgang unserer Arbeit.

LITERATUR

- 1 P. Sartori, A.J. Lehnen, Chem. Ber., 104 (1971) 2813.
- 2 D.D. Coffman, M.S. Raasche, G.W. Rigby, P.L. Barrick, W.E. Hanford, J. Org. Chem., 14 (1949) 747.
- 3 E. Lehmann, Dissertation Dortmund, 1973.
- 4 D. Naumann, M. Schmeißer, L. Deneken, J. inorg. nucl. Chem., im Druck.
- 5 C.S. Rondestvedt, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 3054.
- 6 G. Oates, J.M. Winfield, J.C.S. Dalton, (1974) 119.
- 7 M. Schmeißer, W. Ludovici, D. Naumann, P. Sartori, E. Scharf, Chem. Ber., 101 (1968) 4214.
- 8 E. Lehmann, D. Naumann, M. Schmeißer, Z. anorg. allg. Chem., 388 (1972) 1.