

Received: October 27, 1974

PERFLUORALKYLJOD-VERBINDUNGEN: DARSTELLUNGEN UND EIGENSCHAFTEN VON CF_3JO , CF_3JOF_2 UND CF_3JO_2

DIETER NAUMANN, LUTZ DENEKEN und EHRENGARD RENK

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

ZUSAMMENFASSUNG

Die Trifluormethyljod-Verbindungen CF_3JO , CF_3JOF_2 und CF_3JO_2 können ausgehend von CF_3J , CF_3JF_2 oder CF_3JF_4 durch Ozonisierung oder durch Umsetzung mit SiO_2 dargestellt werden. Ihre Darstellungsverfahren, Eigenschaften, ^{19}F -NMR-Spektren und IR-Spektren werden beschrieben.

SUMMARY

Perfluoroalkyl iodine compounds: preparations and properties of CF_3IO , CF_3IOF_2 , and CF_3IO_2 . The trifluoromethyl iodine compounds CF_3IO , CF_3IOF_2 , and CF_3IO_2 are formed from the reactions of CF_3I , CF_3IF_2 or CF_3IF_4 with ozone or silicon dioxide respectively. Their preparations, properties, ^{19}F -nmr spectra, and ir spectra are described.

EINLEITUNG

In der Literatur findet sich bisher nur ein einziger Hinweis auf die Existenz eines Perfluoralkyljodoxids. So beschrieben Lyalin et al. [1] die Bildung von $\text{C}_3\text{F}_7\text{JO}$ bei der Reaktion von Perfluorpropyljod-bis-trifluoracetat mit Natriumhydrogencarbonat und Wasser.

Ausgangspunkt für unsere in dieser Arbeit beschriebenen

Untersuchungen waren zwei Beobachtungen:

- bei Zugabe von wenig Wasser zu Lösungen von Perfluoralkyljodfluoriden erfolgt Hydrolyse. Im ^{19}F -NMR-Spektrum verschwinden die für die JF_n -Gruppe charakteristischen Signale [2,3],
- bei mehrtägigen Reaktionen der Perfluoralkyljodfluoride in Pyrex-Gefäßen entstehen in geringen Mengen auch sauerstoffhaltige Verbindungen.

Wir versuchten daher, die hierbei möglicherweise entstehenden Substanzen am Beispiel der Trifluormethyljod-Verbindungen gezielt zu synthetisieren. Diese Synthesen sind auch auf die höheren homologen Perfluoralkyljod-Verbindungen übertragbar.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Für die Synthese der Titelverbindungen erwiesen sich zwei Verfahren als besonders günstig:

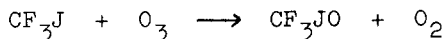
- die Ozonisierung von Trifluormethyljodid bzw. Trifluormethyljod-difluorid,
- die Umsetzung von Trifluormethyljod-difluorid bzw. Trifluormethyljod-tetrafluorid mit Siliziumdioxid.

Die Hydrolysereaktion der Trifluormethyljodfluoride ist nicht so gut geeignet, da hierbei Neben- oder Folgeprodukte auftreten, die eine Isolierung der gewünschten Substanzen erschweren oder unmöglich machen.

Trifluormethyljodoxid CF_3JO

Trifluormethyljodoxid wird sowohl bei der Ozonisierung von CF_3J als auch bei der Reaktion von CF_3JF_2 mit SiO_2 gebildet. Zwar hat Rondestvedt [4] bei seinen Untersuchungen festgestellt, daß "Ozon bei unterschiedlichen Temperaturen keine Jodosverbindungen bildet; keine Reaktion irgendeiner Art ist feststellbar"; dies stimmt jedoch nicht, wie die folgenden Versuche beweisen.

Bei der Reaktion von CF_3J mit Ozon wird selbst bei großer Variation der Versuchsbedingungen stets CF_3JO erhalten:



Eine Weiteroxidation zu CF_3JO_2 wird unter den untersuchten Bedingungen nicht beobachtet. So entsteht CF_3JO z.B., wenn zu einer Lösung von CF_3J in CCl_3F bei -78 bis -40°C eine kalte gesättigte Lösung von Ozon in CCl_3F langsam zuge tropft wird. CF_3JO wird hierbei als in CCl_3F unlöslicher, weißer Festkörper gebildet und kann durch Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert werden.

Auch bei der Durchführung der Umsetzung ohne Lösungsmittel entsteht CF_3JO . Hierzu wird überschüssiges Ozon bei -196°C auf reines CF_3J aufkondensiert und die Temperatur langsam auf -40°C gesteigert. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur ist nicht zweckmäßig, da CF_3J bei -22°C siedet.

Bei der Umsetzung von CF_3JF_2 mit SiO_2 in Acetonitril bildet sich zwischen -40 und 0°C gemäß

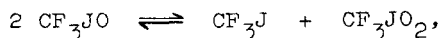


CF_3JO und SiF_4 . SiF_4 entweicht gasförmig während der Reaktion und läßt sich IR-spektroskopisch nachweisen. Die Reaktion verläuft jedoch nicht quantitativ. In der Lösung ist neben CF_3JO stets nicht umgesetztes CF_3JF_2 neben geringen Mengen CF_3J enthalten.

Um reines CF_3JO zu erhalten, ist der Ozonisierungsreaktion von CF_3J der Vorzug zu geben.

CF_3JO ist ein weißer, sehr hydrolyse- und lichtempfindlicher Festkörper. Es ist bei tiefer Temperatur im Dunkeln beständig. Bei Raumtemperatur tritt allmähliche Zersetzung unter Bildung elementaren Jods auf; die Zersetzung ist nach wenigen Stunden vollständig. Ein exakter Zersetzungspunkt kann nicht beobachtet werden; beim raschen Erwärmen im zugeschmolzenen Röhrchen erfolgt bei $+45^\circ\text{C}$ schnelle Zersetzung. CF_3JO ist in CCl_3F nicht und in CH_3CN sehr wenig löslich. Jedoch bleibt das bei der Umsetzung von CF_3JF_2 mit SiO_2 in CH_3CN gebildete CF_3JO in wesentlich größerer Menge in Lösung, als einmal isoliertes festes CF_3JO wieder in CH_3CN gelöst werden kann. Wir führen dies auf Alterung der getrockneten Proben zurück. Als relativ gute Lösungsmittel für CF_3JO eig-

nen sich Dimethylsulfoxid und Methanol. In letzterem wird vermutlich das Methoxylat $\text{CF}_3\text{J}(\text{OCH}_3)_2$ gebildet. Die Bildung von Trifluormethyljod(V)-methoxylaten der Form $\text{CF}_3\text{JF}_n(\text{OCH}_3)_{4-n}$ ($n = 0$ bis 4) konnten Oates und Winfield [5] bei der Umsetzung von CF_3JF_4 mit $(\text{CH}_3)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_{4-n}$ ($n = 2, 3$) bereits durch ^{19}F -NMR-Spektren und Massenspektren feststellen. In allen Lösungen von CF_3JO stellt sich schon bei ca. 0°C nach kurzer Zeit ein Gleichgewicht mit den Disproportionierungsprodukten ein:

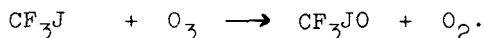
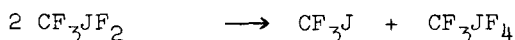
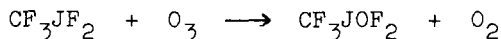


was sich ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachweisen läßt.

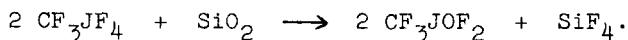
Trifluormethyljodoxiddifluorid CF_3JOF_2

Trifluormethyljodoxiddifluorid bildet sich ebenfalls sowohl bei der Ozonisierung von CF_3JF_2 als auch bei der Umsetzung von CF_3JF_4 mit SiO_2 .

Eine Suspension von CF_3JF_2 in CCl_3F wird bei -78°C mit einem großen Überschuß an Ozon versetzt und dann die Reaktionsmischung bei -40°C mehrere Tage gerührt, bis die Ozonfarbe verschwunden ist. Es entsteht jedoch stets ein Gemisch aus CF_3JOF_2 , CF_3J , CF_3JF_4 und CF_3JO neben nicht umgesetztem CF_3JF_2 , wie sich durch ^{19}F -NMR-Spektren nachweisen läßt. Eine saubere Trennung der Produkte ist nicht möglich. Die Bildung der einzelnen Verbindungen kann damit erklärt werden, daß sich CF_3JF_2 während der mehrtägigen Umsetzungen z.T. zersetzt hat, so daß sich folgender Ablauf formulieren läßt:



Besser gelingt die Darstellung durch Umsetzung von CF_3JF_4 mit SiO_2 in CCl_3F in einem Temperaturbereich zwischen -78 und -40°C gemäß



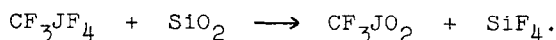
Hierbei bildet sich selbst bei einem Überschuß an SiO_2

stets das CF_3JOF_2 . SiF_4 entweicht im Laufe der Reaktion gasförmig und kann IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Da CF_3JOF_2 in CCl_3F recht gut löslich ist, läßt es sich nach Abdestillieren des Lösungsmittels in reiner Form isolieren.

CF_3JOF_2 ist ein weißer, kristalliner Festkörper und kann bei $-10^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr sublimiert werden. Es ist wie CF_3JO sehr hydrolyseempfindlich. Ein Zersetzungspunkt kann auch hier nicht beobachtet werden. CF_3JOF_2 ist gut löslich in CCl_3F und in CH_3CN . Eine bei -30°C hergestellte CH_3CN -Lösung ist unter Luftausschluß auch bei Raumtemperatur beständig. Wird das Reaktionsgefäß kurze Zeit geöffnet, so bildet sich ein weißer Niederschlag. Wird CF_3JOF_2 längere Zeit bei Raumtemperatur gelagert, so ist die Substanz nicht mehr vollständig in CH_3CN löslich. Es erfolgt also hierbei eine Umwandlung; d.h. die Vorbereitung der Proben für weitere Untersuchungen muß möglichst bei -30°C erfolgen.

Trifluormethyljoddioxid CF_3JO_2

Trifluormethyljoddioxid wird bei der mehrtägigen Reaktion von CF_3JF_4 mit SiO_2 bei 0°C erhalten:



Die Reaktion verläuft sehr langsam, wobei als Zwischenstufe die Bildung von CF_3JOF_2 beobachtet wird.

CF_3JO_2 ist ebenfalls ein weißer, kristalliner Festkörper und im Gegensatz zu den beiden anderen Verbindungen an der Luft längere Zeit beständig. Es zersetzt sich bei etwa 60°C unter Bildung elementaren Jods. CF_3JO_2 ist in CCl_3F und in CH_3CN unlöslich, während es sich in Methanol genau wie CF_3JO gut löst, wobei wahrscheinlich ein Methoxylat der Form $\text{CF}_3\text{JO}(\text{OCH}_3)_2$ oder $\text{CF}_3\text{J}(\text{OCH}_3)_4$ entsteht.

^{19}F -NMR-Spektren

Alle drei Verbindungen sind eindeutig durch Analysen und ^{19}F -NMR-Spektren identifiziert, wobei sich die ^{19}F -NMR-Spektren zur Identifizierung besonders gut eignen. Die Ergebnisse

der ^{19}F -NMR-Messungen sind in Tabelle 1 zusammen mit einigen Vergleichswerten angegeben.

TABELLE 1

^{19}F -NMR-Spektren von CF_3JO , CF_3JOF_2 und CF_3JO_2

Verbindung	Lösungsmittel	Chemische Verschiebung (ppm) ^a		Kopplungs-konstante (Hz)
		CF_3	JF_n	
CF_3JF_2 [2,3]	CH_3CN	-33,7	-175,7	6,5
CF_3JO	CH_3CN	-34,8	-	-
CF_3JO	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{CN}$	-35,6	-	-
CF_3JF_4 [3]	CH_3CN	-57,5	-34,9	17,4
CF_3JOF_2	CH_3CN	-60,4	-30,5	12,3
CF_3JO_2	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{CN}$	-62,9	-	-

^a gegen CCl_3F als innerem Standard; alle Werte zu höherem Feld.

Charakteristisch ist die chemische Verschiebung des CF_3 -Signals. In den Jod(III)-Verbindungen tritt es um - 33 ppm, in den Jod(V)-Verbindungen um - 60 ppm auf [3]. Das Signal der JF_n -Gruppe dagegen wird bei den Jod(III)-Verbindungen um - 170 ppm, bei den Jod(V)-Verbindungen um - 30 ppm beobachtet. Weiterhin sprechen die beobachteten Spinkopplungen eindeutig für das Vorliegen der neuen Verbindungen. So wird bei CF_3JOF_2 die erwartete Aufspaltung in ein Triplett bei - 60,4 ppm und ein Quadruplett bei - 30,5 ppm beobachtet. Die Spektren von CF_3JO und CF_3JO_2 zeigen jeweils - wie zu erwarten - nur ein einziges Signal. Ein weiterer Beweis für die gemachten Zuordnungen ergibt sich aus den Messungen von Gemischen. In den Spektren können die einzelnen Substanzen eindeutig nebeneinander identifiziert werden.

IR-Spektren

Die IR-Schwingungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Aufnahme von Raman-Spektren gelang bisher nicht, da sich die Substanzen im Laser-Strahl sehr rasch zersetzen. Durch Vergleich mit den bekannten Spektren von JO_2F [6] und CF_3JF_2 [7] wird eine vorläufige Zuordnung vorgenommen. Die CF_3 -Valenzschwingungen treten erwartungsgemäß zwischen 1230 und 1050 cm^{-1} auf. Die symmetrische Deformationsschwingung der

TABELLE 2

IR-Spektren von CF_3JO , CF_3JOF_2 und CF_3JO_2

CF_3JF_2 [7] in CH_3CN	JO_2F [6] fest	CF_3JO fest	CF_3JOF_2 in CH_3CN	CF_3JO_2 fest	Zuordnung
1230 1205 1065		1210 1060	1220 1060	1210 1075	} CF_3 str.
	858 830 801 716		970 870 836	970 940	
741		750	730	790 740	} J-O str.
520	557 534		530		
280		270	310		} CF_3 def.
					} J-F str.
					} C-J str.

CF_3 -Gruppe in der Jod(III)-Verbindung um 750 cm^{-1} fällt mit der JO-Schwingung zusammen. Die JO-Valenzschwingungen der Jod(V)-Verbindungen werden zwischen 970 und 730 cm^{-1} beobachtet und stimmen in ihrer Lage mit den bekannten Jod- und Xenonoxidfluoriden [8] gut überein.

EXPERIMENTELLES

Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit dem 90 MHz-Gerät HFX 10 der Fa. Bruker aufgenommen. Als innerer Standard diente jeweils CCl_3F .

Die IR-Spektren wurden als Festkörperverreibungen zwischen NaCl-Platten, als Nujolverreibungen zwischen NaCl- oder KBr-Platten bzw. Polyäthylen-Platten, oder in CH_3CN -Lösung mit dem Gerät 180 der Fa. Perkin-Elmer zwischen 2000 und 130 cm^{-1} gemessen. Sämtliche Umsetzungen wurden unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach den üblichen Verfahren gereinigt.

Trifluormethyljodid CF_3J

CF_3J wurde nach der Vorschrift von Haszeldine [9] aus Silbertrifluoracetat und Jod hergestellt und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Trifluormethyljodfluoride CF_3JF_2 und CF_3JF_4

Die Trifluormethyljodfluoride wurden nach dem von uns beschriebenen Verfahren durch Tieftemperaturfluorierung von CF_3J in CCl_3F bei -78°C (CF_3JF_2) bzw. -40°C (CF_3JF_4) hergestellt [3]. CF_3JF_2 konnte durch Tieftemperaturfiltration, CF_3JF_4 durch Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert werden.

Trifluormethyljodoxid CF_3JO

(a) Ozonisierung von CF_3J

(aa) Zu einer Lösung von 15 g (76,5 mmol) CF_3J in 500 ml CCl_3F wurden bei -78°C etwa 300 ml einer bei -78°C gesättigten Lösung von Ozon in CCl_3F langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde während ca. 3 Stunden auf -40°C erwärmt. Nach 7-tägigem Rühren bei ca. -40°C waren etwa 2 g CF_3JO als feiner, weißer Niederschlag entstanden, der nach Abdestillieren des CCl_3F und des nicht umgesetzten CF_3J isoliert werden konnte.

(ab) Auf ca. 10 g CF_3J wurde bei -196°C ein Ozon/Sauerstoff-Gemisch kondensiert und die Temperatur während ca. 4 Stunden auf -40°C gesteigert. Anschließend wurde wieder auf -196°C abgekühlt und derselbe Vorgang noch mehrmals (4 - 5 mal) wiederholt. CF_3JO wurde als feiner, weißer Nieder-

schlag erhalten und durch Abdestillieren des unumgesetzten CF_3J isoliert.

(b) Reaktion von CF_3JF_2 mit SiO_2

0,59 g (2,5 mmol) CF_3JF_2 wurden bei -40°C in CH_3CN gelöst, mit 70 mg SiO_2 (1,17 mmol) versetzt und 3 Tage bei -40°C gerührt. CF_3JO bildete sich als feiner, weißer, nicht filtrierbarer Niederschlag und wurde nach Abdestillieren des Acetonitrils zusammen mit nicht umgesetztem CF_3JF_2 und SiO_2 isoliert.

(c) Eigenschaften

CF_3JO ist sehr hydrolyse- und lichtempfindlich. Es kann bei tiefer Temperatur im Dunkeln längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden. Beim raschen Erwärmen im zugeschmolzenen Röhrchen erfolgt bei $+45^\circ\text{C}$ schnelle Zersetzung unter Bildung elementaren Jods. Analyse: Gefunden: 60,1 % J; Ox.-stufe des Jods: +3,0. Berechnet: 59,88 % J; Ox.-stufe des Jods: +3,0. Es wird kein hydrolysierbares Fluor gefunden.

Trifluormethyljodoxiddifluorid CF_3JOF_2

(a) Ozonisierung von CF_3JF_2

Eine Suspension von ca. 2,5 g CF_3JF_2 in ca. 150 ml CCl_3F wurde bei -78°C mit Ozon gesättigt. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf -40°C erwärmt und 3 Tage gerührt, bis alles Ozon umgesetzt bzw. verdampft war. Es entstand hierbei ein Gemisch aus CF_3JF_4 , CF_3JOF_2 , CF_3JO und CF_3J neben nicht umgesetztem CF_3JF_2 . Eine saubere Trennung der Mischung war bisher nicht möglich.

(b) Reaktion von CF_3JF_4 mit SiO_2 bei -40°C

2,8 g CF_3JF_4 (10,3 mmol) und 0,325 g SiO_2 (5,4 mmol) wurden bei -78°C in ca. 75 ml CCl_3F suspendiert und 3 Tage bei -40°C gerührt. Das bei der Reaktion gebildete SiF_4 wurde bei -110°C aufgefangen und IR-spektroskopisch nachgewiesen.

Der durch Tieftemperaturfiltration isolierte Rückstand bestand aus CF_3JF_4 und wenig CF_3JOF_2 . Aus dem Filtrat wurde nach Abdestillieren des CCl_3F bei -78°C im Vakuum reines CF_3JOF_2 als weißer, kristalliner Festkörper erhalten.

(c) Eigenschaften

CF_3JOF_2 ist sehr hydrolyseempfindlich. Bei tiefer Temperatur kann es längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden. Bei Raumtemperatur tritt eine langsame Zersetzung ein, so daß alle Proben für weitere Untersuchungen unterhalb -30°C vorbereitet werden müssen.

Während für die Analysen von CF_3JO und CF_3JO_2 exakte Einwaagen gelangen, trat bei der alkalischen Hydrolyse von CF_3JOF_2 stets augenblickliche Gasentwicklung auf, so daß eine exakte Einwaage des Produkts zur Analyse nicht gelang. Daher konnten nur Verhältnisanalysen erhalten werden. Analyse: Gefunden: J:F (hydr.) = 1:1,9; Ox.-stufe des Jods: + 4,9. Berechnet: J:F (hydr.) = 1:2,0; Ox.-stufe des Jods: + 5,0.

Trifluormethyljoddioxid CF_3JO_2

1,5 g (5,5 mmol) CF_3JF_4 und 0,34 g (5,65 mmol) SiO_2 wurden bei -40°C in ca. 100 ml CCl_3F suspendiert und 3 Tage bei 0°C gerührt. Das primär gebildete CF_3JOF_2 ging in Lösung. Nach einiger Zeit fiel CF_3JO_2 als weißer, kristalliner Niederschlag aus. Es wurde durch Tieftemperaturfiltration isoliert.

CF_3JO_2 ist längere Zeit an der Luft stabil. Bei etwa 60°C zersetzt es sich unter Bildung elementaren Jods. Analyse: Gefunden: 56,5 % J; Ox.-stufe des Jods: + 5,0. Berechnet: 55,68 % J; Ox.-stufe des Jods: + 5,0. Es wurde kein hydrolysierbares Fluor gefunden.

DANKSAGUNG

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

LITERATUR

- 1 V.V. Lyalin, V.V. Orda, L.A. Alekseeva, L.M. Yagupol'skii, Zh. Org. Khim. 6 (1970) 329.
- 2 J. Baumanns, L. Deneken, D. Naumann, M. Schmeißer, J. Fluorine Chem. 3 (1973/74) 323.
- 3 D. Naumann, M. Schmeißer, L. Deneken, J. inorg. nucl. Chem., im Druck.
- 4 C.S. Rondestvedt, J. Amer. Chem. Soc. 91 (1969) 3054.
- 5 G. Oates, J.M. Winfield, J.C.S. Dalton (1974) 119.
- 6 H.A. Carter, F. Aubke, Inorg. Chem. 10 (1971) 2296.
- 7 E. Lehmann, D. Naumann, W. Stopschinski, in Vorbereitung.
- 8 J.S. Ogden, J.J. Turner, J.C.S. Chem. Comm. (1966) 693.
- 9 R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. (1951) 584.