

**Hypervalente Iodverbindungen
in den Oxidationsstufen +III und +V**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Stefan Ellrodt

aus Berlin

2017

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 01. März 2013 bis 28.02.2017 am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der wissenschaftlichen Leitung von

Herrn Prof. Dr. Konrad Seppelt

angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Biprajit Sarkar

2. Gutachter: Prof. Dr. Konrad Seppelt

Disputation am 07.06.2017

Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Seppelt gilt besonderer Dank für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe die Doktorarbeit anfertigen zu dürfen. Herzlich danke ich ihm für die Bereitstellung dieses herausfordernden Themas, für die Betreuung dieser Arbeit, die eingeräumte wissenschaftliche Freiheit und für die Messung der Kristallstrukturen.

Herrn Prof. Dr. B. Sarkar danke ich für die Leitung der Prüfungskommission.

Ich danke den Arbeitsgruppenmitgliedern Dr. Moritz Malischewski und Dr. Helmut Poleschner für eine angenehme und entspannte Arbeitsatmosphäre sowie fruchtbare Diskussionen über experimentelle Fragen. Mein Dank gilt weiterhin Dr. Helmut Beckers und Dr. Simon Steinhauer der Arbeitsgruppe Riedel für die Einweisung zur Benutzung des Ramanspektrometers und die Hilfe bei der Aufnahme der Tieftemperatur-NMR-Spektren. Des Weiteren möchte ich Herrn Prof. Dr. Lentz für einige hilfreiche Tipps und Ideen danken. Den befreundeten Arbeitsgruppen Lentz, Müller und Riedel danke ich für schöne Stunden bei gemeinsamen Feiern und die gute kollegiale Zusammenarbeit.

Weiterhin danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Graduiertenkolleg 1582 „Fluor als Schlüsselement“ für die finanzielle Unterstützung.

Schließlich möchte ich den wichtigsten Personen danken, meiner Frau Anne und meinem Sohn Thees, meiner Familie und meinen Freunden. Danke für euer offenes Ohr und eure aufmunternden und aufbauenden Worte. Euer Rückhalt war, während der Höhen und besonders der Tiefen, unbezahlbar und äußerst wichtig für mich.

Vielen lieben Dank

„Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an interessant zu werden, wo sie aufhört.“

- Justus von Liebig -

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	I
Abbildungsverzeichnis.....	III
Tabellenverzeichnis.....	V
I. Einleitung.....	1
II. Theoretischer Teil.....	4
2.1. Nomenklatur, Struktur und Bindung hypervalenter Iodverbindungen ..	4
2.2. Iod(III)-verbindungen.....	7
2.2.1. Organoiod(III)-halogenverbindungen.....	7
2.2.2. Oxidative Fluorierung	7
2.2.3. Kristallstruktur von <i>para</i> -Trifluoromethylphenylioddifluorid.....	10
2.2.4. Kristallstruktur <i>para</i> -Fluorophenylioddifluorid.....	12
2.2.5. Kristallstruktur von <i>para</i> -Pentafluorosulfanylphenylioddifluorid	14
2.2.6. Oxidative Chlorierung	15
2.2.7. Kristallstruktur von <i>para</i> -Trifluoromethylphenylioddichlorid.....	16
2.2.8. Kristallstruktur von <i>para</i> -Fluorophenylioddichlorid	18
2.2.9. Kristallstruktur von <i>para</i> -Pentafluorosulfanylphenylioddichlorid	18
2.2.10. Oxidative Bromierung.....	19
2.2.11. Kristallstruktur von Diiodhexafluoroantimonat.....	21
2.2.12. Kristallstruktur von Dibromiodantimonhexafluorid.....	22
2.2.13. Synthese von Arylioddibromid.....	23
2.2.14. Kristallstruktur des Bis(<i>para</i> -trifluormethylphenyliodchloridfluorid) Bromaddukts.....	24
2.2.15. Trifluoroacetoxylierung von Iodbenzolderivaten	25
2.2.16. Kristallstruktur von Bis(trifluoroacetoxy)-4-iodophenylschwefel- pentafluorid.....	26
2.2.17. Kristallstruktur von Bis(trifluoroacetoxy)-3,5-bis(trifluoromethyl)- phenyliod	28
2.2.18. Iodosylbenzolderivate.....	29
2.2.19. Struktur von Iodosylbenzolen	30
2.2.20. Triaryliod.....	31
2.2.21. Synthese von Triaryliod	32
2.2.22. Charakterisierung von Tris(<i>para</i> -trifluoromethylphenyl)iod.....	33
2.2.23. Kristallstruktur von (<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₃ I	35
2.3. Iod(V)-verbindungen.....	36
2.3.1. Iodylbenzolderivate	37

2.3.2.	<i>para</i> -Trifluorophenyljoddifluoridoxid.....	39
2.3.3.	Kristallstruktur von <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IOF ₂	42
2.3.4.	Aryliodtetrafluoride.....	44
2.3.5.	Kristallstruktur von <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₄	45
2.3.6.	Kristallstruktur von <i>p</i> -SF ₅ C ₆ H ₄ IF ₄	47
2.3.7.	Umsetzung von <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₄ mit Fluoridakzeptoren	49
2.3.8.	Kristallstruktur von [<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₃][AsF ₆].....	49
2.3.9.	Kristallstruktur von [<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₃][SbF ₆].....	51
2.3.10.	Umsetzung von <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₄ mit Fluoriddonatoren	52
2.3.11.	Kristallstruktur von [NMe ₄][<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IOF ₂ -μ ² F- <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IOF ₂]•CH ₂ Cl ₂	53
2.3.12.	Pentaarylperiodane	54
2.3.13.	Versuche zur Darstellung von Pentakis(trifluoromethylphenyl)iod	54
2.3.14.	Kristallstruktur von [(<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₂ IF ₂][BF ₄]	57
III.	Experimenteller Teil.....	59
3.1.	Oxidative Halogenierung.....	60
3.1.1.	Fluorierung von 4-Iodobenzotrifluorid.....	60
3.1.2.	Fluorierung von 4-Fluoriodbenzol.....	61
3.1.3.	Fluorierung von 4-Iodophenylschwefelpentafluorid	61
3.1.4.	Fluorierung von 1-Iodo-3,5-trifluoromethylbenzol	62
3.1.5.	Chlorierung von 4-Iodobenzotrifluorid.....	62
3.1.6.	Chlorierung von 4-Fluoriodbenzol.....	63
3.1.7.	Chlorierung von 4-Iodophenylschwefelpentafluorid	63
3.1.8.	Chlorierung von 1-Iodo-3,5-trifluoromethylbenzol.....	64
3.1.9.	Synthese von Diiodantimonhexafluoroantimonat.....	64
3.1.10.	Synthese von Dibromantimonhexafluoroantimonat	64
3.1.11.	Synthese von Dibromiodhexafluoroantimonat.....	65
3.1.12.	Reaktion von Dibromiodhexafluoroantimonat mit Alkalibromiden	65
3.1.13.	Reaktion von Dibromiodhexafluoroantimonat mit [PNP]Br	66
3.1.14.	Versuche zur Bromierung von 4-Iodobenzotrifluorid	66
3.2.	Trifluoroacetylierung von Iodbenzolderivaten.....	67
3.2.1.	Synthese von <i>para</i> -Trifluoromethylphenyliodbis(trifluoroacetat)	67
3.2.2.	Synthese von <i>para</i> -Fluorophenyliodbis(trifluoroacetat).....	67
3.2.3.	Synthese von Bis(trifluoroacetoxy)-4-iodophenylschwefelpentafluorid...	68
3.2.4.	Synthese von 3,5-Trifluoromethylphenyliodbis(trifluoroacetat)	68
3.3.	Synthese von Iodosylbenzolderivaten.....	68

3.3.1.	Synthese von <i>para</i> -Trifluoromethyliodosylbenzol	68
3.3.2.	Synthese von <i>para</i> -Fluoriodosylbenzol.....	69
3.3.3.	Synthese von <i>para</i> -Pentafluorosulfanyliodosylbenzol.....	69
3.3.4.	Synthese von 3,5-(Trifluoromethyl)iodosylbenzol.....	70
3.4.	Synthese von Tris(<i>para</i> -trifluoromethylphenyl)iod	70
3.5.	Synthese von Iodylbenzolderivaten	71
3.5.1.	Synthese von <i>para</i> -Trifluoromethyliodylbenzol.....	71
3.5.2.	Synthese von <i>para</i> -Fluoriododylbenzol	72
3.5.3.	Synthese von <i>para</i> -Pentafluorosulfanyliodylbenzol	73
3.5.4.	Synthese von 3,5-Trifluoromethyliodylbenzol	73
3.6.	Synthese von <i>para</i> -Trifluoromethylphenylioddifluoridoxid	73
3.6.1.	Umsetzung von <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IOF ₂ mit <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ Li.....	74
3.7.	Aryliodtetrafluoride	74
3.7.1.	Synthese von <i>para</i> -Trifluoromethylphenyliodtetrafluorid	74
3.7.2.	Synthese von <i>para</i> -Fluorophenyliodtetrafluorid.....	75
3.7.3.	Synthese von <i>para</i> -Sulfanylphenyliodtetrafluorid.....	75
3.7.4.	Synthese von 3,5-Trifluoromethylphenyliodtetrafluorid	76
3.7.5.	Umsetzung von <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₄ mit Arsenpentafluorid	76
3.7.6.	Umsetzung von <i>p</i> -CF ₃ PhIF ₄ mit Antimonpentafluorid.....	76
3.7.7.	Umsetzung von <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₄ mit Tetramethylammoniumfluorid.....	77
3.7.8.	Umsetzung von <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₄ mit [PNP] ⁺ F.....	77
3.8.	Pentarylperiodane.....	78
3.8.1.	Reaktion von (<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₃ I mit Xenondifluorid.....	78
3.8.2.	Umsetzung von <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₄ mit <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ SiF ₃	78
3.8.3.	Umsetzung von <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₄ mit (<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₃ B	78
3.8.4.	Umsetzung von <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₄ mit <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ BF ₂	79
3.8.5.	Umsetzung von <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₄ mit (<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₂ Zn.....	79
3.8.6.	Umsetzung von <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₄ mit <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ Li.....	80
IV.	Zusammenfassung	81
V.	Summary	83
	Anhang.....	85
	Kristallographische Daten	85
	Kristallographische Daten von <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₂	85
	Kristallographische Daten von <i>p</i> -FC ₆ H ₄ IF ₂	89
	Kristallographische Daten von <i>p</i> -SF ₅ C ₆ H ₄ IF ₂	92
	Kristallographische Daten von <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ ICl ₂	102

Kristallographische Daten von $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{ICl}_2$	105
Kristallographische Daten von $p\text{-SF}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{ICl}_2 \cdot \text{EtOAc}$	107
Kristallographische Daten von I_2SbF_6	116
Kristallographische Daten von IBr_2SbF_6	118
Kristallographische Daten von $[p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IFCl}]_2 \cdot \text{Br}_2$	122
Kristallographische Daten von $p\text{-SF}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{I}(\text{OCOCF}_3)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$	126
Kristallographische Daten von $3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I}(\text{OCOCF}_3)_2$	134
Kristallographische Daten von $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{I}$	139
Kristallographische Daten von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$	145
Kristallographische Daten von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$	148
Kristallographische Daten von $p\text{-SF}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$	153
Kristallographische Daten von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_3\text{AsF}_6$	157
Kristallographische Daten von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_3\text{SbF}_6$	164
Kristallographische Daten von $[\text{NMe}_4][p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2\text{-}\mu^2\text{F-}p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	171
Kristallographische Daten von $[(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$	176
Literaturverzeichnis.....	181

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
DFT	Diskrete Fourier-Transformation
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MO	Molekülorbital
RT	Raumtemperatur
VB	Valence Bond
VSEPR	Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung
z.B.	zum Beispiel

Chemische Verbindungen

Ar	Aryl
PNP	Bis(triphenylphosphine)iminium
Bu	Butyl
DMP	Dess-Martin-Periodinan
DIB	Diacetoxyiodobenzol
Et	Ethyl
Me	Methyl
FEP	Perfluoroethylenpropylen
Ph	Phenyl
PIFA	Phenylod(III)-bistrifluoroacetat)
PFA	Polytetrafluoroethen-Perfluoroalkoxyvinyl-Copolymer
Py	Pyridin
THF	Tetrahydrofuran
TMAF	Tetramethylammoniumfluorid

Einheiten

°(C)	Grad (Celsius)
%	Prozent
(m)g	(Milli)gramm
(M)Hz	(Mega)hertz
(m)L	(Milli)liter
(m)m	(Milli)meter
Å	Ångström
cm	Zentimeter

Abkürzungen Kernresonanzspektroskopie

δ	chemische Verschiebung
dd	Doppeldublett
d	Dublett
NMR	Kernresonanzspektroskopie
J	Kopplungskonstante
ppm	Parts Per Million
q	Quardruplett
quint	Quintett
t	Triplet

Abkürzungen Ramanspektroskopie

(v)w	(sehr)schwach
(v)s	(sehr)stark
δ	Deformationsschwingung
m	mittel
τ	Torsionsschwingung (Drehschwingung)
ν	Valenzschwingung (Streckschwingung)
ν	Wellenzahl

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Beispiele hypervalenter Organoiodverbindungen mit praktischer Anwendung.....	2
Abbildung 2: Strukturtypen von Iodanen und Periodanen mit N-X-L Kurznotation	5
Abbildung 3: MOs für eine Dreizentren-Vierelektronen- σ -Bindung.....	5
Abbildung 4: Darstellung der 3c-4e-Bindungen von Iodanen und Periodanen.....	6
Abbildung 5: Synthese von Arylioddifluorid nach Carpenter	7
Abbildung 6: Synthese von Phenylioddifluorid nach Yagupol'skii.....	8
Abbildung 7: Synthese von Pentafluorophenylioddifluoriden nach Frohn	9
Abbildung 8: Synthese von Arylioddifluoriden.....	10
Abbildung 9: Kristallstruktur von p -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₂ (Position der H-Atome konnten nicht lokalisiert werden)	11
Abbildung 10: intermolekulare I-F-Wechselwirkungen im p -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₂	11
Abbildung 11: π -Wechselwirkung zwischen den Phenylringen im p -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₂	12
Abbildung 12: Kristallstruktur von p -FC ₆ H ₄ IF ₂	13
Abbildung 13: intermolekulare I-F-Wechselwirkungen im p -FC ₆ H ₄ IF ₂	13
Abbildung 14: schematische Darstellung zur Ausrichtung der F-I-F-Achsen im p -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₂ und p -FC ₆ H ₄ IF ₂	14
Abbildung 15: Kristallstruktur von p -SF ₅ C ₆ H ₄ IF ₂	14
Abbildung 16: intermolekulare I-F-Wechselwirkungen im p -SF ₅ C ₆ H ₄ IF ₂	15
Abbildung 17: Synthese von Arylioddichloriden	16
Abbildung 18: Kristallstruktur von p -CF ₃ C ₆ H ₄ ICl ₂	17
Abbildung 19: Intermolekulare Cl-Cl-Wechselwirkungen im Kristall von p -CF ₃ C ₆ H ₄ ICl ₂	17
Abbildung 20: Kristallstruktur von p -FC ₆ H ₄ ICl ₂	18
Abbildung 21: Kristallstruktur von p -SF ₅ C ₆ H ₄ ICl ₂ •EtOAc	19
Abbildung 22: verbesserte Synthese für Dihalogenkationen.....	20
Abbildung 23: verschiedene Routen zur Darstellung von IBr ₂ SbF ₆	20
Abbildung 24: mögliche Synthese von Iodtribromid.....	21
Abbildung 25: Kristallstruktur von I ₂ SbF ₆	21
Abbildung 26: Kristallstruktur von IBr ₂ SbF ₆	22
Abbildung 27: intermolekulare Wechselwirkungen im IBr ₂ SbF ₆	22
Abbildung 28: möglicher Reaktionsverlauf zur Bildung von $(p$ -CF ₃ C ₆ H ₄ IFCl) ₂ •Br ₂	24
Abbildung 29: Kristallstruktur von $(p$ -CF ₃ C ₆ H ₄ IFCl) ₂ •Br ₂	24
Abbildung 30: Darstellung der Bis(trifluoroacetoxy)iодоarene.....	26
Abbildung 31: Kristallstruktur von p -SF ₅ C ₆ H ₄ I(OCOCF ₃) ₂	27
Abbildung 32: intermolekulare Wechselwirkungen im p -SF ₅ C ₆ H ₄ I(OCOCF ₃) ₂	28
Abbildung 33: Kristallstruktur von 3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ I(OCOCF ₃) ₂	28
Abbildung 34: intermolekulare Wechselwirkungen im 3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ I(OCOCF ₃) ₂	29

Abbildung 35: Synthese von Iodosylbenzolderivaten.....	30
Abbildung 36: Kettenstruktur des Iodosylbenzol.....	31
Abbildung 37: Synthese von Triphenyliod nach Wittig.....	32
Abbildung 38: Zersetzung des Triphenyliods	32
Abbildung 39: Synthese von (<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₃ I	33
Abbildung 40: ¹ H-NMR (THF-d ₈) von (<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₃ I.....	33
Abbildung 41: ¹⁹ F-NMR (THF-d ₈) von (<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₃ I	34
Abbildung 42: Kristallstruktur von (<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₃ I.....	35
Abbildung 43: intermolekulare H-F-Brückenbindungen im (<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₃ I.....	36
Abbildung 44: Anwendungsbereiche für PhIO ₂	37
Abbildung 45: Synthese von PhIO ₂ nach Lucas und Kennedy	38
Abbildung 46: Synthese von ArIO ₂ nach Skulski und Kraszkiwicz.....	38
Abbildung 47: Synthese von ArIO ₂ nach Zhdankin	38
Abbildung 48: Zersetzungspunkte verschiedener Iodosyl- und Iodylbenzole....	39
Abbildung 49: Synthese von <i>p</i> -CF ₃ PhIOF ₂	40
Abbildung 50: Ramanspektrum von <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IOF ₂	40
Abbildung 51: mögliche Syntheseroute für Pentaaryliod	42
Abbildung 52: Kristallstruktur von <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IOF ₂	42
Abbildung 53: intermolekulare Wechselwirkungen im <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IOF ₂	43
Abbildung 54: Synthese von Aryliodtetrafluoriden nach Yagupol'skii	44
Abbildung 55: Synthese von Aryliodtetrafluoriden nach Winfield und Frohn ...	44
Abbildung 56: Kristallstruktur von <i>p</i> -CF ₃ PhIF ₄	46
Abbildung 57: intermolekulare Wechselwirkungen im <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₄	47
Abbildung 58: Kristallstruktur von <i>p</i> -SF ₅ C ₆ H ₄ IF ₄	48
Abbildung 59: intermolekulare Wechselwirkungen im <i>p</i> -SF ₅ C ₆ H ₄ IF ₄	48
Abbildung 60: Synthese von [<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₃][EF ₆] (E = As, Sb)	49
Abbildung 61: Kristallstruktur von [<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₃][AsF ₆].....	50
Abbildung 62: intermolekulare Wechselwirkungen im [<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₃][AsF ₆]....	51
Abbildung 63: Umsetzung von <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₄ mit Fluoridendonatoren.....	52
Abbildung 64: Kristallstruktur von [NMe ₄][<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IOF ₂ -μ ² F- <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IOF ₂]•CH ₂ Cl ₂	53
Abbildung 65: DFT-Rechnung über den Zerfall des Pentaphenyliods.....	54
Abbildung 66: Synthese von (<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₃ IF ₂	55
Abbildung 67: <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Isomere des (<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₃ IF ₂	55
Abbildung 68: Reaktion von <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₄ mit <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ SiF ₃ oder (<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₃ B.....	56
Abbildung 66: Synthese von [(<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₂ IF ₂][BF ₄]	56
Abbildung 69: Umsetzung von <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₄ mit (<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₂ Zn und <i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ Li.....	56
Abbildung 70: Kristallstruktur von [(<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₂ IF ₂][BF ₄]	57
Abbildung 71: intermolekulare Wechselwirkungen im [(<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄) ₂ IF ₂][BF ₄]-	58

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: NMR-Daten der Arylioddifluoride.....	10
Tabelle 2: NMR-Daten der Bis(trifluoroacetoxy)iodoarene	26
Tabelle 3: Zersetzungspunkte verschiedener Iodosyl- und Iodylbenzole	39
Tabelle 4: Schwingungsfrequenzen von p-CF ₃ PhIOF ₂ mit Zuordnung des ClOF ₂ - Grundgerüsts in die Punktgruppe C _s durch Vergleich mit PhIOF ₂ und FIOF ₂	41
Tabelle 5: NMR-Daten der Aryliodtetrafluoride.....	45

I. Einleitung

Das Element Iod, das unter den Halogenen (mit Ausnahme von Astat) die geringste natürliche Häufigkeit besitzt, wurde erstmals im Jahre 1811 von einem französischen Salpetersieder bei der Herstellung von Schießpulver aus der Asche von Seetang entdeckt. Iod weist als größtes der stabilen Halogene die größte Polarisierbarkeit und die geringste Elektronegativität sowie die geringste Oxidationskraft auf. Obwohl Verbindungen des Iods in den Oxidationsstufen +III, +V und +VII der klassischen Oktettregel zu widersprechen scheinen, ist es möglich hypervalente Iodverbindungen mit zwei bis acht Liganden zu bilden. Bereits kurz nach der Entdeckung des Iods entwickelte sich eine vielfältige Synthesechemie. Besonders hervorzuheben sei hier die Wurtz-Kupplung^[1] oder die Williamson-Ethersynthese^[2] ausgehend von Alkyljodiden. Die erste polyvalente organische Iodverbindung (Phenyljodidchlorid **1a**) wurde 1885 von C. Willgerodt^[3] synthetisiert. Seit diesem Zeitpunkt wuchs die Anzahl an Iodverbindungen, welche vielseitige Anwendungen in den unterschiedlichsten Bereichen der Synthesechemie finden. So kann Diacetoxyiodobenzol **2a** (DIB) genutzt werden, um Doppelbindungen zu acetoxylieren^[4], während das Dess-Martin-Periodinan **3** (DMP) bei Raumtemperatur sehr leicht primäre und sekundäre Alkohole zu Aldehyden und Ketonen oxidieren kann^[5]. Darüber hinaus dienen hypervalente organische Iodverbindungen als Ersatz für hochgiftige Schwermetallorganika. Phenyljod(III)-bis(trifluoroacetat) **2b** (PIFA) wird, ähnlich DMP, insbesondere als Oxidationsmittel eingesetzt, da die oxidativen Eigenschaften denen von Hg(II)-, Tl(II)- und Pb(IV)-Derivaten gleichen^[6]. Die Klasse der Diaryliodoniumsalze hat in den letzten Jahrzehnten ebenfalls immer mehr an Bedeutung gewonnen und wird mittlerweile in großtechnischen Prozessen eingesetzt^[7]. Sie dienen als Arin-Precursor^[8], als Arylierungsmittel^[9] und werden sogar als Photoinitiator zur Polymerisierung von Epoxiden eingesetzt^[10]. Abschließend sei das 2006 von der Arbeitsgruppe von Antonio Togni synthetisierte 1-(Trifluoromethyl)-1,2-benziodoxol-3-(1H)-on **4** (Togni-Reagenz) erwähnt. Mit Hilfe dieser Verbindung erreicht man eine

einfache oder zweifache Trifluormethylierung an Phenolaten^[11], kann aus Alkoholen die entsprechenden Trifluoromethylether bilden^[12], oder es kann eine Addition der CF₃-Gruppe unter Kupferkatalyse an terminale Olefine erfolgen^[13].

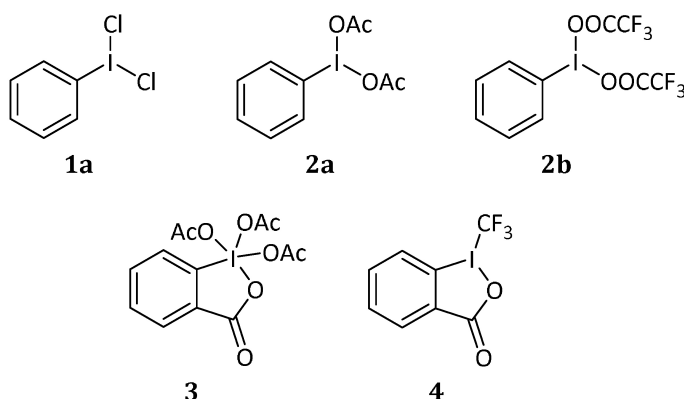


Abbildung 1: Beispiele hypervalenter Organoiodverbindungen mit praktischer Anwendung

Während verschiedene Hauptgruppenelemente in hohen Oxidationsstufen durch organische Systeme stabilisiert werden können, ist über die Existenz homoleptischer organischer Iodverbindungen wie z.B. Triphenyl- oder Pentaphenyliod wenig bis gar nichts bekannt. Aufgrund der schwachen I-C-Bindung ist die Wahl für Liganden bei den Organoiodverbindungen äußerst limitiert. Da aromatische Systeme insbesondere mit elektronenziehenden Substituenten eine hohe Gruppennegativität aufweisen, sollten sie als Liganden bestens geeignet sein, um Ligandenkopplungsreaktionen (reduktive Eliminierung) zu unterdrücken, da diese z.B. bei Triphenyliod, zum schnellen Zerfall der Verbindung führt. Die Existenz von Arylverbindungen der fünften und sechsten Hauptgruppe (z.B. As(C₆H₅)₅, Sb(C₆H₅)₅^[14], Bi(C₆H₅)₅^[15], Se(C₆H₅)₅^[16] und Te(C₆H₅)₆^[17]) lässt die Synthese von Pentaaryliod möglich erscheinen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese hypervalenter organischer Iodverbindungen in den Oxidationsstufen +III und +V, deren spektroskopische und kristallographische Charakterisierung und die Untersuchung ihrer Eigenschaften. Das Hauptaugenmerk liegt auf der Synthese der homoleptischen Verbindungen Triaryl- und Pentaaryliod. Im Falle der fünfwertigen Iodverbindung handelt es sich um eine noch unbekannte und ungewöhnliche

Klasse, welche die Reihe der hypervalenten Aryl-Hauptgruppenverbindungen der fünften Periode vervollständigen würde.

Dieses Ziel soll, stets ausgehend von Iodbenzol, über mehrstufige Synthesen erreicht werden. Da sowohl Triaryliod-, als auch Pentaaryliodverbindungen thermisch instabil sind, müssen alle Reaktionen mit diesen Verbindungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Eine weitere Herausforderung stellt die Analytik der Pentaaryliodverbindungen dar. Neben der Röntgenbeugung am Einkristall können diese Verbindungen noch mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Jedoch weisen alle Edukte, Produkte, die unterschiedlichen Phenylierungsreagenzien sowie alle bei einer Zersetzung auftretenden Nebenprodukte eine ähnliche chemische Verschiebung auf (aromatische H-Atome im ^1H -NMR-Spektrum bei 7 - 8 ppm oder die CF_3 -Gruppe im ^{19}F -NMR-Spektrum bei ca. -63 ppm). Eine eindeutige Zuordnung kann dadurch erschwert werden. Des Weiteren sind viele Iod(III)- und Iod(V)-Verbindungen und auch die unterschiedlichen Phenylierungsreagenzien hydrolyseempfindlich, deshalb ist das Arbeiten unter Ausschuss von Feuchtigkeit essentiell.

Wie sind die Bindungsverhältnisse in hypervalenten Organoiodverbindungen? Wie lassen sich Triaryliod und Pentaaryliod synthetisieren? Weichen die Strukturen im Einkristall von den Geometrien nach der VSEPR-Theorie ab? Ist es möglich die letzten Lücken der Hauptgruppenarylverbindungen zu schließen? Im zweiten Kapitel stehen die Antworten auf diese Fragen im Mittelpunkt. Zunächst wird auf die Herangehensweise zur Synthese diverser Organoiod(III)-verbindungen eingegangen, welche als Precursor zur Bildung des Triaryliods dienen. Anschließend soll geklärt werden, ob Pentaaryliod existiert und ob eine Synthese sowie die Zucht und Analyse eines Einkristalls realisierbar ist. Im anschließenden dritten Kapitel werden alle Versuche genau beschrieben. Im vierten (bzw. fünften) Kapitel wird anhand der vorliegenden Daten und Ergebnisse geklärt, ob die oben genannten Fragen vollständig beantwortet werden können oder ob es künftig weitere Untersuchungen zur Problematik der hypervalenten Organoiodverbindungen benötigt.

II. Theoretischer Teil

2.1. Nomenklatur, Struktur und Bindung hypervalenter Iodverbindungen

Die Fülle an diversen hypervalenten Iodverbindungen in den Oxidationsstufen +I bis +V, welche von zwei bis vier unterschiedlichen Liganden (Elemente bis hin zu komplexen organischen Systemen) umgeben sind, machen eine einheitliche und konsistente Benennung schwierig. Die Nomenklatur nach IUPAC ist zwar logisch, allerdings so unhandlich, dass in der Praxis auf Trivialnamen oder Vereinfachungen zurückgegriffen wird. Nach IUPAC müsste das Dess-Martin-Periodinan korrekt als 1,1,1-Triacetoxy-1,1-dihydro-1,2,-benziodoxol-3(1H)-on und $C_6H_5ICl_2$ nicht als Phenylioddichlorid, sondern als Dichloro- λ^3 -iodanylbenzol bzw. Dichlorophenyl- λ^3 -iodan bezeichnet werden.

Die Nomenklatur nach Varvoglis^[18] ist ein allgemein akzeptierter Ansatz, da sich die Benennung nah an der von IUPAC orientiert, der keine Mehrdeutigkeit zulässt und doch recht griffig ist. Iod(III)-verbindungen werden hier nach als Iodane und Iod(V)-verbindungen als Periodane bezeichnet. Dennoch wird auch hier nicht gänzlich auf die Verwendung von Trivialnamen verzichtet.

Als letztes Hilfsmittel sei die N-X-L Kurznotation nach J. C. Martin und A. J. Arduengo^[19] erwähnt. Hier steht N für die Anzahl der Valenzelektronen am Zentralatom X (in diesem Fall Iod) und L gibt die Anzahl der Liganden an. Bei $C_6H_5ICl_2$ würde es sich um ein 10-I-3 System handeln und DMP entspricht einem 12-I-5 System.

Mit Hilfe der VSEPR-Theorie von Gillespie und Nyholm^[20] lassen sich in einem bestimmten Ausmaß Aussagen über die räumliche Struktur von Iodverbindungen mit mehreren Liganden treffen. Abbildung 2 zeigt Geometrien der Iodane und Periodane, ohne jedoch eine mögliche Verzerrung der Struktur durch freie Elektronenpaare zu berücksichtigen.

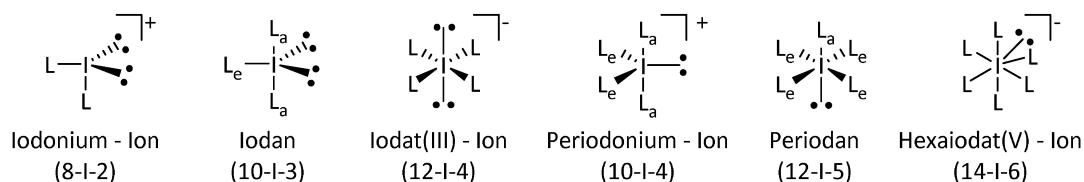


Abbildung 2: Strukturtypen von Iodanen und Periodanen mit N-X-L Kurznotation

Die VSEPR-Theorie ist zwar hilfreich, um die Geometrie voraussagen, jedoch ist es nicht möglich, mit ihrer Hilfe eine Aussage über die Bindungsverhältnisse hypervalenter Iodverbindungen, welche offensichtlich der Oktettregel zu widersprechen scheinen, zu treffen. Um diese zu beschreiben, werden im Allgemeinen zwei Theorien herangezogen. Unter Annahme des Hybridisierungsmodells nach Pauling^[21], welches einer VB-Näherung entspricht, werden unter Beteiligung der d-Orbitale Hybridorbitale gebildet. Im Falle der Iodane (10-I-3 Systeme) wird eine T-förmige Geometrie durch eine sp^3d -Hybridisierung des Iodatoms ($s + p_{x,y,z} + d_{z^2}$) erreicht, während bei den Periodanen eine sp^3d^2 -Hybridisierung ($s + p_{x,y,z} + d_{xy,x^2-y^2}$) für die quadratisch pyramidale Struktur angenommen wird. Das Hypervalenz-Modell von Musher^[22] wendet die MO-Theorie an. Ohne Beteiligung der d-Orbitale wird von der Bildung einer Drei-Zentren-Vier-Elektronenbindung ($3c-4e$) ausgegangen. Durch die Kombination eines doppelt besetzten p-Orbitals des Zentralatoms und je eines Atom- oder Hybridorbitals zweier Liganden zu einer Dreiergruppe von σ -Molekülorbitalen (bindend, nichtbindend und antibindend) resultiert die lineare Bindung (siehe Abbildung 3).

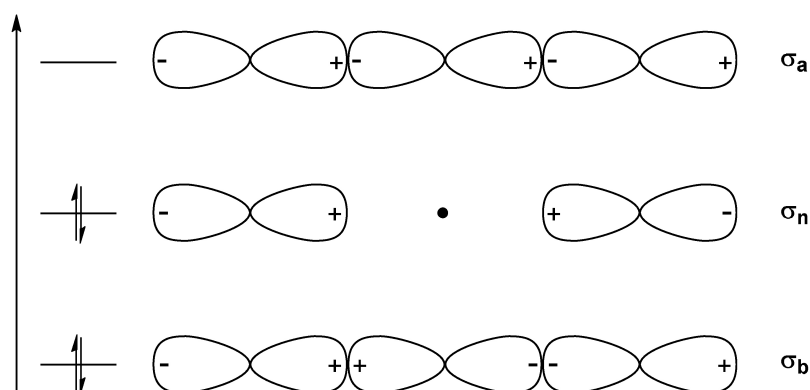


Abbildung 3: MOs für eine Drei-Zentren-Vier-Elektronen- σ -Bindung

II. Theoretischer Teil

Die vier Valenzelektronen ($Z_{np^2} + L_{np^1} + L_{np^1}$) besetzen dabei das bindende und nichtbindende Molekülorbital. Die Bindung erfolgt über die Atomreihe L-Z-L und es resultiert eine Bindungsaufweitung.

Nach diesem Modell weisen Iodane eine 3c-4e-Bindung entlang der zwei axial gebundenen Liganden und eine kovalente Bindung zwischen dem Zentralatom und dem äquatorial gebundenen Liganden auf. Im Falle der Periodane sind vier Liganden über zwei orthogonale 3c-4e-Bindungen gebunden und bilden somit die quadratische Grundfläche. Eine Veranschaulichung bietet Abbildung 4.

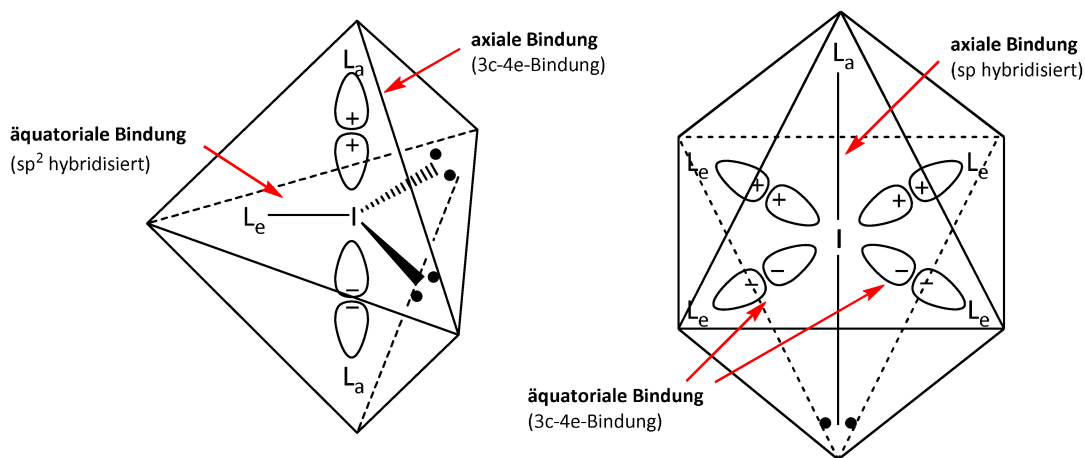


Abbildung 4: Darstellung der 3c-4e-Bindungen von Iodanen und Periodanen

In Verbindungen, die eine oder gar zwei formale Doppelbindungen enthalten wie z.B. Iodosyl- und Iodylbenzol (PhIO und PhIO_2) ist die Bindungssituation eine gänzlich andere. Hier erfolgt die Bindung durch zwei je einfach besetzte Orbitale des bivalenten Liganden (hier Sauerstoff) mit einem doppelt besetzten $5p$ -Orbital des Iods. Daraus resultiert die Bildung einer Zwei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindung ($2c-4e$). Diese ist jedoch stark polarisiert, so dass eine zwitterionische Schreibweise (z.B. PhI^+-O^-), der Schreibweise mit einer Doppelbindung ($\text{PhI}=\text{O}$) den Vorzug gegeben werden sollte. Aus Einfachheit hat sich jedoch die Letztere durchgesetzt.

2.2. Iod(III)-verbindungen

2.2.1. Organoiod(III)-halogenverbindungen

Beim Vergleich der Normalpotentiale^[23] aller Halogene fällt auf, dass Iod sich am leichtesten oxidieren lässt und mit den anderen Halogenen zwei- und mehratomige Interhalogenverbindungen eingehen kann. Aus diesem Grund ist es möglich, diverse Iodbenzolderivate oxidativ zu halogenieren, um die entsprechenden Aryliod(III)halogenide zu synthetisieren. Diese Verbindungen dienen als Precursor zur Synthese von Triaryliod.

2.2.2. Oxidative Fluorierung

Schon im Jahr 1931 gelang es Bockmüller durch das Rühren von Iodosylbenzolen in Flusssäure Arylioddifluoride zu synthetisieren^[24]. Allerdings konnten die gewünschten Verbindungen häufig nur als gelbe Öle und selten in reiner kristalliner Form erhalten werden. Die oxidative Fluorierung von Iodbenzol ist seit den späten 1950er Jahren bekannt und kann auf verschiedenste Arten erfolgen. Schmidt und Meinert gelang es erstmals, Iodbenzol elektrochemisch in Acetonitril mit Silberfluorid zu fluorieren^[25]. Aufbauend auf den Arbeiten von Bockmüller konnte Carpenter 1966, durch die Reaktion von Arylioddichlorid in Dichlormethan mit Quecksilber(II)oxid in 48%iger Flusssäure, unterschiedliche Arylioddifluoride in nur einem Reaktionsschritt darstellen^[26].

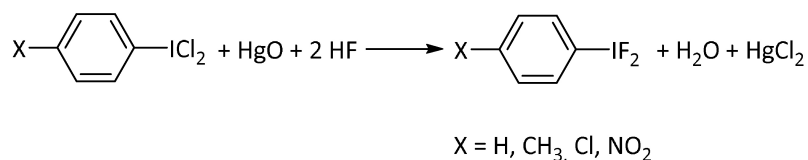


Abbildung 5: Synthese von Arylioddifluorid nach Carpenter

Da sowohl Quecksilber(II)oxid als auch Flusssäure giftig und mit Vorsicht handzuhaben sind, wurde zügig nach alternativen Darstellungsmöglichkeiten gesucht.

Die Arbeitsgruppe von Yagupol'skii synthetisierte diverse Arylioddifluoride durch die Reaktion der Iodosylverbindung mit Schwefeltetrafluorid bei Temperaturen von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Dichlormethan^[27].

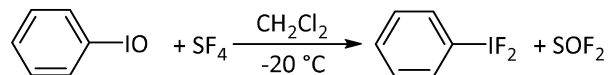


Abbildung 6: Synthese von Phenylioddifluorid nach Yagupol'skii

Eine Weitere von Yagupol'skii beschriebene Methode ist die Umsetzung des Iodbenzolderivats mit Xenondifluorid^[28]. Natürlich ist es auch möglich, die oxidative Fluorierung mit elementarem Fluor zu bewerkstelligen. Schon in den 1970er Jahren gelang es Schmeisser, Pentafluoriodbenzol in einer Quarzampulle mit verdünntem Fluor (N_2/F_2 5:1) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu fluorieren^[29]. Der große Nachteil beim Einsatz von elementarem Fluor ist, dass das aromatische Ringsystem inert gegenüber Fluor sein muss, um eine teilweise Fluorierung des Ringes zu vermeiden. Nachdem die gängigsten Methoden bereits erwähnt wurden, soll nun die noch verbleibenden eher exotischen Alternativrouten der Arbeitsgruppe Frohn behandelt werden^[30] (siehe Abbildung 7). So ist es möglich Pentafluoriodbenzol mittels Chlormonofluorid oder Trifluoromethylhypochlorit in Frigen 11 bei tiefen Temperaturen unterhalb von $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu fluorieren. Die Reaktion mit Chlormonofluorid ist äußerst elegant, da im ersten Schritt $\text{C}_6\text{F}_5\text{IFCl}$ gebildet wird. In der Folgereaktion reagiert das nun negativ polarisierte Chloratom (Cl_δ^-) am Iod mit einem positiv polarisierten Chloratom (Cl_δ^+) im Chlormonofluorid zu elementarem Chlorgas und dem gewünschten Produkt. Bei der Reaktion von Trifluoromethylhypochlorit mit Pentafluoriodbenzol ist die Triebkraft der Reaktion die Bildung von Chlor und Fluorphosgen. Außerdem war es der Gruppe möglich, Pentafluorophenylioddifluorid durch die Reaktion von Brompentafluorid, Pentafluorophenylbromdifluorid und -tetrafluorid mit Perfluoriodbenzol herzustellen.

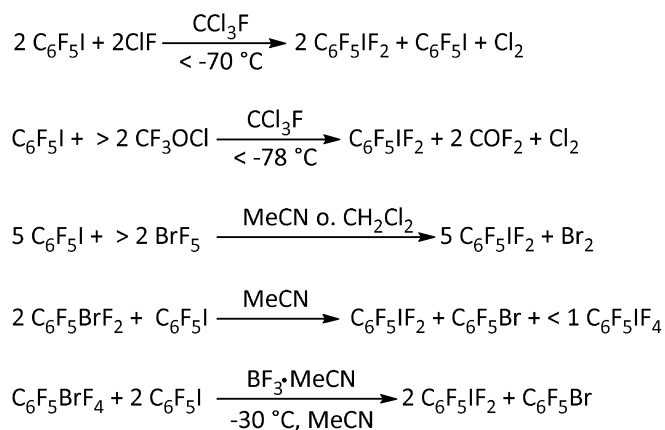


Abbildung 7: Synthese von Pentafluorophenyloddifluoriden nach Frohn

Da in dieser Arbeit das Hauptaugenmerk auf hypervalenten Organoiodverbindungen, welche als aromatische Systeme *p*-CF₃C₆H₄, 3,5-(CF₃)₂C₆H₃, *p*-FC₆H₄ und *p*-SF₅C₆H₄ beinhalten, liegt, ist die Fluorierung mit elementarem Fluor nicht zu bevorzugen, da das Ringsystem fluoriert werden kann. Auch der Einsatz von Flusssäure und Quecksilber(II)oxid ist aufgrund deren Giftigkeit eher unattraktiv. Die von der Arbeitsgruppe Frohn vorgestellten Varianten sind zwar interessant, allerdings ebenfalls nicht sonderlich empfehlenswert. Dies liegt zum einen an den Edukten selbst, da deren Herstellung und Handhabung teilweise nicht trivial ist und zum anderen an den als Nebenprodukten entstehenden Verbindungen wie Chlor und Fluorphosgen. Aus diesen Gründen ist die Methode von Yagupol'skii den Anderen zu bevorzugen.

Alle oben genannten Iodbenzole lassen sich bei -20 °C in Dichlormethan mit Hilfe von Xenondifluorid oxidieren, nur im Falle des 3,5-(CF₃)₂C₆H₃I muss auf Raumtemperatur erwärmt und katalytische Mengen an wasserfreiem Fluorwasserstoff hinzu kondensiert werden. Arylioddifluoride sind farblose und hydrolyseempfindliche Feststoffe. Im Gegensatz zu den Arylioddichloriden, sind die Fluoride thermisch stabil und können in der Glovebox bei Raumtemperatur gelagert werden.

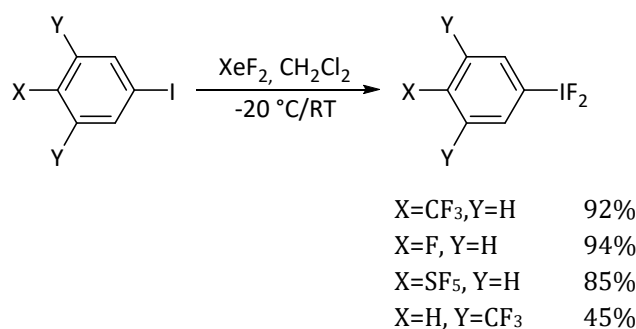


Abbildung 8: Synthese von Arylioddifluoriden

Die ¹⁹F-NMR-Spektren zeigen alle ein Singulett im Bereich von -176.97 bis -171.75 ppm. Eine genaue Auflistung der Signale gibt Tabelle 1 wieder.

Tabelle 1: NMR-Daten der Arylioddifluoride

	Solvent	δ (¹ H) [ppm]	δ (¹⁹ F) [ppm]
<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IF ₂	CDCl ₃	8.05(d, 2H), 7.85(d, 2H)	-176.97(s, 2F), -62.88(s, 3F)
<i>p</i> -FC ₆ H ₄ IF ₂	CDCl ₃	7.94(d, 2H), 7.30(d, 2H)	-175.29(s, 2F), -107.82(2, 1F)
<i>p</i> -SF ₅ C ₆ H ₄ IF ₂	CD ₂ Cl ₂	7.83(d, 2H), 7.47(d, 2H)	-171.75 (s, 2F), 62.55(d, 4F), 83.40(quint, 1F)
3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ IF ₂	CD ₂ Cl ₂	8.54(s, 2H), 8.13(s, 2H)	-173.43(s, 2F), -62,94(s, 6F)

Durch langsames Abkühlen der Reaktionslösung von Raumtemperatur auf -78 °C können Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse für alle Verbindungen bis auf 3,5-(CF₃)₂C₆H₃IF₂ gezüchtet werden.

2.2.3. Kristallstruktur von *para*-Trifluoromethylphenylioddifluorid

Die Röntgenstrukturanalyse von *para*-Trifluoromethylphenylioddifluorid zeigt, dass die Verbindung in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert und zwei kristallographisch unterscheidbare Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit enthält. Wie nach VSEPR-Theorie zu erwarten ist das Molekül T-förmig. Durch die freien Elektronenpaare am Iodatome ist der Winkel der F-I-F-Achse kleiner als 180 ° und beträgt 171.7 °. Die Bindungsabstände zwischen dem Iodatome und den beiden axialen Fluoratomen betragen 1.970 Å und 1.994 Å. Zum Vergleich, im Iodtrifluorid^[31] betragen die axialen I-F-Abstände 1.983 Å und der äquatoriale I-F-Abstand beträgt 1.872 Å und im Perfluorophenylioddifluorid^[30]

1.959 Å und 2.025 Å. Die F-I-F-Achse ist nicht wie erwartet rechtwinklig zum Phenylring ausgerichtet, sondern um 60 ° bzw. 40.5 ° (abhängig davon welches der beiden kristallographisch unterschiedlichen Moleküle betrachtet wird) davon verdrillt.

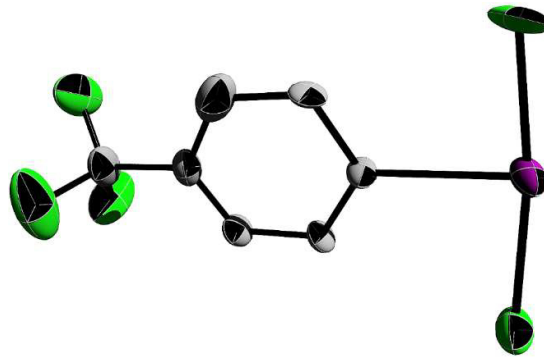


Abbildung 9: Kristallstruktur von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ (Position der H-Atome konnten nicht lokalisiert werden)

Abbildung 10 zeigt die I-F-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Moleküleinheiten in der Ebene. Die intermolekularen I-F-Abstände betragen 2.868 Å und 2.901 Å und es bildet sich eine zickzackartige Kettenstruktur aus. Neben diesen Wechselwirkungen entlang der Ebene sind auch sehr schwache Kontakte zur darüber- bzw. darunterliegenden Ebene vorhanden. Da der I-F-Abstand mit 3.338 Å wesentlich größer ist, ist diese Interaktion im Gegensatz zur bereits Erwähnten deutlich schwächer.

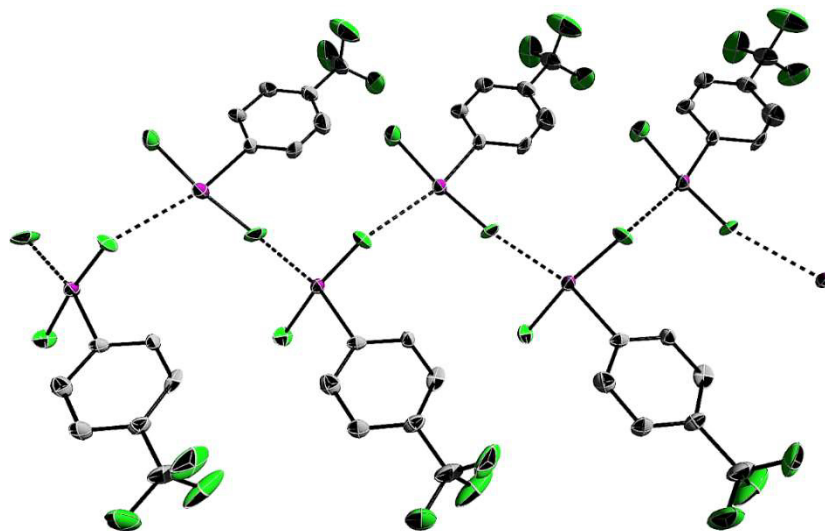


Abbildung 10: intermolekulare I-F-Wechselwirkungen im $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_2$

Die Interaktionen der Moleküle bewirken vermutlich die Verdrillung der F-I-F-Achse zum aromatischen Ring.

Neben den Halogenwechselwirkungen ist auch ein π -Stacking der aromatischen Ringe ersichtlich. Der Abstand der Zentren (in Abbildung 11 als weiße Kugeln dargestellt) zweier übereinanderliegender Ringe beträgt 3.658 Å und befindet sich damit im von C. Janiak vorgeschlagenen Bereich^[32].

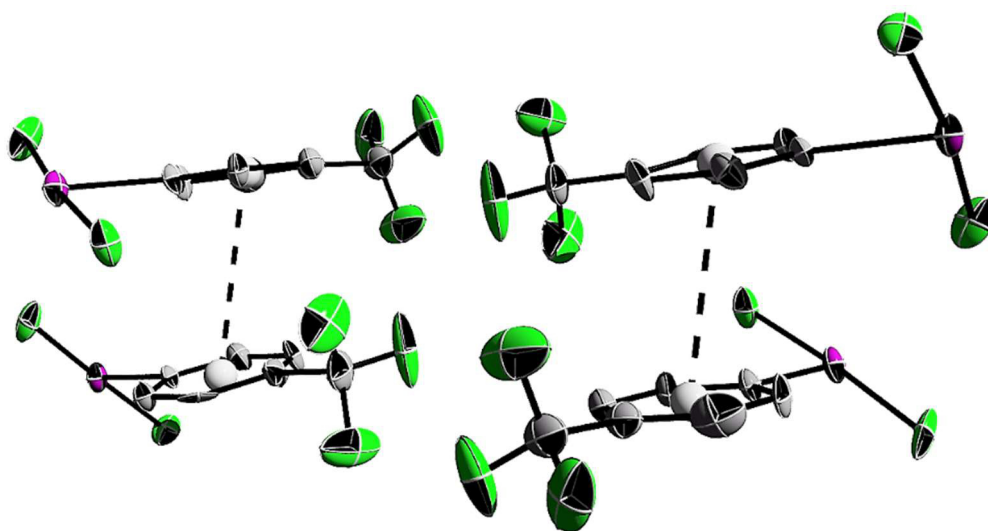


Abbildung 11: π -Wechselwirkung zwischen den Phenylringen im p -CF₃C₆H₄IF₂

Weiterführende Details (experimentelle Daten, Daten zur Verfeinerung, Atomkoordinaten, geometrische Parameter etc.) zu dieser und allen folgenden Kristallstrukturen sind dem Anhang zu entnehmen.

2.2.4. Kristallstruktur *para*-Fluorophenylioddifluorid

Im Gegensatz zur vorherigen Verbindung kristallisiert *para*-Fluorophenylioddifluorid in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmca$. Die T-förmige Struktur ist jedoch noch stärker gestaucht als beim Trifluoromethylderivat. Der Winkel der F-I-F-Achse beträgt 168.50 ° und die F-I-C-Winkel betragen 83.58 ° und 84.91 °. Die I-F-Bindungen sind etwas elongiert und ungefähr 2.014 Å bzw. 2.017 Å lang. Die F-I-F-Achse ist um 68.27 ° vom Phenylring verdrillt. Aufgrund einer Fehlordnung des Phenylringes ist die Verdrillung links- oder rechtseitig. Zur

besseren Übersicht wurde ein fehlgeordneter Ring in den Abbildungen 12 und 13 entfernt. Der Fehlordnung des aromatischen Systems ist es auch verschuldet, dass die Position der Wasserstoffatome nicht bestimmt werden konnte.



Abbildung 12: Kristallstruktur von $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$

Auch im Fall des $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ existieren intermolekulare I-F-Bindungen. Im Gegensatz zum vorherigen Beispiel besteht hier die Wechselwirkung vom Iodatom jedoch nicht nur zu einem, sondern zu zwei benachbarten Molekülen in der zweiten Koordinationssphäre. Dadurch ist das Iod nicht wie oben von vier, sondern sogar von fünf anderen Atomen umgeben. Die zwischenmolekularen I-F-Abstände betragen abwechselnd 2.952 Å und 3.029 Å. Eine ähnliche fünfeckige Koordination weist das Iod im Iodtrifluorid^[31] auf. Der zwischenmolekulare Iod-Fluor-Abstand ist mit 2.769 Å etwas kürzer als im Falle des $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$. Auch das mit schwingungsspektroskopischer und theoretischer Analyse untersuchte IF_5^{2-} -Anion^[33] besitzt eine reguläre Fünfeckstruktur

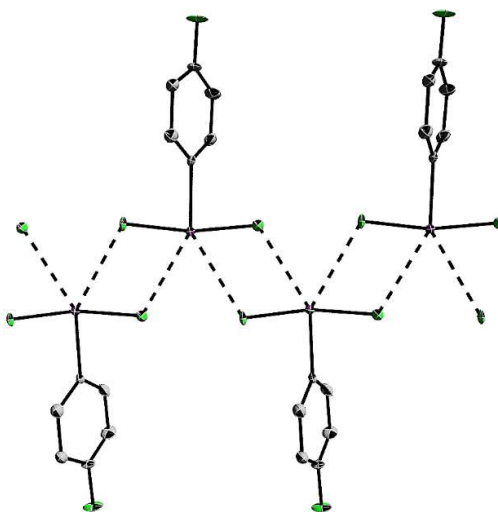


Abbildung 13: intermolekulare I-F-Wechselwirkungen im $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$

Auffällig ist auch, dass die F-I-F-Achsen in diesem Fall parallel verlaufen, während in der vorher beschriebenen Verbindung, die Achsen fast rechtwinklig zueinanderstehen.

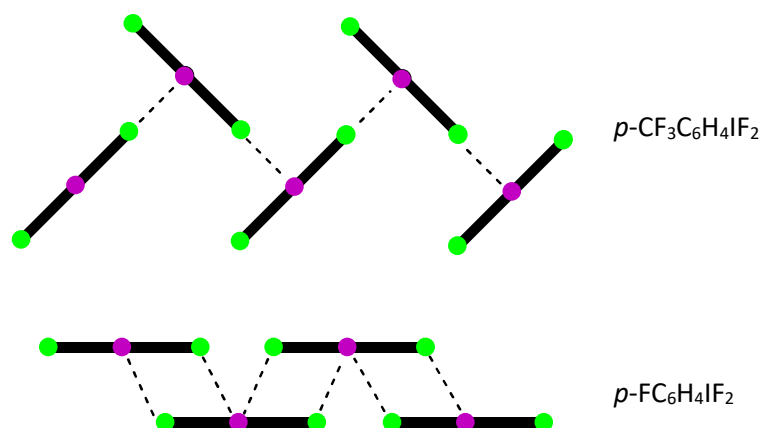


Abbildung 14: schematische Darstellung zur Ausrichtung der F-I-F-Achsen im $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ und $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_2$

2.2.5. Kristallstruktur von *para*-Pentafluorosulfanylphenylioddifluorid

Die Titelverbindung zeigt fünf kristallographisch unterscheidbare Einheiten in der asymmetrischen Einheit und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$. Die Struktur des *para*-Pentafluorosulfanylphenylioddifluorid weist eine große Ähnlichkeit zu der des Trifluoromethylderivats auf. Die I-F-Bindungen sind erneut ein bisschen verlängert und liegen im Bereich zwischen 1,969 Å und 2,023 Å. Die F-I-F-Winkel betragen 172,34 ° bis 173,04 °, die T-förmige Geometrie ist also nur leicht gestaucht.

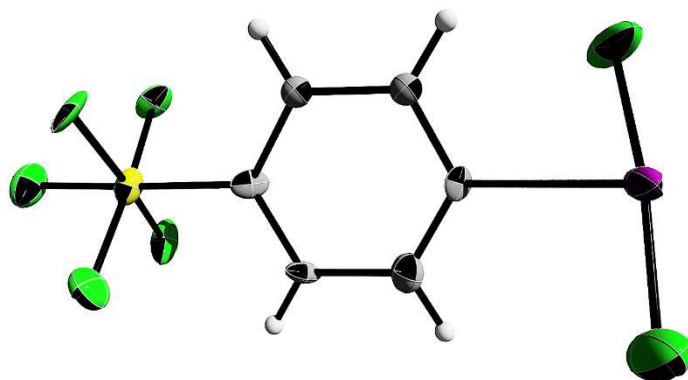


Abbildung 15: Kristallstruktur von $p\text{-SF}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_2$

Die Iod-Fluor-Abstände zwischen zwei Molekülen liegen im Bereich von 2.955 Å bis 2.967 Å und sind damit den Abständen im $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ sehr ähnlich. Genau wie bei der Trifluoromethylverbindung sind die gegenüberliegenden F-I-F-Achsen nicht parallel zu einander, sondern ebenfalls in einem fast rechten Winkel zu einander orientiert. Beim frontalen Blick auf die F-I-F-Achse wird ersichtlich, dass die Achse und der Phenylring zwischen 33.52 ° bis 37.44 ° verdrillt sind.

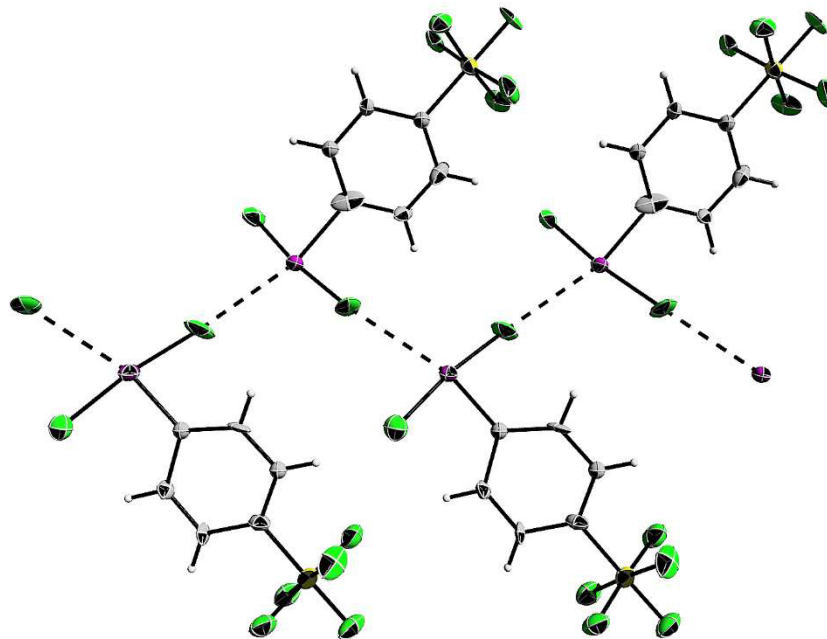


Abbildung 16: intermolekulare I-F-Wechselwirkungen im $p\text{-SF}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_2$

2.2.6. Oxidative Chlorierung

Bereits 1886 gelang es C. Willgerodt^[3] Iodbenzol oxidativ zu chlorieren, indem Chlor in eine Lösung aus Iodbenzol in Chloroform bei Raumtemperatur geleitet wird. Analog dazu lassen sich alle hier beschriebenen Iodbenzolderivate bei Temperaturen von 0 °C in Dichlormethan (CH_2Cl_2) chlorieren. Arylioddichloride sind gelbliche Feststoffe und müssen kühl gelagert werden, da die Stabilität bei Raumtemperatur stark schwankt. Während $p\text{-CF}_3\text{PhICl}_2$ ungefähr eine Woche bei Raumtemperatur gelagert werden kann, zerfällt $3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ICl}_2$ binnen weniger Stunden unter Chlorabgabe.

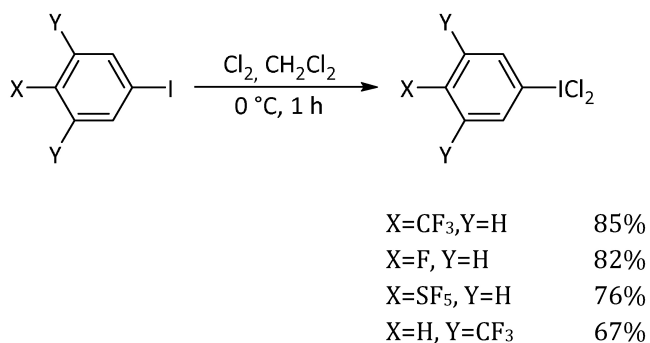


Abbildung 17: Synthese von Arylioddichloriden

Einkristalle von p -CF₃C₆H₄ICl₂ und p -FC₆H₄ICl₂ können durch Lösen der Substanzen bei Raumtemperatur in Dichlormethan und langsames Abkühlen auf -80 °C erhalten werden. Im Falle des p -SF₅C₆H₄ICl₂ können zwar Einkristalle aus Dichlormethan erhalten werden, jedoch erfolgt eine Phasenumwandlung im kaltem Stickstoffstrom bei der Kristallmontage am Diffraktometer, so dass keine Analyse der Kristalle möglich ist. Bei der Verwendung von Ethylacetat werden hingegen solvathaltige Kristalle der Zusammensetzung p -SF₅C₆H₄ICl₂•CH₃COOC₂H₅ erhalten.

2.2.7. Kristallstruktur von *para*-Trifluoromethylphenylioddichlorid

Die isolierten p -CF₃C₆H₄ICl₂-Kristalle waren stets verwachsen. Der Messfehler der Struktur ist daher recht groß. Die gelben Plättchen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der Elementarzelle befinden sich zwei Formeleinheiten. Die Geometrie ist gemäß der VSEPR-Theorie erwartet T-förmig. Die I-Cl-Bindungsabstände sind, mit einer Länge von 2.482 Å und 2.496 Å im Gegensatz zu den Bindungen im I₂Cl₆^[34] mit 2.38 Å bzw. 2.39 Å, leicht elongiert.

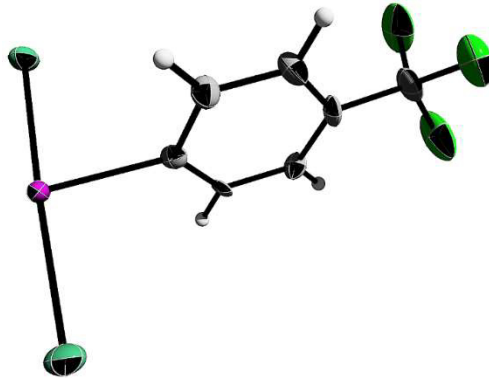


Abbildung 18: Kristallstruktur von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2$

Durch schwache intermolekulare Cl-Cl-Wechselwirkungen (der Cl-Cl-Abstand beträgt hier 3.269 Å und 3.55 Å bzw. 3.60 Å im I_2Cl_6) sind zwei Moleküle miteinander in Kontakt. Da sich am Iod noch zwei freie Elektronenpaare befinden, beträgt der Winkel Cl-I-Cl 177.29° und die C-I-Cl-Winkel betragen 88.5° bzw. 88.9°. Somit ist die T-förmige Struktur minimal verzerrt. Auffällig ist auch, dass die Cl-I-Cl-Achse nicht rechtwinklig zum Phenylring ist, sondern sich um 14.58° neigt. Da die Chlorverbindungen weniger intermolekulare Wechselwirkungen ausbilden als die analogen Fluorverbindungen, ist die Verdrillung des Ringsystems zur X-I-X-Achse (X = F oder Cl) deutlich kleiner.

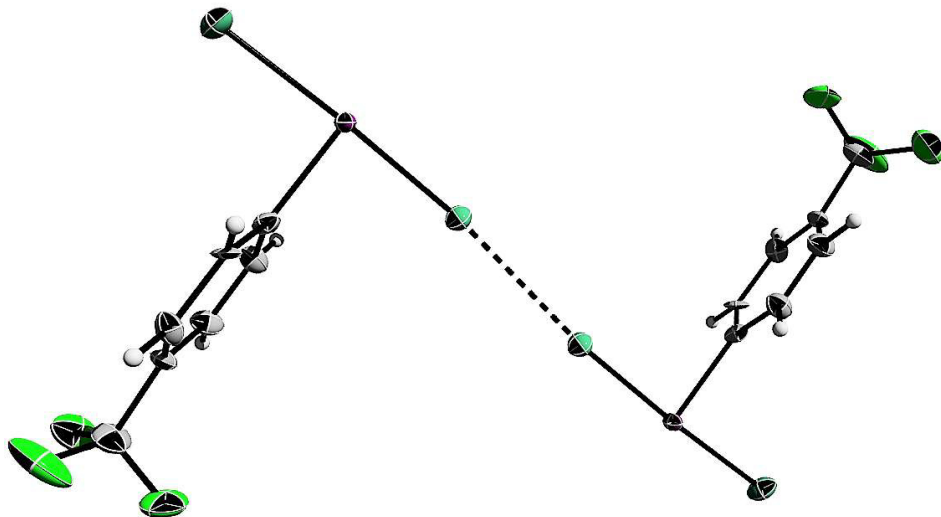


Abbildung 19: Intermolekulare Cl-Cl-Wechselwirkungen im Kristall von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2$

2.2.8. Kristallstruktur von *para*-Fluorophenyljoddichlorid

Ähnlich wie die oben beschriebene Struktur kristallisiert auch $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{ICl}_2$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$.

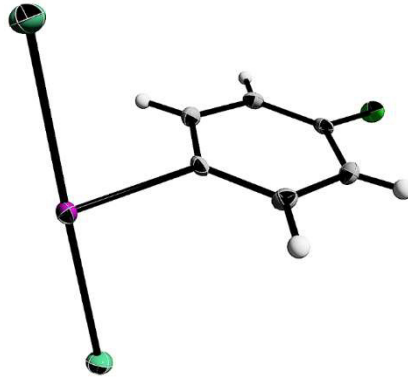


Abbildung 20: Kristallstruktur von $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{ICl}_2$

Im Gegensatz zur Struktur des $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ICl}_2$ gibt es keine intermolekularen Wechselwirkungen zwischen zwei Chloratomen, dafür aber zwischen Iod und einem Chloratom eines Nachbarmoleküls. Diese sind jedoch mit 3.553 \AA sehr schwach. Des Weiteren weist die Struktur schwache H-F- und H-Cl-Wechselwirkungen auf. Die Abstände zwischen Wasserstoff und Fluor betragen zwischen 2.481 \AA bis 2.823 \AA und der Abstand zwischen Wasserstoff und Chlor beträgt 2.854 \AA . Genau wie im Fall der Struktur des *para*-Trifluoromethylphenyljoddichlorid ist auch hier die Cl-I-Cl-Achse nicht orthogonal zum aromatischen System, sondern weicht um 17.44° ab.

2.2.9. Kristallstruktur von *para*-Pentafluorosulfanylphenyljoddichlorid

Im Gegensatz zu den beiden zuvor beschriebenen Strukturen kristallisiert die Titelverbindung in Ethylacetat in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$. Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Jedes Iodatome interagiert schwach mit dem Carbonylsauerstoffatom des Ethylacetats. Der Abstand zwischen diesen beiden Atomen beträgt 2.911 \AA . Interessant ist, dass bei diesem T-förmigen Molekül keine intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Verbindungen auftreten. Vermutlich wird durch die Koordination

zum Solvatmolekül die Interaktion mit benachbarten Arylioddichloridmolekülen verhindert. Neben einer I-O-Wechselwirkung gibt es außerdem pro Ethylacetatmolekül schwache Interaktionen zwischen den Wasserstoffatomen des Ethylacetats und den Fluoratomen vier anderer Arylioddichloride. Somit ist ein Lösungsmittelmolekül von fünf *p*-SF₅C₆H₄-molekülen umgeben. Wie in den bereits beschriebenen Kristallstrukturen ist auch hier die Cl-I-Cl-Achse nicht senkrecht zum Phenylring, sondern um 15.75 ° davon geneigt.

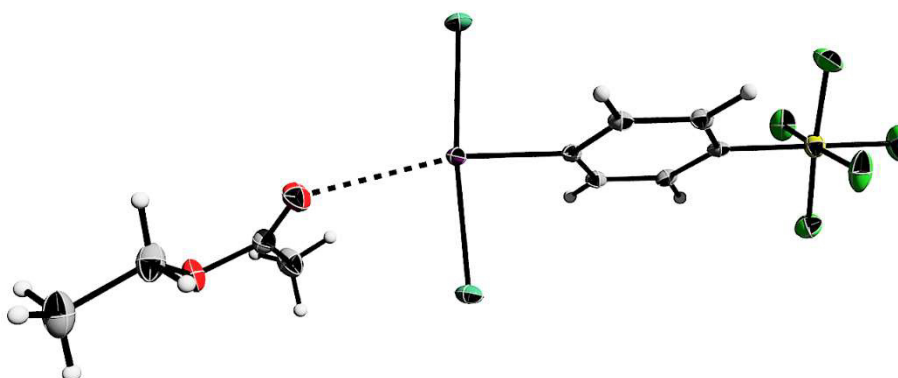


Abbildung 21: Kristallstruktur von *p*-SF₅C₆H₄ICl₂•EtOAc

2.2.10. Oxidative Bromierung

Im Gegensatz zu den strukturell charakterisierten Verbindungen Iodtrifluorid^[31] und Iodtrichlorid^[34] (in kristalliner Form als dimeres I₂Cl₆), ist IBr₃ unbekannt. Nur die Interhalogenionen IBr₂⁺^[35] und IBr₂⁻^[36] sind bekannt und konnten kristallographisch aufgeklärt werden. Das Kation kann durch Reaktion von Iodmonobromid mit Antimonpentafluorid in Schwefeldioxid bei Raumtemperatur synthetisiert werden^[35]. Die anionischen Verbindungen lassen sich durch die Oxidation von Iod mit Wasserstoffperoxid und Bromwasserstoff mit anschließender Salzmetathese tertiärer Amin- bzw. Pyridiniumchloride darstellen^[37].

Kann man IBr₃ und die entsprechenden Arylioddibromide synthetisieren und deren Struktur kristallographisch aufklären, um die Lücken zu schließen?

II. Theoretischer Teil

Bevor versucht wird Iodtribromid zu synthetisieren, erfolgt zuerst die Darstellung von IBr_2SbF_6 . Im Gegensatz zur Literatur geschieht die Synthese über zwei etwas andere Darstellungsmöglichkeiten.

Mit Hilfe von Dioxygenylsalzen lassen sich sowohl Iod als auch Brom zu Br_2^+ -respektive I_2^+ -Salze in wasserfreiem Fluorwasserstoff oxidieren. Der Vorteil dieser Reaktion liegt vor allem in der Reaktionsgeschwindigkeit. Während bei der in der Literatur beschriebenen Oxidation von Iodmonobromid mit Antimonpentafluorid in Schwefeldioxid die Reaktionszeit eine Woche beträgt, ist die Oxidation mit O_2^+ -Salzen innerhalb weniger Minuten vollständig. Außerdem entsteht bei der von Birchall und Myers^[35] berichteten Reaktion Antimontrifluorid als Nebenprodukt, welches durch mehrmaliges Umkondensieren des Schwefeldioxids vom Produkt abgetrennt werden muss. Im Falle der Oxidation mit Dioxygenylsalzen ist auch die Aufarbeitung wesentlich einfacher. Durch langsames Abkühlen der Reaktionslösung von Raumtemperatur auf -80 °C kann das entsprechende Produkt in kristalliner Form erhalten und von der überstehenden Reaktionslösung abdekantiert werden.

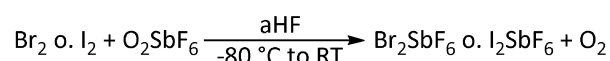


Abbildung 22: verbesserte Synthese für Dihalogenkationen

Im nächsten Schritt wird das I_2^+ -Salz mit Brom umgesetzt bzw. das Br_2^+ -Salz mit Iodmonobromid. In beiden Fällen kann IBr_2SbF_6 als brauner kristalliner und hydrolyseempfindlicher Feststoff erhalten werden. Bei der Reaktion mit elementarem Brom ist jedoch darauf zu achten nicht zu viel Brom hinzuzugeben, da sonst höherwertige Bromkationen (Br_3^+ , Br_5^+) entstehen können.

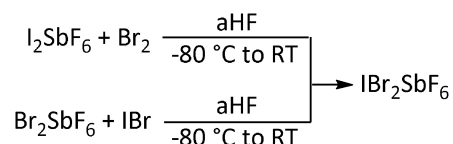


Abbildung 23: verschiedene Routen zur Darstellung von IBr_2SbF_6

Abschließend wird IBr_2SbF_6 mit verschiedenen Alkalibromiden sowie Bis(triphenylphosphine)iminiumbromid ($[\text{PNP}]\text{Br}$) umgesetzt. In keinem dieser

Fälle kann das Produkt erhalten werden. Stattdessen beobachtet man die Bildung einer Mischung von elementarem Iod und Brom, Iodmonobromid und MSbF_6 ($\text{M} = \text{Na, K, Cs}$) bzw. $[\text{PNP}][\text{SbF}_6]$.

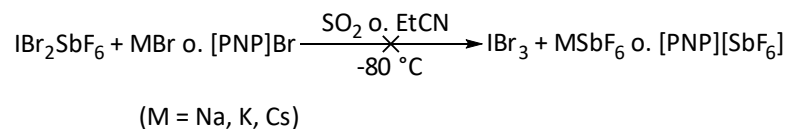


Abbildung 24: mögliche Synthese von Iodtribromid

2.2.11. Kristallstruktur von Diiodhexafluoroantimonat

Kühlt man die blaue Lösung von I_2SbF_6 in wasserfreiem Fluorwasserstoff langsam auf -80°C ab, wird die Bildung rötlicher Kristalle beobachtet. Dies liegt an der bei einer Temperatur von -60°C erfolgenden Dimerisierung zur diamagnetischen Verbindung $[\text{I}_4][\text{SbF}_6]_2$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle und die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Der Iod-Iod-Bindungsabstand im Dikation beträgt 2.578 \AA . Der zwischenmolekulare Iod-Iod-Abstand beträgt hier 3.268 \AA und die I-I-I-Winkel betragen 89.94° und 90.05° . Dies entspricht dem gemittelten Iod-Iod-Abstand im $[\text{I}_4]^{2+}[(\text{Sb}_3\text{F}_{14})(\text{SbF}_6)]^{2-}$ von 3.264 \AA . Die Abstände zwischen Iod und einem Fluoratom des Hexafluoroantimonatanions liegen im Bereich von 2.782 \AA bis 2.904 \AA und sind mit denen der Literatur bekannten Verbindung identisch.

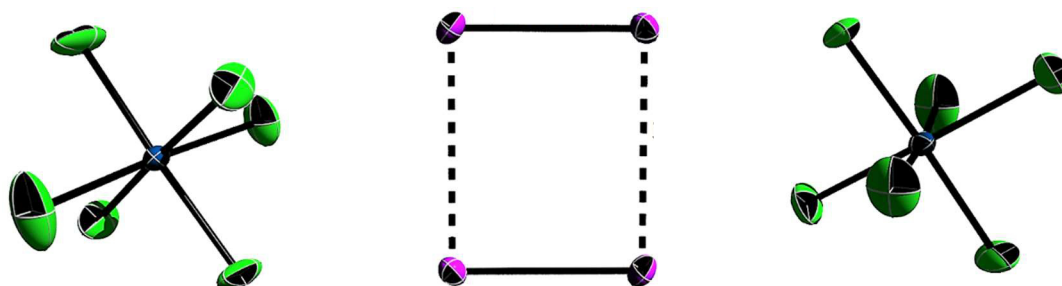


Abbildung 25: Kristallstruktur von I_2SbF_6

2.2.12. Kristallstruktur von Dibromiodantimonhexafluorid

Das Dibromiodkation ist mit 95.41° gewinkelt und die Iod-Brom Bindungsabstände betragen 2.445 \AA und 2.448 \AA . Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ und die Einheitszelle enthält drei Formeleinheiten. Im Kristall sind auch ein Viertel der Anionen fehlgeordnet und es sind Spuren von Fluorwasserstoff enthalten. Zur besseren Übersicht wurden die HF-Moleküle in den Abbildungen jedoch nicht dargestellt.

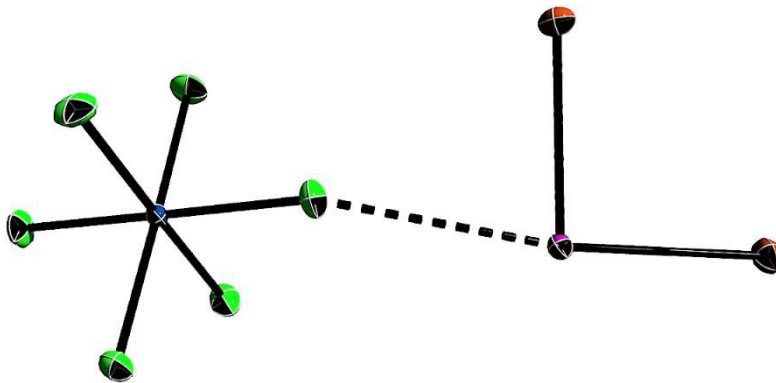


Abbildung 26: Kristallstruktur von IBr_2SbF_6

Jedes Dibromiodkation ist von insgesamt vier Hexafluoroantimonatanionen umgeben (siehe Abbildung 27).

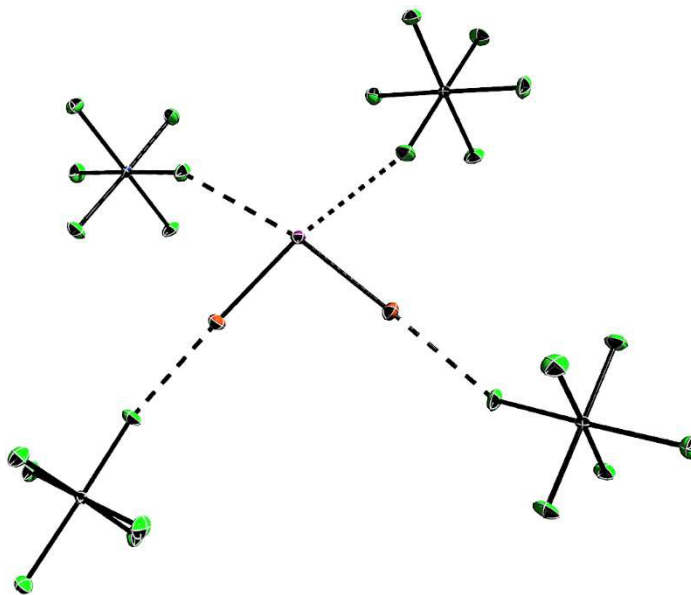


Abbildung 27: intermolekulare Wechselwirkungen im IBr_2SbF_6

Dabei bestehen intermolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Iodatomb und einem Fluoratom zweier Hexafluoroantimonatanionen. Die Abstände zwischen Iod und Fluor liegen mit 2.801 Å und 2.838 Å im gleichen Bereich wie in der Kristallstruktur des I_2SbF_6 . Diese wechselwirken auch schwach mit jeweils einem der beiden Bromatome. Diese Interaktion ist mit 3.245 Å bzw. 3.265 Å dennoch um einiges schwächer als die zu den anderen beiden Anionen. Dort betragen die F-Br-Abstände 2.773 Å und 2.781 Å.

2.2.13. Synthese von Arylioddibromid

Die Darstellung von Iodtribromid ist nicht möglich. Jedoch stellt sich die Frage, ob sich durch Austausch eines Bromatoms durch ein aromatisches Ringsystem die Verbindung soweit stabilisieren lässt, dass man diese kristallographisch untersuchen kann.

Dabei werden zwei mögliche Wege betrachtet. Zum einen soll die direkte Bromierung von Iodbenzol und zum anderen der Halogenaustausch mit Trimethylbromosilan untersucht werden.

Die oxidative Bromierung von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$ mit elementarem Brom erfolgt bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in Propionitril unter Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe (ca. 250 nm). Während der Reaktion bildet sich ein gelber Niederschlag. Bereits beim Erwärmen auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt sich dieser unter Gasentwicklung und Bildung von elementarem Brom.

Die andere Möglichkeit, die Zielverbindung zu synthetisieren, besteht darin $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_2$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Dichlormethan mit Trimethylbromosilan umzusetzen. Auch in diesem Fall bildet sich ein gelber Niederschlag. Um Einkristalle zu züchten wurde die Reaktionslösung langsam erwärmt, so dass sich die Verbindung gerade löst. Bei einer Temperatur von $-64\text{ }^\circ\text{C}$ tritt der Lösungsvorgang ein, jedoch unter starker Gasentwicklung. Ein erneutes langsames Abkühlen der Lösung auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ liefert farblose Einkristalle, welche für die Röntgenbeugungsstrukturanalyse geeignet sind. Es handelt sich nicht um das gewünschte Arylioddibromid, sondern um Bis(*para*-trifluoromethylphenyl)iod-

chloridfluorid) Bromaddukt. Vermutlich erfolgt bei der Reaktion nur der Austausch eines Fluoratoms durch Brom und es bildet sich $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IFBr}$. Beim Erwärmen wird das Brom abgespalten und es bildet sich elementares Brom. Anschließend folgt wahrscheinlich die Abstraktion eines Chloratoms aus dem Lösungsmittel und es entsteht die in Abbildung 28 dargestellte Verbindung.

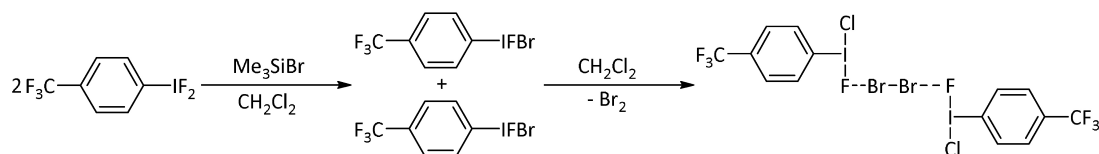


Abbildung 28: möglicher Reaktionsverlauf zur Bildung von $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IFCl})_2 \cdot \text{Br}_2$

2.2.14. Kristallstruktur des Bis(*para*-trifluormethylphenyliodchloridfluorid) Bromaddukts

Die Röntgenstrukturanalyse des Einkristalls zeigt, dass die Verbindung in der Raumgruppe $P \bar{1}$ kristallisiert. Aufgrund der schlechten Kristallqualität ist der Fehlerwert der Messung $R [F^2 > 2s(F^2)]$ mit 22.5 Prozent sehr hoch. Aus diesem Grund sind die Atome in Abbildung 26 nicht als Schwingungsellipsoide, sondern als Kugeln dargestellt.

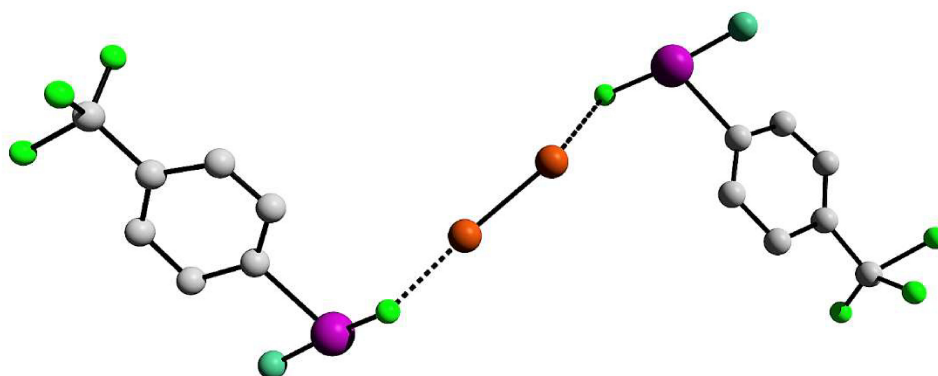


Abbildung 29: Kristallstruktur von $[p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IFCl}]_2 \cdot \text{Br}_2$

Wie die anderen Aryliodidhalogenide ist auch hier das Iodatomb T-förmig koordiniert. Die I-F-Abstände betragen 1.66 Å bzw. 1.67 Å und die I-Cl-Abstände 1.631 Å und 1.767 Å. Die Abstände sind viel kürzer als in den bereits beschriebenen Strukturen und unterstreichen die schlechte Qualität des Kristalls. Die intermolekularen Abstände zwischen einem Fluor- und einem Bromatom

betragen 2.225 Å und 2.490 Å. Die Br-Br-Bindung ist 2.343 Å lang. Die Struktur ist qualitativ nicht besonders hochwertig, trotzdem eignet sie sich, um eine Aussage über einen möglichen Reaktionsverlauf zu treffen.

2.2.15. Trifluoroacetoxylierung von Iodbenzolderivaten

Bereits einleitend erwähnt finden [Bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzole, $\text{ArI}(\text{OCOCF}_3)_2$, Anwendung als Acetoxylierungsmittel in der organischen Synthesechemie. Die Vorteile sind die gute Lagerbarkeit bei Raumtemperatur, die Oxidationskraft, welche ähnlich der von giftigen Hg(II)-, Tl(II)- und Pb(IV)-Derivaten ist und die recht simple Darstellung. Die Synthese kann auf mannigfaltige Weise erfolgen.

Schmeisser, Dahmen und Sartori gelang bereits 1967 durch Oxidation von Perfluoriodbenzol mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Trifluoroessigsäureanhydrid, die Synthese von $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}(\text{OCOCF}_3)_2$ ^[39]. Ebenso lassen sich durch Erhitzen der Diacetoxyiodobenzole in Trifluoroessigsäure die gewünschten Verbindungen synthetisieren^[40]. Eine wesentlich weniger verbreitete Variante ist die Umsetzung von Iodbenzolen mit $\text{I}(\text{OCOCF}_3)_3$ ^[41]. Neuere Darstellungsarten sind die Synthese nach Kitamura und Hossain^[42], bei der die entsprechenden Iodbenzole mit Kaliumperoxodisulfat in einer Mischung aus Trifluoroessigsäure und Dichlormethan unter Rückfluss erhitzt werden oder die Darstellung nach Zhdankin et al.^[43], hier dient Oxone® ($2 \text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) als Oxidationsmittel. Die Ausbeuten sind nach dieser Methode signifikant höher ($\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_2$ in 97 % Ausbeute nach 1.2 Stunden bei Raumtemperatur verglichen mit 76 % Ausbeute nach Hossain und Kitamuras Methode).

Mit der Methode nach Schmeisser, Dahmen und Sartori^[39] lassen sich alle in Abbildung 30 dargestellten Iodbenzole in guten bis sehr guten Ausbeuten in die entsprechenden Bis(trifluoroacetoxy)iodobenzole überführen.

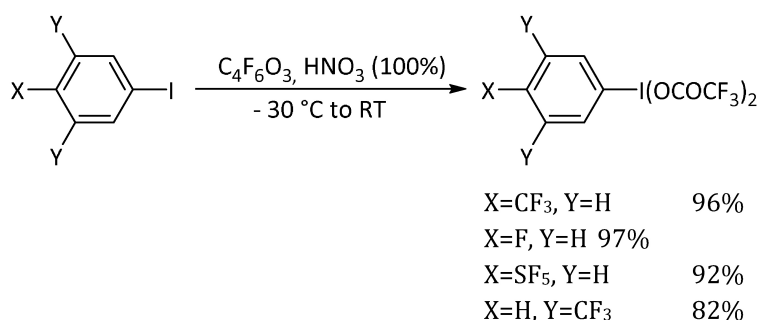


Abbildung 30: Darstellung der Bis(trifluoroacetoxy)iodoarene

Alle Verbindungen zeigen im ¹⁹F-NMR-Spektrum ein Signal bei ca. -73 ppm für die Trifluoroacetoxygruppe. Die Werte für die ¹H-, ¹⁹F- und ¹³C-NMR-Spektren sind in Tabelle 2 zusammengetragen.

Tabelle 2: NMR-Daten der Bis(trifluoroacetoxy)iodoarene

	Solvent	δ (¹ H) [ppm]	δ (¹⁹ F) [ppm]
<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ I(OCOCF ₃) ₂	CDCl ₃	8.32(d, 2H), 7.86(d, 2H)	-63.36(s, 3F), -73.33(s, 6F)
<i>p</i> -FC ₆ H ₄ I(OCOCF ₃) ₂	CDCl ₃	8.15(dd, 2H), 7.22(dd, 2H)	-73.51(s, 6F), -101.00(s, 1F)
<i>p</i> -SF ₅ C ₆ H ₄ I(OCOCF ₃) ₂	CDCl ₃	8.30(d, 2H), 7.99(d, 2H)	80.61(m, 1F), 62.55(d, 4F), -73.34(s, 6F)
3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ I(OCOCF ₃) ₂	CD ₂ Cl ₂	8.62 (s, 1H), 8.21 (s, 1H)	-63.15 (s, 6F), -73.45 (s, 6F)

Einkristalle von Bis(trifluoroacetoxy)-4-iodophenylschwefelpentafluorid und 3,5-Bis(*para*-trifluoromethyl)phenyliodbis(trifluoroacetat) können durch Lösen der Verbindung in Dichlormethan und langsames Abkühlen auf -80 °C erhalten werden.

2.2.16. Kristallstruktur von Bis(trifluoroacetoxy)-4-iodophenylschwefelpentafluorid

Die Titelverbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei kristallographisch unterscheidbaren Molekülen und die Einheitszelle enthält vier Formeleinheiten. Des Weiteren sind zwei halbe Dichlormethan Moleküle im Kristall enthalten, diese werden zur besseren Übersicht nicht in den folgenden Abbildungen dargestellt. Das Iodatome ist T-förmig koordiniert und die O-I-O-Winkel sind mit 167.64 ° und 167.70 ° stärker gewinkelt als in den bisher beschriebenen Strukturen. Dies liegt sehr

wahrscheinlich an dem größeren sterischen Anspruch der Trifluoroacetoxygruppen. Die I-O-Bindungsabstände liegen im Bereich von 2.110 Å bis 2.180 Å. Dies entspricht der Bindungslänge einer Iod-Sauerstoff-Einfachbindung. Die I-O-Bindungslängen sind im *o*-tBuSO₂C₆H₄IO mit 1.848 Å und in der analogen Iodylverbindung^[44] mit 1.796 Å bzw. 1.822 Å deutlich kürzer und entsprechen einer Doppelbindung. Die O-I-O-Achsen stehen fast senkrecht zum Phenylring und sind um 8.41 ° bzw. 10.92 ° davon geneigt.

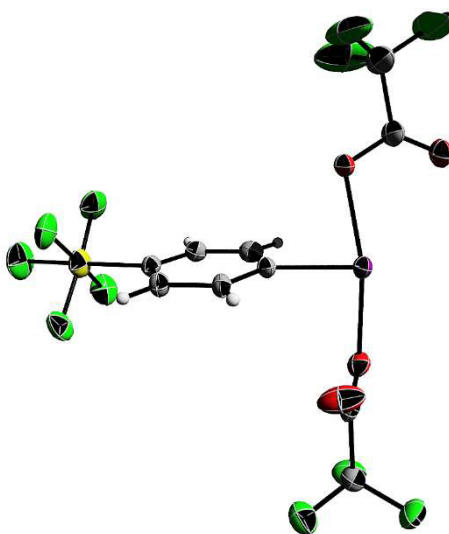


Abbildung 31: Kristallstruktur von *p*-SF₅C₆H₄I(OCOCF₃)₂

Zwei Moleküle weisen intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Iod und Sauerstoff und zwischen je einem Fluoratom der Acetoxygruppe mit einem Fluoratom einer gegenüberliegenden Acetoxygruppe auf. Der zwischenmolekulare Abstand von Iod zu Sauerstoff beträgt 2.903 Å oder 2.889 Å. Der Abstand zweier intermolekular wechselwirkender Fluoratome der Acetoxygruppen beträgt 2.759 Å sowie 2.923 Å. Somit ist diese Art der Wechselwirkung wesentlich schwächer.

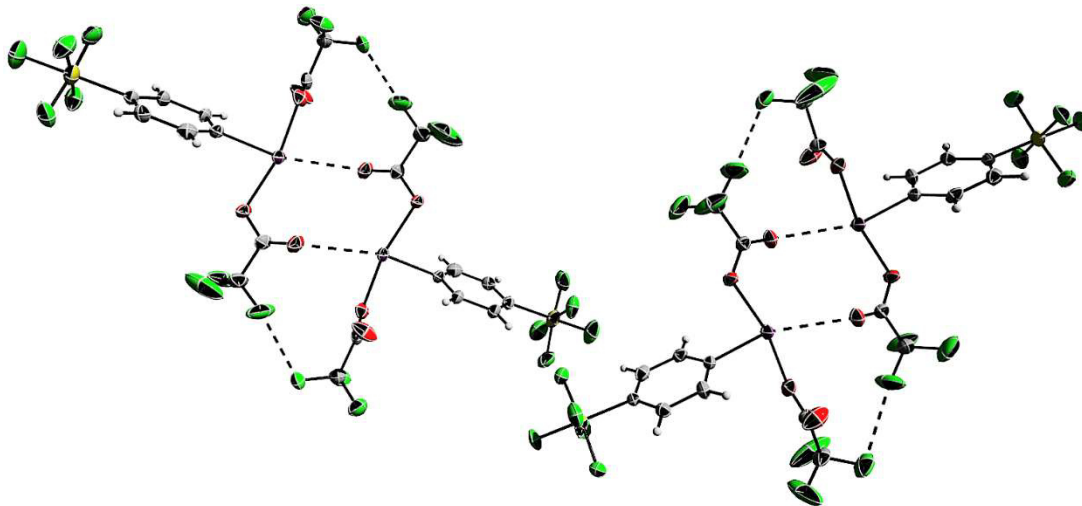


Abbildung 32: intermolekulare Wechselwirkungen im $p\text{-SF}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{I}(\text{OCOCF}_3)_2$

2.2.17. Kristallstruktur von Bis(trifluoroacetoxy)-3,5-bis(trifluoromethyl)phenyliod

Das in der triklinen Raumgruppe $P \bar{1}$ kristallisierende $3,5\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{I}(\text{OCOCF}_3)_2$ enthält zwei Formeleinheiten in der Einheitszelle. Die Struktur ist dabei analog zur bereits beschriebenen SF₅-Verbindung. Die I-O-Bindungen sind 2.110 Å und 2.177 Å lang. Der Bindungsabstand zwischen Iod und Kohlenstoff beträgt 2.087 Å.

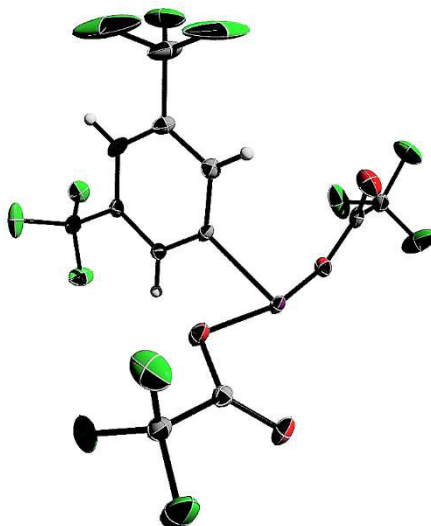


Abbildung 33: Kristallstruktur von $3,5\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{I}(\text{OCOCF}_3)_2$

Gemäß der VSEPR-Theorie besitzt das Molekül eine T-förmige Struktur bei der die C-I-O-Winkel mit 86.75° bzw. 79.97° teils stark vom Idealwinkel von 90° abweichen. Die Trifluoroacetoxygruppen werden durch das freie Elektronenpaar leicht in Richtung des Phenylrings gedrückt, so dass der O-I-O-Bindungswinkel 166.56° beträgt. Es bestehen unter zwei sich gegenüberliegenden Molekülen intermolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Iodatom und einem Sauerstoffatom der Trifluoroacetoxygruppe. Der intermolekulare I-O-Abstand ist 2.906 \AA und ist damit analog zum Abstand in der obigen Kristallstruktur.

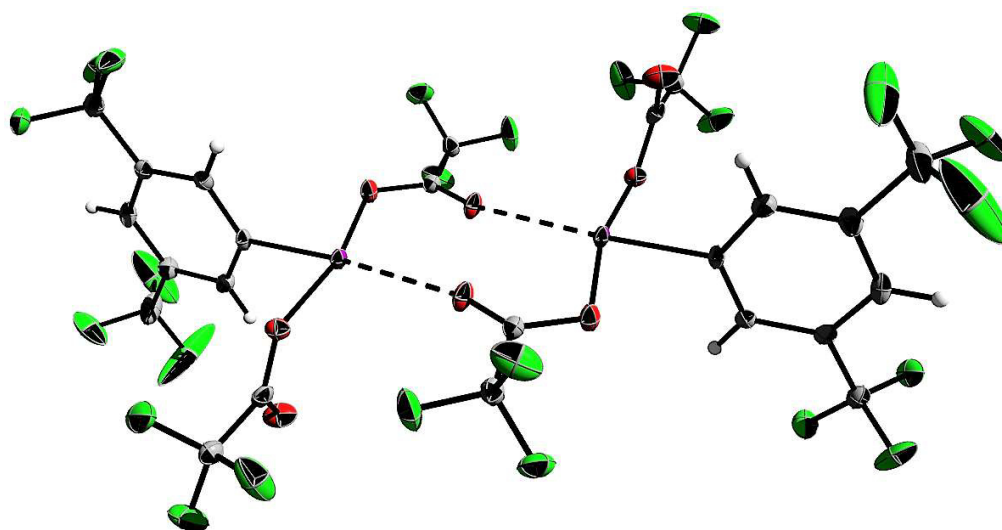


Abbildung 34: intermolekulare Wechselwirkungen im $3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{I(OCOCF}_3)_2$

2.2.18. Iodosylbenzolderivate

Bereits 1979 konnten Groves et al. zeigen, dass Iodosylbenzol eine effektive Sauerstoffquelle bei der Oxygenierung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Eisen(II)-haltigen Porphyrinkomplexen ist^[45]. Außerdem sind Übergangsmetall katalysierte Hydroxylierungen^[46] sowie die Epoxidierung^[47] von Alkenen und anderen Kohlenwasserstoffen mit Iodosylbenzolen möglich.

Die einfachste Darstellungsweise ist die Hydrolyse der Arylioddichloride oder der zweifach acetoxylierten Verbindungen. Zu empfehlen ist dabei die zweite Variante, da die Ausbeuten wesentlich höher sind. Alle in Abbildung 35

dargestellten Iodosylbenzole lassen sich durch Hydrolyse der entsprechenden [Bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzole synthetisieren.

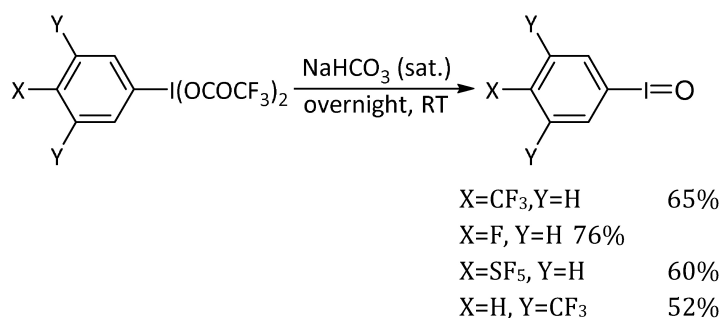


Abbildung 35: Synthese von Iodosylbenzolderivaten

In der Literatur erfolgt die Hydrolyse häufig mit 3M Natron- oder Kalilauge, jedoch ist die Hydrolyse mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung vorzuziehen, da bei starken Basen, der Phenylring abgespalten und Alkaliiodat gebildet werden können. Diese Reaktion tritt bevorzugt bei aromatischen Resten mit elektronenziehenden Gruppen auf. Die fahlgelben, fein pulvrigen Feststoffe besitzen alle einen Schmelzpunkt oberhalb von 200 °C (siehe Tabelle 3, Kapitel 2.3.1.) und neigen zur Explosion bei diesen Temperaturen. Nach wochenlanger Lagerung bei Raumtemperatur disproportionieren die Iodosylbenzole zu Iodbenzol und Iodylbenzol.

2.2.19. Struktur von Iodosylbenzolen

Eine leider vernachlässigte Gruppe stellt die Wechselwirkung zwischen schweren Atomen dar. Solche Interaktionen werden auch als sekundäre Bindung bezeichnet^[48]. Ähnlich wie die Wasserstoffbrückenbindung beruht die Stärke der Bindung auf elektrostatischen Wechselwirkungen^[49]. Sekundäre Bindungen zwischen Iod und Sauerstoff sind sehr typisch in der Organoiod(III)chemie. Solche Wechselwirkungen können benutzt werden, um chirale Umgebungen an Iod(III)zentren für enantioselektive Oxidationen einzuführen^[50].

In anderen Fällen wie beim Iodosylbenzol (PhIO) ist die Ausbildung solcher I \cdots O-Bindungen kontraproduktiv, die I \cdots O-Bindung ist so strukturbestimmend,

dass dieses Reagenz aufgrund seines polymeren Charakters unlöslich in allen nicht reagierenden Lösungsmitteln ist. Obwohl die Stoffklasse der Iodosylverbindungen seit 100 Jahren bekannt ist^[51], weiß man so gut wie nichts über die Struktur dieser Verbindungen. Unterschiedliche spektroskopische Studien lassen auf einen polymeren Charakter schließen bei dem die Iodosylbenzolmoleküle zickzackartig angeordnet sind und über sekundäre I...O-Bindungen wechselwirken (siehe Abbildung 36).

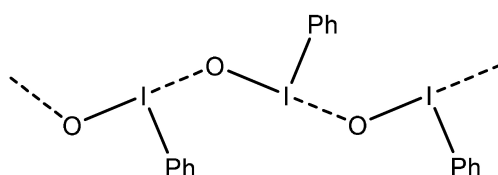


Abbildung 36: Kettenstruktur des Iodosylbenzol

Macikenas, Skrzypczak-Jankun und Protasiewicz konnten diese Annahme, durch Röntgenbeugung am Einkristall eines in Chloroform löslichen Iodosylbenzolderivats (ArIO , $\text{Ar} = 2\text{-}t\text{BuSO}_2\text{C}_6\text{H}_4$), bestätigen^[44].

Trotz wiederholter Versuche Einkristalle der diversen Iodosylbenzole zu erhalten, gelang dies aufgrund der sehr geringen Löslichkeit der Verbindungen nicht.

2.2.20. Triaryliod

Sowohl bei den Pnictogenen ($\text{N}^{[52]}$, $\text{P}^{[53]}$, $\text{As}^{[54]}$, $\text{Sb}^{[55]}$ und $\text{Bi}^{[56]}$), als auch bei den Chalkogenen ($\text{S}^{[57]}$, $\text{Se}^{[16]}$ und $\text{Te}^{[58]}$) können die jeweiligen Triaryl- bzw. Tetraarylverbindungen dargestellt werden. Diese Verbindungen sind häufig sehr stabil und sind im Bereich der präparativen Chemie (vor allem Triphenylphosphin) kaum wegzudenken. In der Gruppe der Halogene sind die Triarylverbindungen jedoch nicht existent.

Im folgenden Abschnitt soll die Synthese von Triaryliod und die Eigenschaften sowie die Struktur näher erläutert und aufgeklärt werden.

2.2.21. Synthese von Triaryliod

Im Jahre 1949 beschrieben Georg Wittig und Martin Rieber^[59] in ihrer Arbeit über „Die Darstellung und Eigenschaften Pentaphenyl-phosphors“, auch die Synthese zu Triphenyliod. Sie beobachteten, dass bei der Reaktion von Diphenyliodonium-iodid mit Phenyllithium bei -80 °C ein zitronengelber Feststoff gebildet wird.

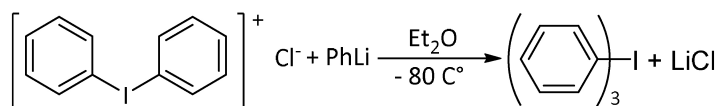


Abbildung 37: Synthese von Triphenyliod nach Wittig

Beim Erwärmen auf -10 °C zersetzte sich jedoch der vorher von der überstehenden Lösung abdekantierte Feststoff zu Biphenyl (mit Hilfe des Schmelzpunktes charakterisiert) und Iodbenzol (am Geruch erkannt).

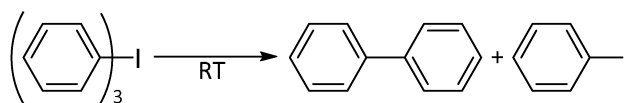


Abbildung 38: Zersetzung des Triphenyliods

Da sich beim Stehenlassen der Reaktion in einer Kaliumiodid-Lösung das Edukt Diphenyliodoniumiodid bildet, schlossen Wittig und Rieber daraus, dass es sich bei dem gelben Feststoff um Triphenyliod handeln musste. Einen eindeutigen Beweis gab es jedoch nicht.

Es ist möglich durch die Reaktion einer etherischen *p*-CF₃C₆H₄ICl₂-Lösung und der entsprechenden Phenyllithiumverbindung bei -80 °C Tris(*para*-trifluoromethylphenyl)iod zu synthetisieren. Die Verbindung ist ein gelber Feststoff und neigt in Lösung bei Temperaturen oberhalb von -40 °C zur Disproportionierung zu Biphenyl und Iodbenzol. Im Falle der Verbindungen mit *para*-SF₅- und *para*-F-Gruppen erhält man ebenfalls nach Entfernen des Diethylether in der Kälte gelbe Feststoffe. Jedoch können für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle nur von (*p*-CF₃C₆H₄)₃I aus Diethylether erhalten werden.

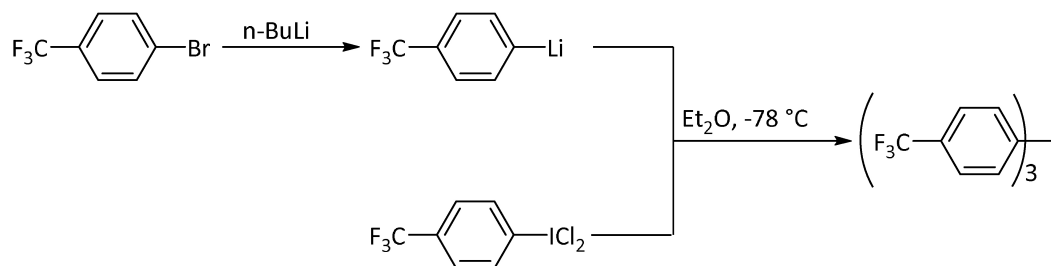


Abbildung 39: Synthese von $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{I}$

2.2.22. Charakterisierung von Tris(*para*-trifluoromethylphenyl)iod

Mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie kann Tris(*para*-trifluoromethylphenyl)iod charakterisiert werden. Das bei einer Temperatur von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum in THF- d_8 zeigt vier Dubletts, wobei jeweils zwei Signale (7.95 und 7.46 ppm) dem äquatorial gebundenen und zwei Signale (8.56 und 7.66 ppm) dem axial gebundenen Phenylring zu zuordnen sind. Das Signal bei ca. 7.55 ppm lässt sich den H-Atomen des durch reduktive Eliminierung entstehenden *p*- CF_3 -Biphenylderivat zuordnen.

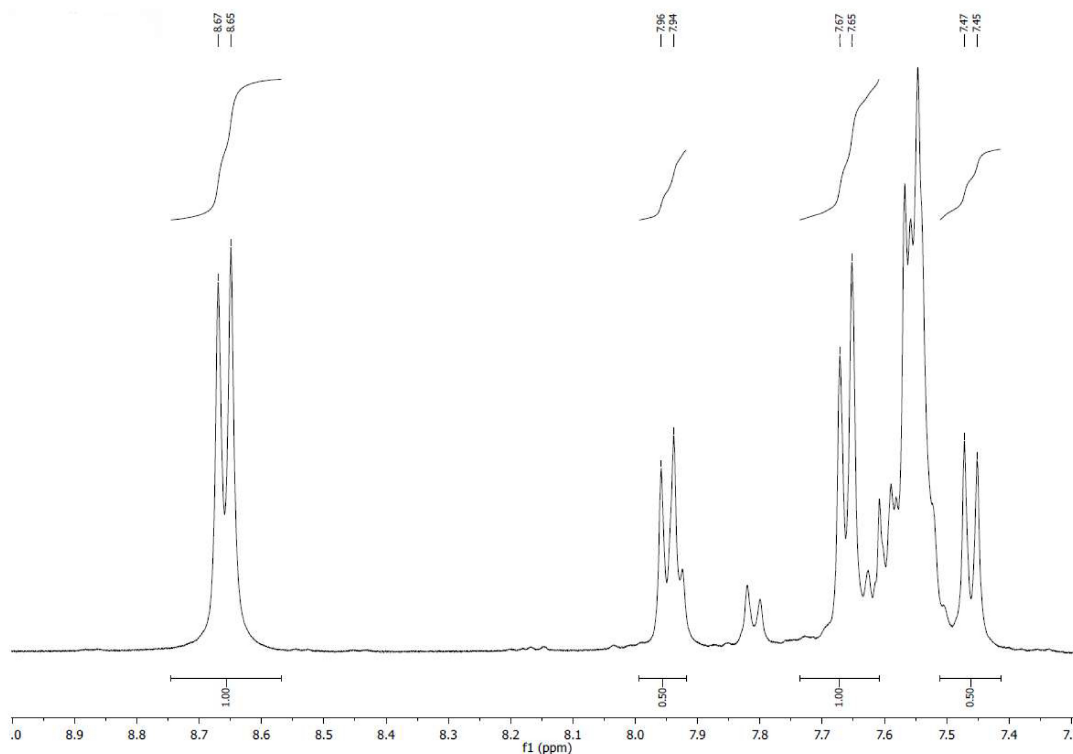


Abbildung 40: ^1H -NMR (THF- d_8) von $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{I}$

II. Theoretischer Teil

Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind zwei Signale im Bereich von -63 ppm im Verhältnis von 2:1 zu erkennen. Das Signal mit der höheren Intensität lässt sich, wie bereits im Falle des ^1H -NMR-Spektrum, den Trifluoromethylgruppen der axial gebundenen Phenylringe zuordnen. Im Gegensatz dazu ist das Signal mit der geringeren Intensität den Trifluoromethylgruppen der äquatorial gebundenen Phenylringe zugehörig.

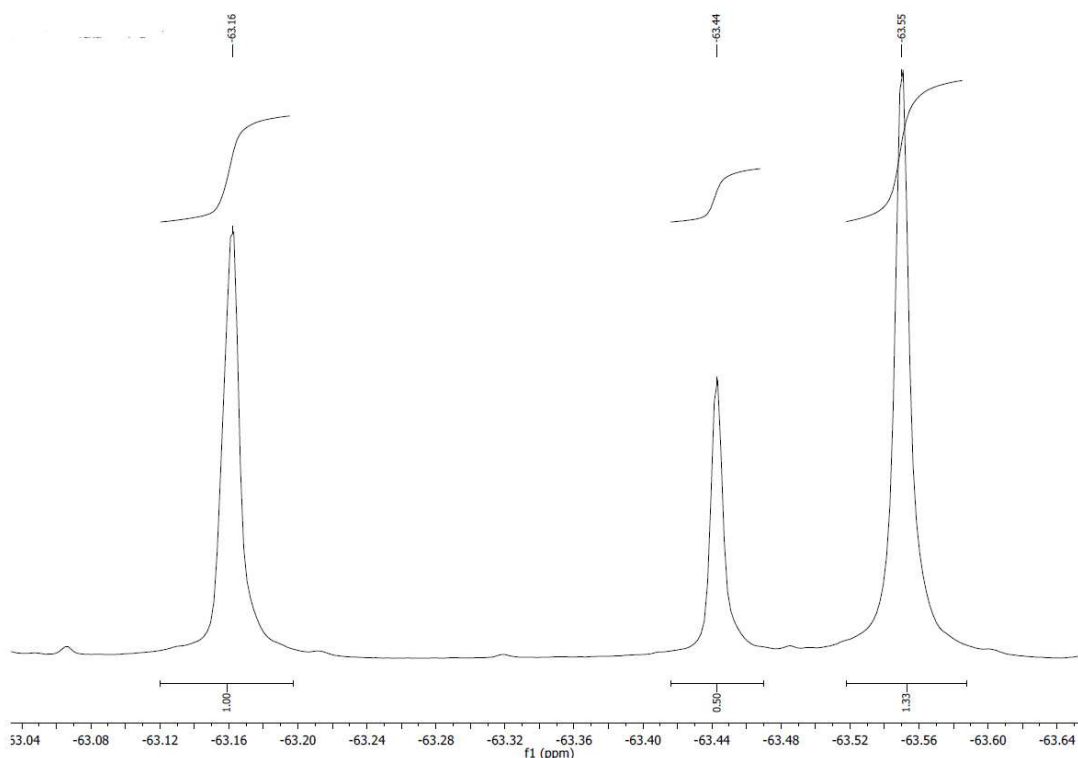


Abbildung 41: ^{19}F -NMR (THF- d_8) von $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{I}$

Des Weiteren ist im ^{19}F -NMR-Spektrum das durch reduktive Eliminierung entstehende $p\text{-CF}_3\text{-Biphenyl}$ (Signal bei -63.55 ppm) zu erkennen.

Neben der Charakterisierung mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie, kann Tris(*para*-trifluoromethylphenyl)iod aus Diethylether durch langsames Abkühlen von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert und die Struktur mittels Röntgenbeugung am Einkristall aufgeklärt werden.

2.2.23. Kristallstruktur von $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{I}$

Tris(*para*-trifluoromethylphenyl)iod kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$. Gemäß der Theorie über die Bindungsverhältnisse in hypervalenten Iodverbindungen ist die C-I-Bindung der axial gebundenen Phenylringe deutlich länger als jene des äquatorial gebundenen Phenylrings (2.295 Å vs. 2.110 Å). Auch in diesem Fall ist die $\text{C}_{\text{ax}}\text{-I-C}_{\text{ax}}$ -Bindung nicht linear, sondern mit 171.37° leicht gewinkelt. Die beiden axialen Phenylringe sind um 49.26° verdrillt. Die Trifluoromethylgruppe des äquatorialen Phenylrings ist über zwei Positionen fehlgeordnet. Zur besseren Übersicht ist die Fehlordnung in Abbildung 42 nicht dargestellt.

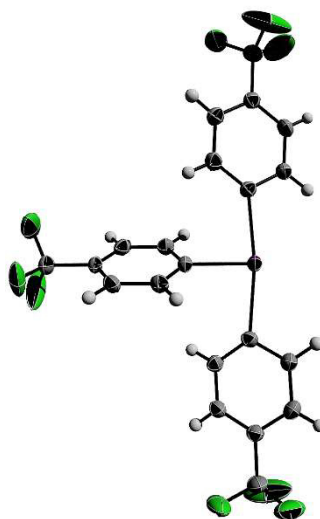


Abbildung 42: Kristallstruktur von $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{I}$

Durch intermolekulare H-F-Brückenbindungen ist ein Triaryliodmolekül mit drei weiteren Molekülen in Kontakt. Die H-F-Abstände betragen zwischen 2.475 Å und 2.757 Å.

Obwohl die Verbindung sich in Lösung schon bei Temperaturen oberhalb von -40°C zersetzt, ist es trotzdem möglich diese zu synthetisieren, zu isolieren und zu charakterisieren. Die Struktur konnte somit erfolgreich aufgeklärt und die Reihe der bekannten Triarylhauptgruppenverbindungen erweitert werden.

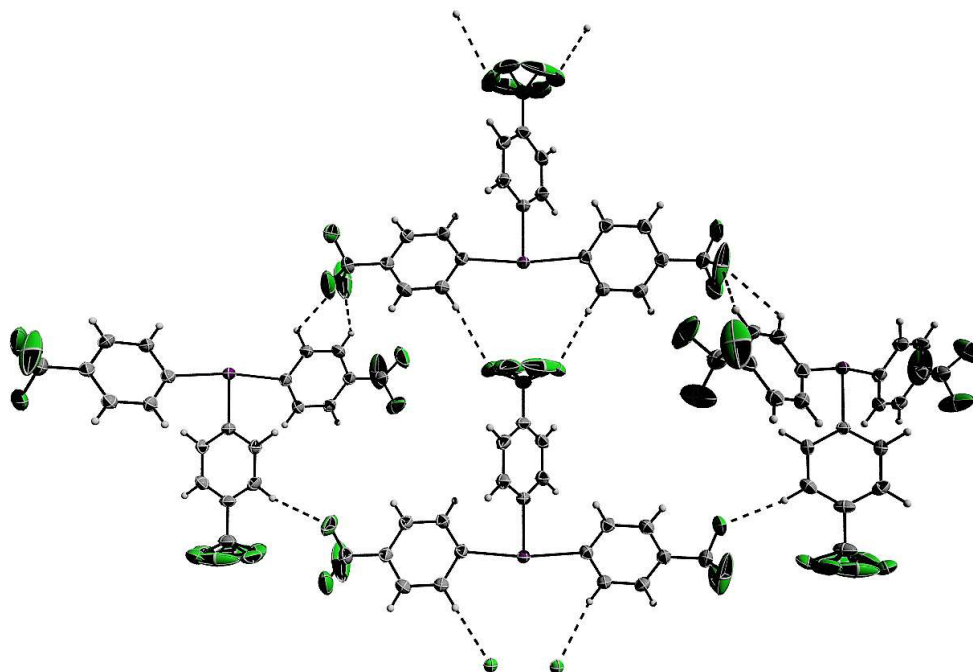


Abbildung 43: intermolekulare H-F-Brückenbindungen im $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{I}$

2.3. Iod(V)-verbindungen

Die Grundlage der fünfwertigen Iodverbindungen stellen das quadratisch-pyramidale IF_5 sowie das pseudo-bipyramidale IOF_3 dar. Durch schrittweisen Austausch der Fluoratome können die meisten Iod(V)-derivate erhalten werden. In den folgenden Kapiteln werden die Darstellungsarten, die spektroskopischen Daten sowie die Strukturen verschiedener Aryliod(V)-verbindungen diskutiert. Im Bereich der Organoiodperiodane sind weniger Vertreter strukturell aufgeklärt. Zu diesen Verbindungen zählen unter anderem PhIF_4 ^[60], PhIOF_2 ^[60], $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ ^[61] und CF_3IF_4 ^[62].

Die Synthesemethoden zur Darstellung verschiedener perarylierter Hauptgruppenverbindungen wie Ph_5Bi ^[15, 63] und Ph_6Te ^[17, 64], bilden die Grundlage für die im folgenden beschriebenen Versuche zur Synthese von Ph_5I dar. Es handelt sich dabei um nukleophile Fluor-Aryl-Substitutionen und oxidative Additionsreaktionen.

2.3.1. Iodylbenzolderivate

Iod(V)-verbindungen können als Oxidationsmittel unter milden Bedingungen eingesetzt werden. Der Einsatz von Iodylbenzolderivaten ist jedoch äußerst limitiert. Dies liegt vor allem am polymeren Charakter dieser Verbindungen, der ähnlich wie bei den Iodosylbenzolderivaten in einer Unlöslichkeit in fast allen gängigen Lösungsmitteln (mit Ausnahme einer sehr geringen Löslichkeit in Wasser) resultiert. Trotzdem ist es möglich, aus Alkenen allylische Ketone zu synthetisieren^[65], aber auch auf aromatische Verbindungen wie Phenoxazin ein Sauerstoffatom zu übertragen^[66].

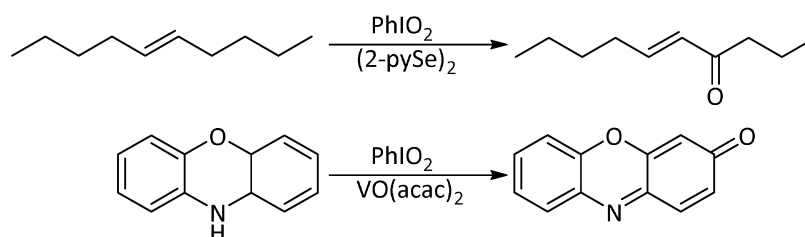


Abbildung 44: Anwendungsbereiche für PhIO₂

Die Struktur ist dabei ähnlich der Struktur der Iodosylverbindungen, allerdings werden mehr intermolekulare Bindungen ausgebildet und die sekundären I-O-Bindungen sind wesentlich stärker. Die I-O-Bindungen verkürzen sich im 2-*t*BuSO₂C₆H₄IO₂ auf 1.796 Å und 1.822 Å von 1.848 Å im 2-*t*BuSO₂C₆H₄IO. Auch die intramolekularen Wechselwirkungen zwischen dem Iodat und einem Sauerstoffatom der Sulfonylgruppe werden stärker (2.693 Å vs. 2.707 Å), gleich den intermolekularen I···O-Bindungen (2.566 Å vs. 2.665 Å)^[44].

Die Synthese von Iodosylderivaten kann dabei auf mannigfaltige Weise erfolgen. Bereits 1942 gelang es Lucas und Kennedy durch die kontrollierte thermische Zersetzung von Iodosylbenzolderivaten mittels einer Wasserdampfdestillation sowie durch die Reaktion von Arylioddichlorid mit einer wässrigen Natriumhypochloritlösung die entsprechenden Iodylbenzolderivate herzustellen^[67].

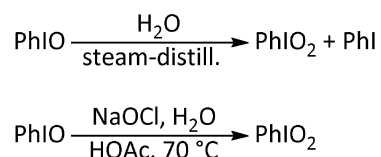


Abbildung 45: Synthese von PhIO₂ nach Lucas und Kennedy

Eine weitere Methode stellt die Oxidation verschiedener Iodbenzole mit Natriumperodat dar^[68].

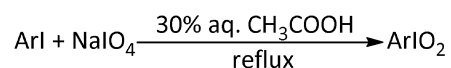


Abbildung 46: Synthese von ArIO₂ nach Skulski und Kraszkiewicz

Neueste Untersuchungen belegen, dass es ebenfalls möglich ist Iodbenzole mit Oxone[®] zu den entsprechenden Iodylbenzolen zu oxidieren^[69].

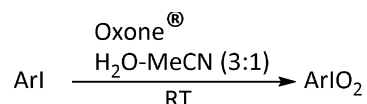


Abbildung 47: Synthese von ArIO₂ nach Zhdankin

Alle in der Arbeit beschriebenen Iodylbenzole, mit Ausnahme von 3,5-(CF₃)₂C₆H₃IO₂, wurden durch die Reaktion der Arylioddichloride mit einer wässrigen Natriumhypochloritlösung hergestellt. Im Falle von 3,5-(CF₃)₂C₆H₃IO₂ ist die thermische Zersetzung der Iodosylverbindung die geeignetere Methode, da die Chlorverbindung aufgrund ihrer thermischen Instabilität sich bereits vor der Bildung der Iodylverbindung zersetzt. Alle synthetisierten Verbindungen sind farblose Feststoffe und neigen bei Temperaturen oberhalb von 250 °C zu einer explosionsartigen Zersetzung. Des Weiteren ist zu beachten, dass auch bei mechanischer Belastung, etwa dem Kratzen mit einem Spatel, die Möglichkeit zur Explosion der Iodylbenzole besteht^[70]. Die Zersetzungspunkte sind in Tabelle 3 aufgelistet und in Abbildung 48 dargestellt.

Tabelle 3: Zersetzungspunkte verschiedener Iodosyl- und Iodylbenzole

Zersetzungspunkte [°C]	
<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IO	251.8
<i>p</i> -FC ₆ H ₄ IO	253.4
<i>p</i> -SF ₅ C ₆ H ₄ IO	252.8
3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ IO	253.1
<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ IO ₂	262.5
<i>p</i> -FC ₆ H ₄ IO ₂	265.3
<i>p</i> -SF ₅ C ₆ H ₄ IO ₂	262.8
3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ IO ₂	264.2

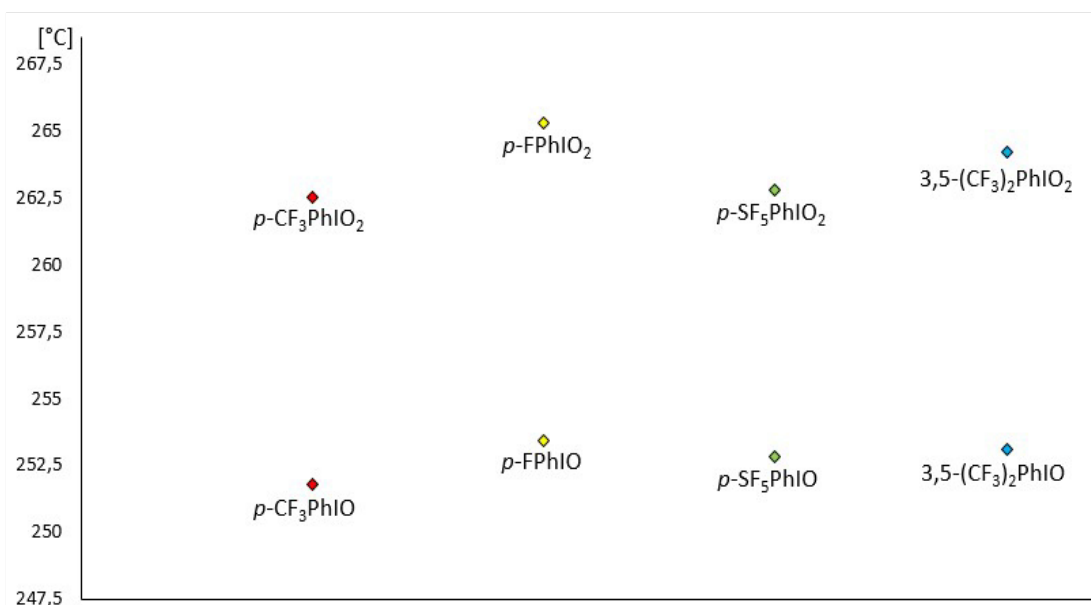


Abbildung 48: Zersetzungspunkte verschiedener Iodosyl- und Iodylbenzole

Aufgrund des bereits oben beschriebenen polymeren Charakters und der sehr schlechten Löslichkeit der Iodylbenzole waren alle Versuche Einkristalle dieser Verbindungen zu erhalten erfolglos.

2.3.2. *para*-Trifluorphenylioddifluoridoxid

Obwohl Phenylioddifluoridoxid bereits seit 1901^[71] bekannt ist, konnte die Struktur erst durch die Arbeitsgruppe um Prof. Seppelt^[60] aufgeklärt werden. Die Titelverbindung kann analog zur Literaturvorschrift synthetisiert werden, in dem man *p*-CF₃C₆H₄IO₂ in Flusssäure (40 %) unter Rühren auf ca. 60 °C erwärmt.

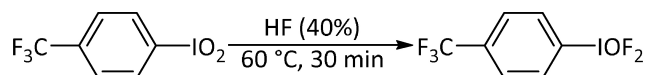


Abbildung 49: Synthese von *p*-CF₃PhIOF₂

Das Produkt ist ein farbloser Feststoff, der für längere Zeit an trockener Luft beständig ist. Durch Feuchtigkeit erfolgt die Hydrolyse zum Edukt und Fluorwasserstoff. Der Zersetzungspunkt liegt bei 222 °C. Im Gegensatz zur Iodylverbindung ist die Zersetzung unter Verpuffung weniger heftig. In gängigen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Acetonitril oder Frigen 11 ist die Verbindung sehr schwer bis komplett unlöslich.

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum in deuterierten Tetrahydrofuran (THF-d₈) zeigt ein Signal bei -27.34 ppm für die direkt am Iod gebundenen Fluoratome und ein Signal für die CF₃-Gruppe bei -63.87 ppm. Da die Fluoratome am Iod keine Aufspaltung zeigen, kann eine pseudo-trigonal-bipyramidale Geometrie angenommen werden. Das Ramanspektrum dieser Verbindung ist ein weiteres Indiz für diese Annahme. Es werden im relevanten Bereich neun Schwingungsbanden (6 A' und 3 A'') für das ClOF₂-Gerüst beobachtet. Dies ist für eine C_s-symmetrische Verbindung zu erwarten.

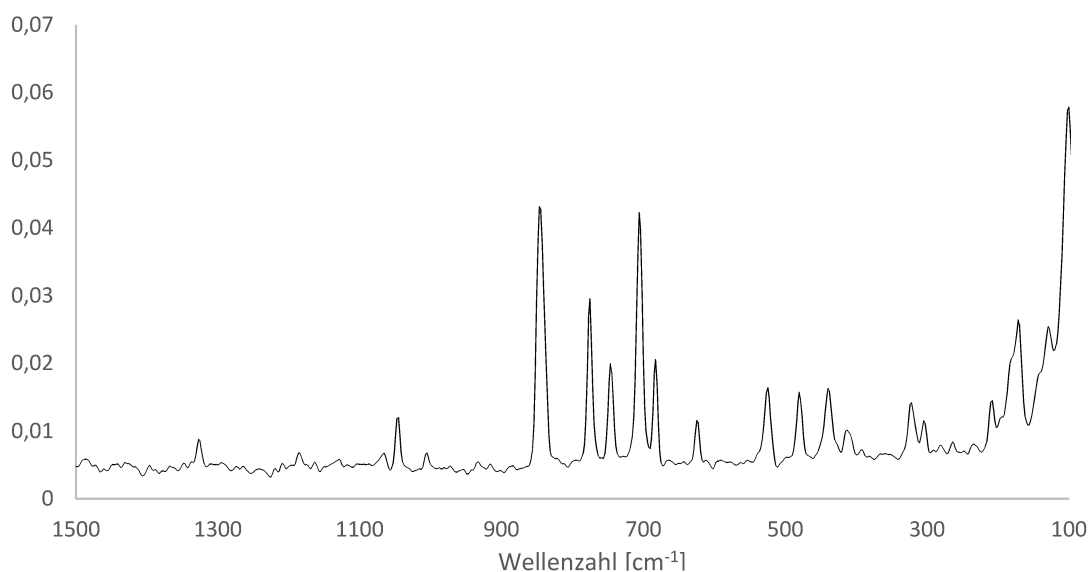


Abbildung 50: Ramanspektrum von *p*-CF₃C₆H₄IOF₂

Die Zuordnung orientiert sich an den Schwingungsfrequenzen der analogen Verbindung PhIOF_2 ^[72] und FIOF_2 ^[73] (siehe Tabelle 4). Die Phenylschwingungen sind nicht aufgelistet.

Tabelle 4: Schwingungsfrequenzen von $p\text{-CF}_3\text{PhIOF}_2$ mit Zuordnung des ClOF_2 -Grundgerüsts in die Punktgruppe C_s durch Vergleich mit PhIOF_2 und FIOF_2 .

$p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$	Frequenz [cm^{-1}]		Zuordnung YXOF_2 („ C_s “)
	PhIOF_2	FIOF_2	
683	1044	650, 630	ν XY (A')
846	822	878, 851	ν XO (A')
525	527	543	ν_s XF_2 (A')
480	510	506, 515	ν_{as} XF_2 (A'')
323	330	343	δ_s YXO (A') in plane bending
412	384	374	δ_{as} YXO (A'')
304	255	319	τ YXOF_2 (A'')
210	216	213	δ_{as} YXO (A') in plane rocking
171	174	191	δ XF_2

Y = C bzw. F, X = I

Die zwei sehr intensiven Banden bei 846 cm^{-1} lassen sich der I-O-Valenzschwingung zuordnen. Die Werte entsprechen ungefähr denen im PhIOF_2 und liegen deutlich unterhalb derer im FIOF_2 . Folgend ist die I-O-Doppelbindung in den Arylverbindungen länger ($p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ 1.765 \AA , PhIOF_2 1.782 \AA vs. FIOF_2 1.714 \AA). Die beiden Banden bei 525 cm^{-1} und 480 cm^{-1} können der symmetrischen sowie der asymmetrischen IF_2 -Valenzschwingung zugeordnet werden. Die Iod-Kohlenstoff-Valenzschwingung liegt bei einer Frequenz von 683 cm^{-1} . Die Banden im bei 1047 cm^{-1} und 1326 cm^{-1} sind den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Valenzschwingungen des aromatischen Systems zuzuordnen. Die in der Literatur zugeordnete Kohlenstoff-Iod-Valenzschwingung im PhIOF_2 bei 1044 cm^{-1} ist eindeutig falsch zugewiesen worden. Diese Bande ist ebenfalls der C-C-Valenzschwingung des aromatischen Systems zugehörig.

Para-Trifluorphenylioddifluoridoxid könnte als Precursor zur Darstellung der unbekanntenen Ph_3IO -derivate dienen. Diese Spezies sollte über eine oxidative Fluorierung zum Triarylioddifluorid und durch anschließender Arylierung zum Pentaaryliod umgesetzt werden. Leider waren alle Versuche $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{IO}$ zu synthetisieren (detaillierte Beschreibungen der Versuche sind dem

experimentellen Teil zu entnehmen) erfolglos, so dass diese Syntheseroute wegfällt.

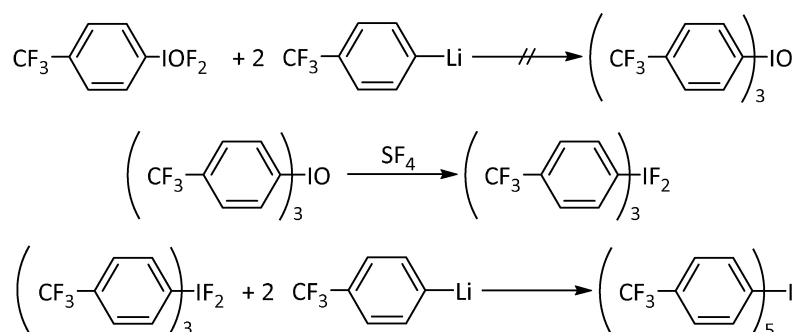


Abbildung 51: mögliche Syntheseroute für Pentaaryliod

2.3.3. Kristallstruktur von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$

Para-Trifluoromethylphenylioddifluoridoxid kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 21/c$ und es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Molekül besitzt eine pseudo-trigonal-bipyramidale Struktur und gemäß der VSEPR-Theorie sitzen die Fluoratome auf den axialen Positionen während das Sauerstoffatom, das freie Elektronenpaar sowie die Arylgruppe die trigonale Basis bilden. Die I-F-Bindungslängen betragen 1.952 Å und 2.002 Å. Diese sind vergleichbar, wenn auch etwas länger, mit den Bindungslängen im PhIOF_2 ^[60], IOF_3 ^[74] und MeOIOF_2 ^[75].

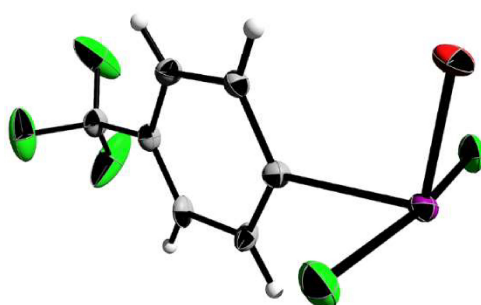


Abbildung 52: Kristallstruktur von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$

Die I-O-Bindungslänge von 1.765 Å entspricht einer I-O-Doppelbindung. Diese Bindung verhält sich ähnlich wie freie Elektronenpaare und üben einen gerichteten abstoßenden Effekt aus. Ähnlich wie bei ClOF_3 kann beobachtet

werden, dass die sterische Abstoßung der π -Elektronen in axialer Richtung größer als in äquatorialer Richtung ist und so die apicalen F-Atome um ca. 5° in Richtung des Phenylrings und des nichtbindenden Elektronenpaares gedrückt werden. Die F-I-O-Winkel betragen 91.56° und 92.38° . Damit sind sie größer als die F-I-C-Winkel mit 84.85° und 85.20° . Die Abweichung des äquatorialen O-I-C-Winkel weicht mit 99.34° ungefähr 20° vom idealen 120° Winkel ab. Im IOF_3 beträgt dieser Winkel 99.0° , im MeOIOF_2 101.4° und im PhIO_2 99.8° . Das freie Elektronenpaar scheint den größten Raum zu beanspruchen, gefolgt vom doppeltgebundenen Sauerstoff und dem Phenylring.

Im Kristall bestehen zwischen den Molekülen intermolekulare I-F- und I-O-Wechselwirkungen. Dabei liegt je ein Kontakt vom zentralen Iodatom zu einem Sauerstoffatom eines benachbarten Moleküls und ein Kontakt zu einem Fluoratom eines weiteren Moleküls. Der Abstand zwischen Iod und Fluor beträgt dabei 2.881 \AA und zwischen Iod und Sauerstoff 2.780 \AA . Durch diese Wechselwirkungen ist jedes Iodatom im Kristall sechsfach koordiniert. Abbildung 53 zeigt die intermolekularen Wechselwirkungen im Kristall, zur besseren Übersicht sind die Phenylliganden als Stäbchen dargestellt.

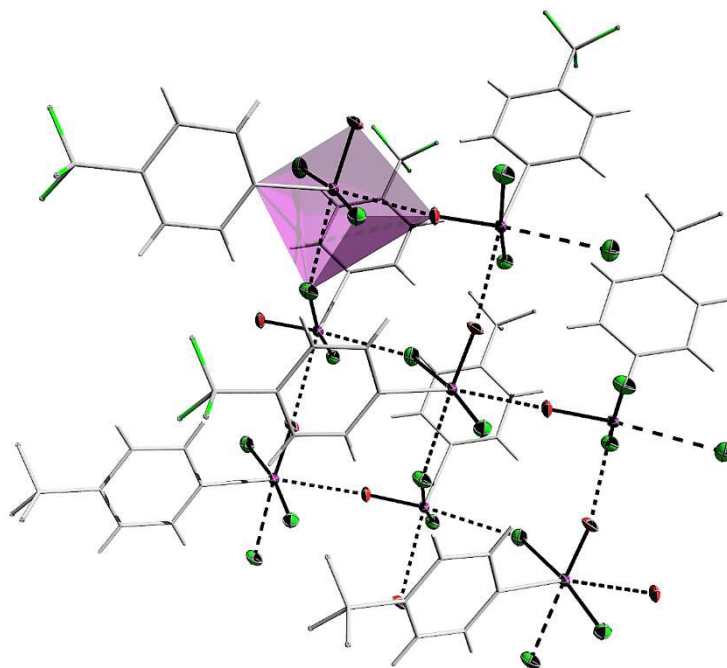


Abbildung 53: intermolekulare Wechselwirkungen im $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$

2.3.4. Aryliodtetrafluoride

Aryliodtetrafluorid könnte, ähnlich ArIOF_2 , als Precursor für Pentaaryliod dienen. Die Synthese von Pentaaryliod wäre über eine F-Aryl-Substitution denkbar. Die Synthese der Aryliodtetrafluoride kann über mehrere Darstellungswege erfolgen. 1968 gelang es erstmals der Arbeitsgruppe von Yagupol'skii^[76] diverse Aryliodtetrafluoride unter drastischen Bedingungen im Autoklaven zu synthetisieren.

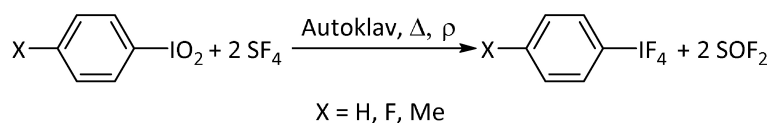


Abbildung 54: Synthese von Aryliodtetrafluoriden nach Yagupol'skii

Des Weiteren ist es möglich Aryliodide mit elementarem Fluor^[27], Chlortrifluorid^[77] sowie Xenondifluorid^[28] oxidativ zu fluorieren. Die Arbeitsgruppe von Frohn gelang es mit Hilfe nukleophiler F-Arylsubstitutionen an Iodpentafluorid die unterschiedlichsten Aryliodtetrafluoride zu synthetisieren. Geeignete Nukleophile sind Arylsilane^[78] bzw. Organometallverbindungen (M = Ba, Th, Cd, B)^[61].

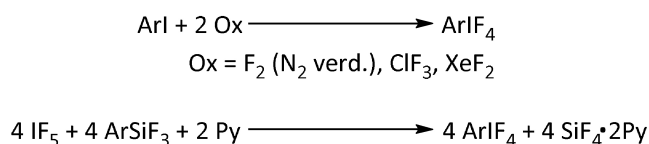


Abbildung 55: Synthese von Aryliodtetrafluoriden nach Winfield und Frohn

Die in dieser Arbeit synthetisierten Aryliodtetrafluoride lassen sich alle nach einer modifizierten Variante der Yagupol'skii-Methode aus den Iodylverbindungen mit Schwefeltetrafluorid herstellen. Im Gegensatz zu den sehr drastischen Bedingungen der Autoklavenreaktion (hohe Temperatur und hoher Druck) erfolgt die Reaktion bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Iodylverbindungen werden in Dichlormethan suspendiert und nach hinzukondensieren von Schwefeltetrafluorid wird die Reaktion solange bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt bis der gesamte Feststoff in Lösung ist. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei Raumtemperatur im Hochvakuum können die Aryliodtetrafluoride zur

Aufreinigung sublimiert werden. Aryliodtetrafluoride sind farblose Feststoffe, welche unter Luftfeuchtigkeit schnell zum entsprechenden Iodylbenzol und Fluorwasserstoff hydrolysieren. Außerdem sind sie gut löslich in Ethern, Toluol und Dichlormethan und weniger gut in unpolaren Lösungsmitteln.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum erscheint für alle Verbindungen ein Singulett im Bereich von -20.33 ppm bis -25.08 ppm. Dies lässt darauf schließen, dass die Aryliodtetrafluoride eine quadratisch-pyramidale Geometrie analog dem Iodpentafluorid aufweisen. Eine genaue Auflistung der chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR sowie im ^{19}F -NMR zeigt Tabelle 5. Durch Lösen der Substanz in Dichlormethan bei Raumtemperatur und langsames Abkühlen auf -80 °C können für die Röntgenbeugungsstrukturanalyse geeignete Einkristalle von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ und $p\text{-SF}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ erhalten werden.

Tabelle 5: NMR-Daten der Aryliodtetrafluoride

	Solven t	δ (^1H) [ppm]	δ (^{19}F) [ppm]
$p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$	CDCl_3	8.25(d, 2H), 7.97(d, 2H)	-23.25(s, 4F), -63.23(s, 3F)
$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{IF}_4$	THF- d_8	8.16(dd, 2H), 7.56-7.43(m, 2H)	-25.08(s, 4F), -105.27(s, 1F)
$p\text{-SF}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$	CDCl_3	8.26(d, 2H), 8.09(d, 2H)	80.67(d, 1F), 62.46(quint., 4F), -22.55(s, 4F)
$3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{IF}_4$	CD_2Cl_2	8.43 (s, 2H), 7.32 (s, 1H)	-20.33 (s, 4F), -63.05 (s, 6F)

2.3.5. Kristallstruktur von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Molekül hat eine quadratisch-pyramidale Geometrie mit den vier am Iod gebundenen Fluoratomen in der Ebene und dem Phenylring in axialer Position. Das Iodatomb liegt in beiden der zwei kristallographisch unterscheidbaren Moleküle etwa 0.17 Å bzw. 0.18 Å unterhalb der äquatorialen F_4 -Ebene. Nach der Theorie von Gillespie und Nyholm^[20] steht dies im Einklang. Die I-C-Bindungslängen betragen 2.0802 Å bzw. 2.0867 Å und sind fast identisch mit den I-C-Bindungslängen im $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ ^[61] (2.08 Å) und PhIF_4 ^[60] (2.077 Å). Im Kontrast dazu beträgt die I-C-Bindungslänge im CF_3IF_4 ^[62] 2.22 Å und ist somit deutlich elongiert. Der gemittelte

C-I-F-Winkel beträgt 84.97° und ist gegenüber den analogen Verbindungen leicht geweitet ($\text{IF}_5^{[79]}$ 81.9° , CF_3IF_4 82.1° , $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ 84.3°).

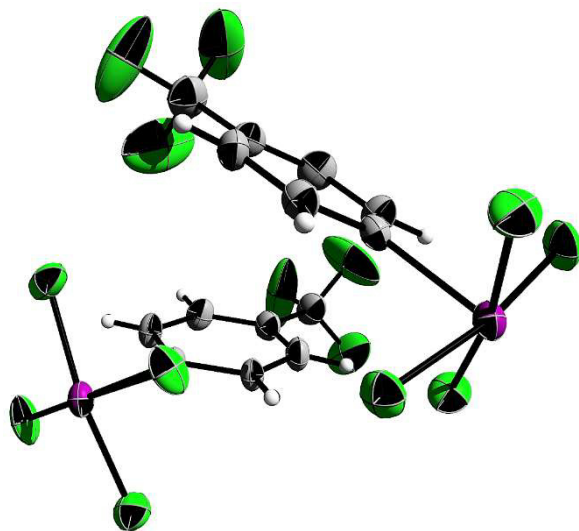


Abbildung 56: Kristallstruktur von $p\text{-CF}_3\text{PhIF}_4$

Da die $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ -Gruppe besitzt im Vergleich zu den CF_3 - und C_6F_5 -Gruppen eine geringere Gruppenelektronegativität. Deshalb nimmt das Bindungselektronenpaar mehr Raum ein. Außerdem wird das freie Elektronenpaar weniger stark in Richtung des Zentralatoms gezogen, daraus resultiert, dass die äquatorialen Fluoratome weichen. Die gemittelten I-F-Bindungslängen liegen mit 1.926 \AA im Bereich der vergleichbaren I-F-Bindungen im IF_5 (1.87 \AA), CF_3IF_4 (1.92 \AA), PhIF_4 (1.94 \AA) und $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_4$ (1.91 \AA).

Jedes der beiden kristallographisch unterscheidbaren Moleküle bildet durch intermolekulare I-F-Kontakte entlang der Schraubenachsen syndiotaktische Zickzackketten aus. Diese beiden Zickzackketten sind dabei nahezu rechtwinklig zueinander angeordnet. Daraus resultiert die Bildung von I_2F_2 -Parallelogrammen. Der Abstand der I-F-Kontakte liegt im Bereich von 3.046 \AA bis 3.163 \AA .

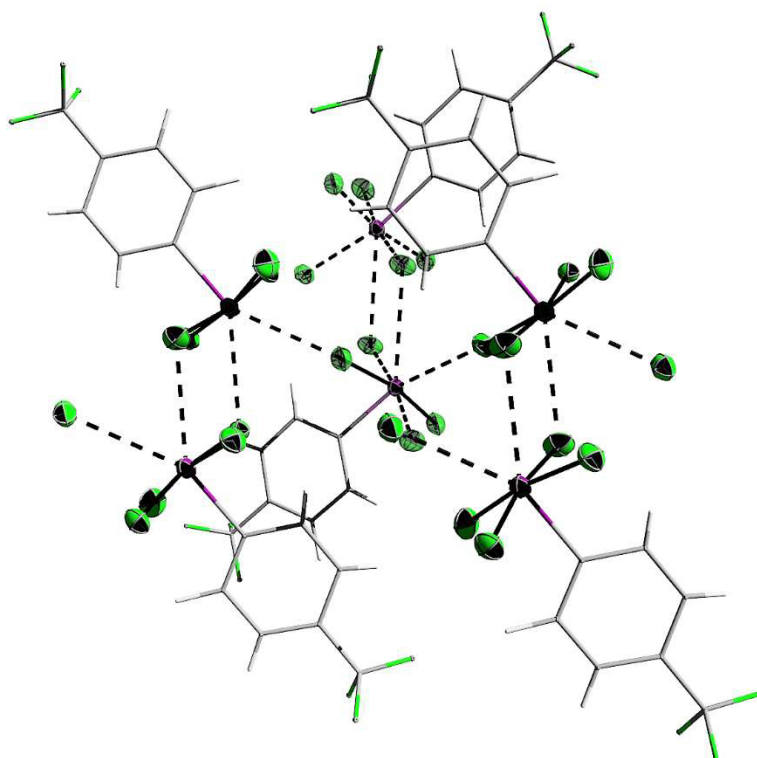


Abbildung 57: intermolekulare Wechselwirkungen im $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$

2.3.6. Kristallstruktur von $p\text{-SF}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$

Die Titelverbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ und es befinden sich acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Molekül ist ebenfalls quadratisch-pyramidal und am Iod sind vier Fluoratome äquatorial und der Phenylring axial gebunden. Auch beim $p\text{-SF}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ liegt das Iodatom 0.17 \AA unterhalb der F_4 -Basis. Die I-F-Bindungslängen betragen 1.900 \AA , 1.927 \AA , 1.952 \AA und 1.954 \AA . Zwei der I-F-Bindungen sind deutlich länger, dies liegt an den intermolekularen I-F-Kontakten zwischen diesen Fluor- und den Iodatomen der benachbarten Moleküle. Der Abstand der I-C-Bindung beträgt 2.096 \AA und liegt somit genau wie die I-F-Bindungslängen im Bereich der bereits oben genannten analogen Verbindungen. Die gemittelten F-I-F-Winkel betragen 89.52° und 168.90° und der gemittelte C-I-F-Winkel liegt bei 84.77° .

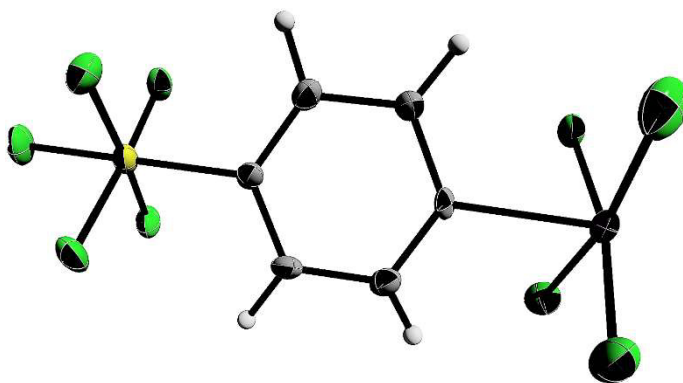


Abbildung 58: Kristallstruktur von $p\text{-SF}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_4$

Zwischen benachbarten Molekülen besteht nur ein Iod-Fluor-Kontakt und nicht wie im Falle des $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ zwei. Dadurch kommt es bei der Ausbildung der I-F-Ketten nicht zur Bildung der I_2F_2 -Parallelogramme wie es bei den anderen Aryliodtetrafluoriden zu beobachten ist.

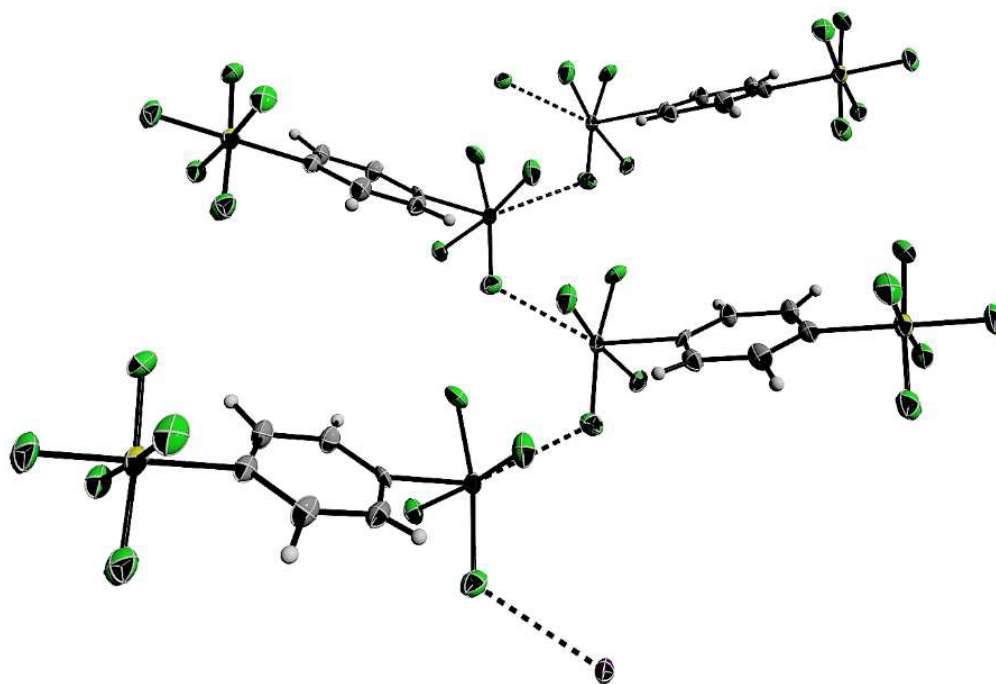


Abbildung 59: intermolekulare Wechselwirkungen im $p\text{-SF}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_4$

Der intermolekulare I-F-Abstand beträgt 2.899 \AA und ist somit kürzer als im $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$. Die sich gegenüberliegenden Moleküle liegen in einem Winkel von 68.56° zu einander.

2.3.7. Umsetzung von p -CF₃C₆H₄IF₄ mit Fluoridakzeptoren

In wasserfreier HF reagieren Arsen- sowie Antimonpentafluorid in einer Säure-Base-Reaktion zu $[p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_3][\text{EF}_6]$ (E = As, Sb).

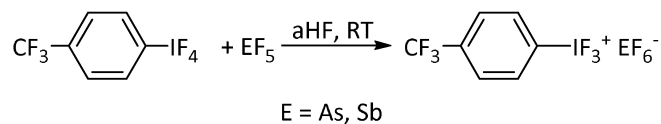


Abbildung 60: Synthese von $[p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_3][\text{EF}_6]$ (E = As, Sb)

Beide Salze sind farblose und hydrolyseempfindliche Feststoffe. Durch langsames Abkühlen der Reaktionslösungen von Raumtemperatur auf -80 °C können für die Röntgenbeugungsstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

2.3.8. Kristallstruktur von $[p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_3][\text{AsF}_6]$

Das Hexafluoroarsenatsalz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$. In der Einheitszelle befinden sich acht Formeleinheiten und die asymmetrische Einheit besteht aus zwei kristallographisch unterscheidbaren Molekülen. Die Verbindung hat einen ionischen Aufbau bestehend aus $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_3^+$ - und AsF_6^- -Einheiten und das Kation besitzt eine pseudo-trigonal-bipyramidale Geometrie. Dies ist analog zu den isoelektronischen Halogenfluoriden $\text{ClF}_4^{+[\text{80}]}$, $\text{BrF}_4^{+[\text{81}]}$, $\text{IF}_4^{+[\text{82}]}$, $\text{IOF}_3^{[\text{74}]}$ sowie $\text{PhIF}_3^{+[\text{60}]}$. Nach der VESPR-Theorie liegen der Phenylring, ein Fluoratom und das freie Elektronenpaar auf den äquatorialen Positionen. Der hohe Platzanspruch des freien Elektronenpaares führt zu einer starken Verzerrung der Struktur. Aus diesem Grund beträgt der gemittelte äquatoriale C-I-F-Winkel 95.89 ° anstatt idealerweise 120 °. In Folge dessen werden die axialen Fluoratome um ca. 17 ° bzw. 20° aus der linearen Anordnung gedrückt. Dabei erfolgt die Verdrängung in eher in Richtung des äquatorialen Fluoratoms als in Richtung des Phenylrings. Die gemittelte I-C-Bindung mit einer Länge von 2.083 Å entspricht einer Einfachbindung. Auffallend ist die deutlich kürzere gemittelte äquatoriale I-F-Bindung (1.837 Å) im Gegensatz zu den axialen I-F-Bindungen (1.897 Å). Dies ist mit dem Hypervalenzmodell nach Musher vereinbar.

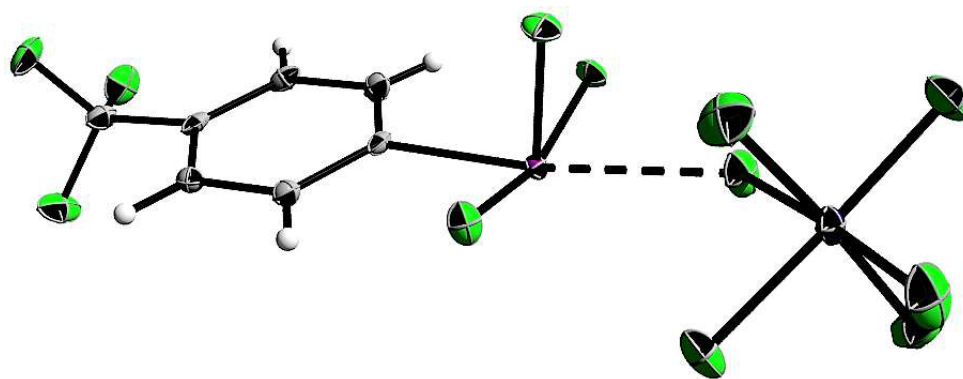


Abbildung 61: Kristallstruktur von $[p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_3][\text{AsF}_6]$

Jedes Iodatombildet drei nichtäquivalente Kontakte zu drei unterschiedlichen AsF_6^- -Anionen aus. Dadurch entsteht um das Iodatomb (I1) eine verzerrte pentagonal-bipyramidale Geometrie (in Abbildung 62 rechts in lila dargestellt) und die Geometrie um das Iodatomb (I2) kann als stark verzerrtes einfach überkapptes trigonales Prisma (in Abbildung 62 links in blau dargestellt) angesehen werden. Zur besseren Übersicht zeigt die Abbildung nicht die kompletten Phenylringe, sondern nur das an Iod bindende Kohlenstoffatom. Die I-F-Abstände betragen zwischen 2.523 \AA und 2.986 \AA . Die deutlich kürzeren Kontakte, welche bis zu 26 % kürzer sind als die Summe der van der Waals Radien (3.45 \AA), lässt auf signifikante elektrostatische Wechselwirkungen deuten. Weitere Beispiele für Verbindungen mit ebenfalls kurzen I-F-Kontakten sind IF_2SbF_6 , $[\text{PhIF}_3][\text{SbF}_6]$ und das Folgende $[p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_3][\text{SbF}_6]$. Das Anion bildet ein sehr leicht verzerrtes Oktaeder. Die gemittelte Bindungslänge zwischen Arsen und den an den I-F-Kontakten beteiligten Fluoratomen ist minimal elongiert (1.740 \AA vs. 1.706 \AA).

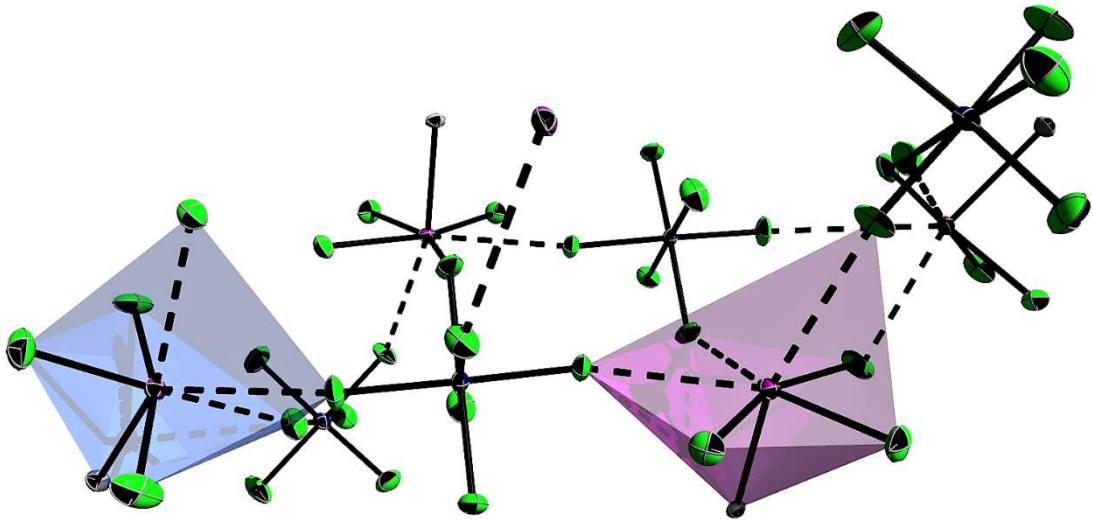


Abbildung 62: intermolekulare Wechselwirkungen im $[p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_3][\text{AsF}_6]$

2.3.9. Kristallstruktur von $[p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_3][\text{SbF}_6]$

Das Hexafluoroantimonatsalz kristallisiert ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ und ist isostrukturell zur zuvor beschriebenen Struktur. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei kristallographisch unterscheidbaren Molekülen und die Einheitszelle beinhaltet acht Formeleinheiten. Die gemittelte äquatoriale I-F-Bindungslänge ist mit 1.812 \AA deutlich kürzer als die gemittelte Bindungslänge zwischen Iod und den axialen Fluoratomen mit 1.904 \AA . Dieser Unterschied ist wesentlich größer als im Hexafluoroarsenatsalz. Die gemittelte Iod-Kohlenstoff-Bindungslänge beträgt 2.098 \AA und liegt ebenfalls im Bereich einer typischen Einfachbindung.

Wie im obigen Fall bestehen wieder nicht äquivalente I-F-Kontakte zwischen einem Iod und drei Fluoratomen drei verschiedener SbF_6^- -Anionen. Die Abstände liegen im Bereich von 2.510 \AA und 2.924 \AA , so dass auch hier elektrostatische Wechselwirkungen vorliegen. Das Hexafluoroantimonatanion bildet ein leicht verzerrtes Oktaeder. Auch hier sind die Bindungen zwischen Antimon und Fluor länger, wenn das Fluoratom an den intermolekularen Wechselwirkungen zu einem Iodatome beteiligt ist.

2.3.10. Umsetzung von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ mit Fluoriddonatoren

Um eine hohe F-Basizität und somit gute Donoreigenschaften zu besitzen, muss das Kation möglichst groß sein. Die Arbeitsgruppe von Christe konnte zeigen, dass wasserfreies Tetramethylammoniumfluorid (TMAF) viel reaktiver als Cäsiumfluorid ist^[83]. Mit Hilfe von TMAF konnten verschiedene Anionen wie XeF_5^- ^[84], IOF_6^- ^[85], TeF_7^- , MeOTeF_6^- , $\text{Me}_2\text{OTeF}_5^-$ ^[86] und PF_4^- ^[87] erstmals synthetisiert werden. Als noch reaktiver gelten Phosphazeneniumfluoride^[88] wie Hexaphenyldiphosphazeneniumfluorid ([PNP]F). Es soll gezeigt werden ob es möglich ist das $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_5^-$ -Anion herzustellen und zu charakterisieren und ob dessen Struktur überkappt oktaedrisch wie im Falle des IF_6^- -Anion^[89] oder pentagonal-pyramidal wie das PhIF_5^- -Anion^[90]-ist.

Die Umsetzung von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ mit einem geringen Überschuss an TMAF oder [PNP]F bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in Propionitril liefert farblose, hydrolyseempfindliche Feststoffe. Das ^{19}F -NMR in Acetonitril zeigt in beiden Fällen ein breites Singulett bei ca. 10 ppm. Dies bedeutet, dass die Fluoratome am Iod magnetisch äquivalent sind und lässt so auf einen pentagonal-pyramidalen Strukturtyp schließen.

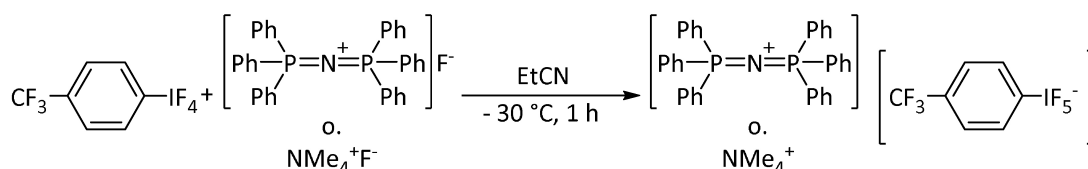


Abbildung 63: Umsetzung von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ mit Fluoriddonatoren

Zur Einkristallzucht wird das komplette Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen und anschließend Propionitril hinzu kondensiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle entsprechen allerdings nicht den gewünschten Verbindungen, sondern $[\text{NMe}_4][p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2\text{-}\mu^2\text{F-p-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2]$ und $[\text{PNP}][\text{HF}_2]$. In beiden Fällen ist das Produkt hydrolysiert. Mehrmalige Wiederholungen endeten mit dem gleichen Ergebnis.

2.3.11. Kristallstruktur von $[\text{NMe}_4][p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2-\mu^2\text{F}-p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 121/m$ und enthält vier Formeleinheiten in der Einheitszelle. Das Anion setzt sich aus zwei $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ -Einheiten, die über ein Fluoratom miteinander μ^2 -verbrückt sind. Die I-F-Bindungen sind 1.972 Å und 1.977 Å lang und entsprechen der gemittelten Bindungslänge von 1.977 Å des $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$. Die Bindung zwischen Iod und Sauerstoff ist mit 1.796 Å ebenfalls im Bereich der Bindungslänge, der bereits beschriebenen Struktur. Die I-O-Doppelbindung verhält sich auch in diesen Fall ähnlich wie freie Elektronenpaare und übt einen gerichteten abstoßenden Effekt aus. Die apicalen F-Atome sind um ca. 5 ° in Richtung des Phenylrings gedrückt. Die F-I-O-Winkel betragen 89.42 ° und 90.36 °. Damit sind sie größer als die F-I-C-Winkel mit 84.14 ° und 86.76 °. Die Abweichung des äquatorialen O-I-C-Winkel weicht mit 95.34 ° ungefähr 25 ° vom idealen 120 ° Winkel ab und ist stärker gebeugt als im Falle des reinen $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$. Die I-F-Bindung zum verbrückenden Fluoratom beträgt 2.319 Å. Sie ist damit etwas länger als die Summe der kovalenten Radien (2.1 Å), aber trotzdem ist die Wechselwirkung recht groß, so dass von kovalenten Anteilen ausgegangen werden kann. Abbildung 64 zeigt nur die über ein Fluoratom verbrückten Arylioddifluoridoxideinheiten, zur besseren Übersicht wird das Tetramethylammoniumkation und das im Kristall enthaltene Lösungsmittelmolekül nicht dargestellt.

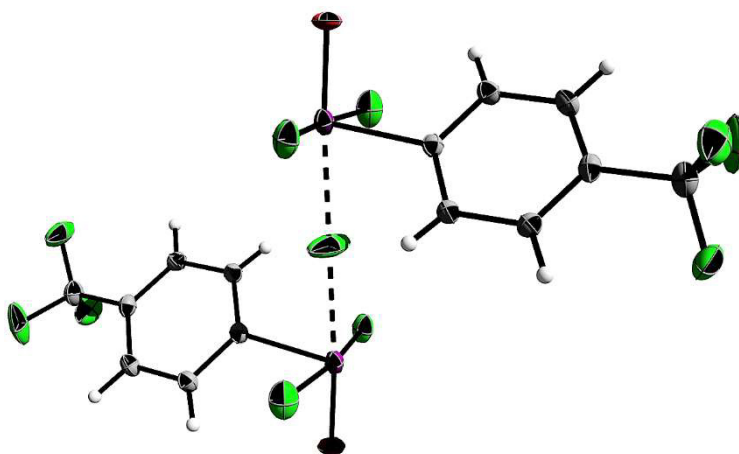


Abbildung 64: Kristallstruktur von $[\text{NMe}_4][p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2-\mu^2\text{F}-p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

2.3.12. Pentaarylperiodane

Aufgrund der Eigenschaften, vor allem der thermischen Instabilität des bereits beschriebenen Tris(*para*-trifluoromethylphenyl)iod scheint die Stabilisierung der Oxidationsstufe +V am Iod durch fünf Phenylringe äußerst unwahrscheinlich. Das entsprechende Pentaarylperiodan sollte eine sehr instabile Verbindung mit einer vermutlich quadratisch pyramidalen Geometrie sein.

Mittels DFT-Rechnungen (B3LYP 6-311+G**) unter Berücksichtigung eines Electron Core Potentials für Iod für die ersten drei Unterschalen (28 e⁻) konnte gezeigt werden, dass der Zerfall des Pentaphenyliods zu Triphenyliod und Biphenyl stark exotherm (ca. 90 kcal/mol bzw. 376.5 kJ/mol) ist^[72].

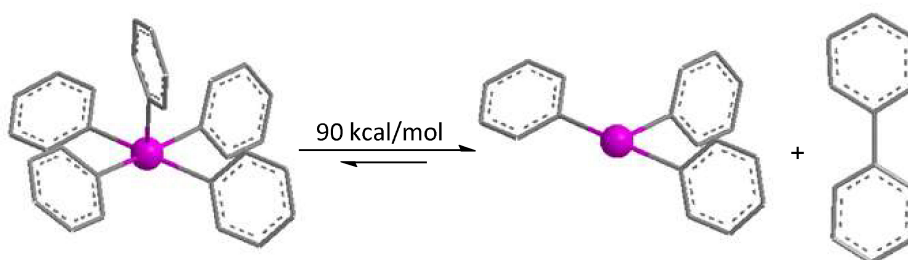


Abbildung 65: DFT-Rechnung über den Zerfall des Pentaphenyliods

Auch wenn die Vorbedingungen hoffnungslos erscheinen mögen, wurde dennoch versucht, diese hochinteressante Verbindung zu synthetisieren und damit die Reihe der homoleptischen Arylhauptgruppenverbindungen der fünften Periode zu vervollständigen.

2.3.13. Versuche zur Darstellung von Pentakis(trifluoromethylphenyl)iod

Da die in Kapitel 2.3.2. beschriebene Route über das Ar₃IO, welches mit Hilfe von Schwefeltetrafluorid zum entsprechenden Triarylioddifluorid (Ar₃IF₂) oxidativ fluoriert und anschließend mittels Fluor-Aryl-Ligandenaustausch das Pentaaryliod erhalten werden sollte, bereits an der Synthese des Ar₃IO scheitert, wurde versucht (*p*-CF₃C₆H₄)₃I oxidativ mit Hilfe von Xenondifluorid zu fluorieren. Das Tris(*para*-trifluoromethylphenyl)iod zersetzt sich bereits in Lösung bei einer Temperatur oberhalb von -40 °C und bei tieferen Temperaturen im Bereich von

-80 °C und -60 °C findet keine Reaktion mit Xenondifluorid statt. Grund dafür ist die kinetische Hemmung des Xenondifluorids, dadurch setzt die Zersetzung des Triaryliods zuerst ein, so dass das XeF₂ das entsprechende Iodbenzol zum Arylioddifluorid oxidativ fluoriert. In Gegenwart katalytischer Mengen an Tetraethylammoniumchlorid wird die Fluorierung bei tiefen Temperaturen ermöglicht.

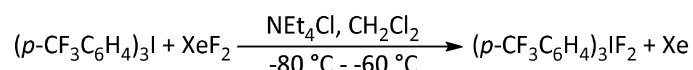


Abbildung 66: Synthese von (p-CF₃C₆H₄)₃IF₂

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt mehrere Peaks im Bereich von ca. -63 ppm, diese können den CF₃-Gruppen am Phenylring zu geordnet werden. Des Weiteren können zwei Singulets im Verhältnis 1:2.5 bei +46.25 ppm und +70.54 ppm beobachtet werden. Diese Peaks könnten möglicherweise dem *cis*- bzw. *trans*-Isomer des Ar₃IF₂ zu geordnet werden.

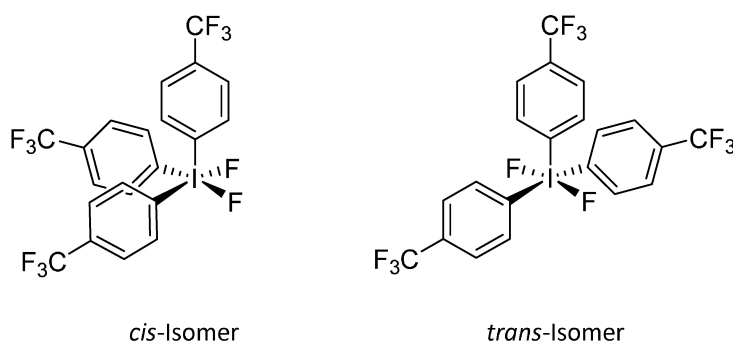


Abbildung 67: *cis*- und *trans*-Isomere des (p-CF₃C₆H₄)₃IF₂

Da es nicht möglich, ist diese beiden Isomere mittels fraktionierter Kristallisation voneinander zu trennen und die Verbindungen in reiner Form darzustellen, wurden alle folgenden Versuche mit dem sehr gut zugänglichen p-CF₃C₆H₄IF₄ durchgeführt.

Die Einführung der *para*-Trifluoromethylphenylgruppen mit Hilfe von p-CF₃C₆H₄SiF₃ sowie (p-CF₃C₆H₄)₃B bei tiefen Temperaturen ist wahrscheinlich infolge der nicht ausreichenden Nukleophilie, nicht möglich.

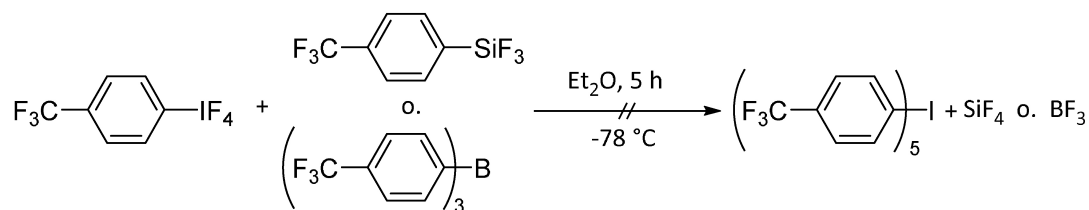


Abbildung 68: Reaktion von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ mit $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiF}_3$ oder $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{B}$

Der Einsatz von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{BF}_2$ in der Kälte ist ebenfalls erfolglos, bei Raumtemperatur bildet sich jedoch das Bis(trifluoromethylphenyl)ioddifluorid-tetrafluoroborat als farbloser hydrolyseempfindlicher Feststoff. Für die Röntgenbeugungsstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch Lösen der Substanz in Dichlormethan bei Raumtemperatur und anschließender langsamer Kühlung auf -80 °C erhalten werden. Ein Überschuss des Arylbordifluorids führt nicht zu höher phenylierten Spezies.

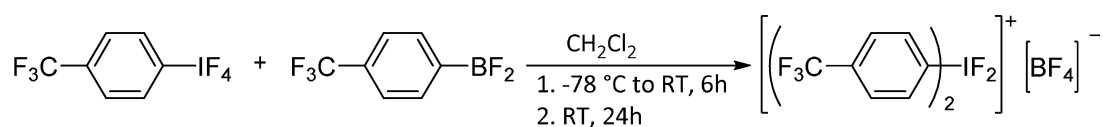


Abbildung 66: Synthese von $[(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$

Erst durch Einsatz von $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Zn}$ und $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$ als Phenylierungsmittel kann eine Reaktion bei tiefen Temperaturen beobachtet werden. In beiden Fällen ist im ^{19}F -NMR-Spektrum (Messung der Reaktionslösung bei -60 °C) kein Peak für die IF_4 -Gruppe des Edukts zu beobachten, das heißt, dass alle Fluoratome durch Phenylliganden substituiert wurden.

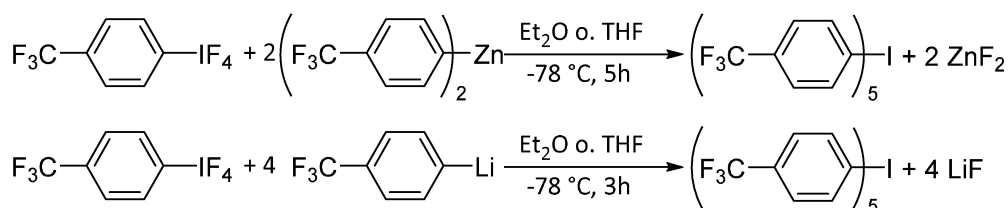


Abbildung 69: Umsetzung von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ mit $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Zn}$ und $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$

Im Bereich um ca. -63 ppm sind mehrere sich überlagernde Singulets und im ^1H -NMR-Spektrum mehrere sich überlagernde Dubletts zu erkennen. Aufgrund dessen lässt sich keine stichhaltige Aussage über den Reaktionsverlauf und etwaige Zerfallsreaktionen treffen. Während der Reaktionen fallen bei -80 °C

farblose Niederschläge aus. In der Trockne zersetzen sich diese explosionsartig. Versuche, andere Lösungsmittel auf die noch feuchten Feststoffe zu kondensieren, endeten ebenfalls mit einer spontanen Zersetzung. Aufgrund der Instabilität der Feststoffe konnten weder Kristallisationsversuche noch Ramanaufnahmen erfolgreich unternommen werden. Wird nach beendeter Reaktion die Reaktionslösung vorsichtig auf -50 °C erwärmt, erfolgt eine kontrollierte Zersetzung zum entsprechenden Triphenyliod und Biphenyl.

2.3.14. Kristallstruktur von $[(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$

Die Titelverbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ und die Einheitszelle enthält acht Formeleinheiten. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Kation und einem Anion. Das Kation besitzt eine pseudo-trigonal bipyramidale Struktur. Die Phenylringe und das freie Elektronenpaar besetzen die äquatorialen und die Fluoratome die axialen Positionen. Der C-I-C-Bindungswinkel ist mit 94.54 ° deutlich stärker gestaucht als in der analogen perfluorierten Verbindung^[91] (102.71 °). Im Gegensatz dazu ist der F-I-F-Winkel mit 171.83 ° um rund 10 ° aufgeweitet (166.54 °). Die C-I-Bindungslängen betragen 2.120 Å und 2.127 Å und sind etwas länger als in der perfluorierten Verbindung^[91] (2.047 Å und 2.081 Å). Eine der Bindungslängen ist mit 1.953 Å deutlich länger als die andere mit 1.917 Å , liegen aber im Bereich einer I-F-Einfachbindung.

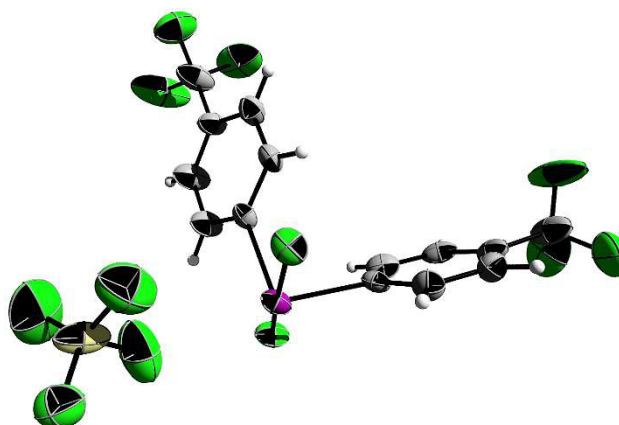


Abbildung 70: Kristallstruktur von $[(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$

Das Iodatom steht in Kontakt mit zwei Fluoratomen eines benachbarten Tetrafluoroboratanions (2.945 Å und 2.972 Å) sowie mit einem Fluoratom eines weiteren Anions (2.830 Å). Dabei ist der kürzere Iod-Fluor-Kontakt *trans* zur kürzeren der beiden C-I-Bindungen. Durch die drei intermolekularen Kontakte ergibt sich eine verzerrt pentagonal bipyramidale Geometrie um das Zentrale Iodatom. Zur besseren Übersicht sind die Arylliganden in Abbildung 71 als Stäbchen dargestellt.

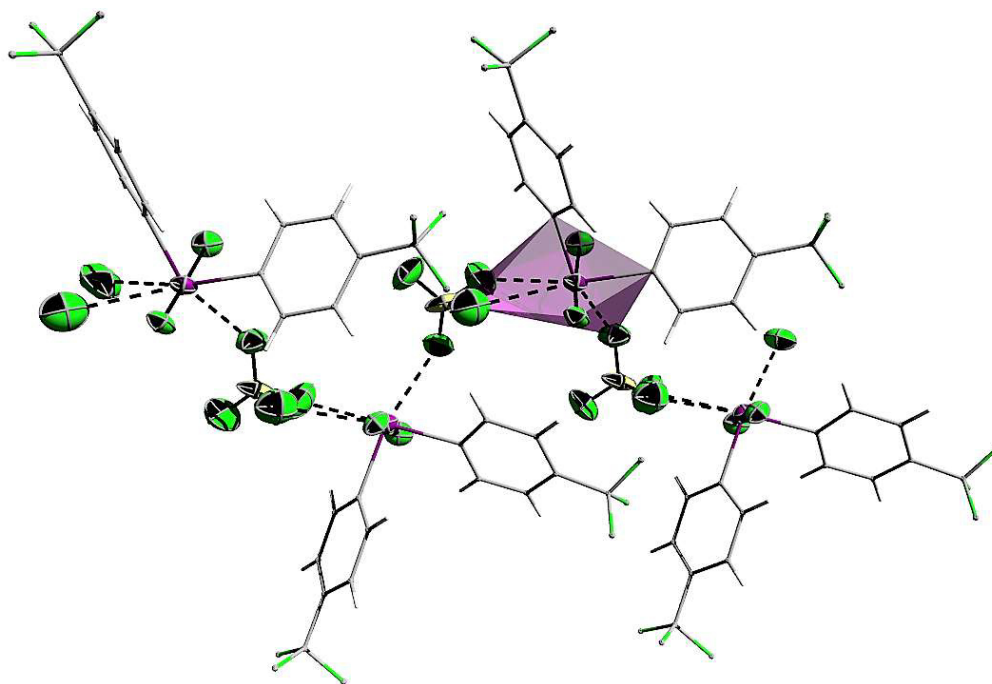


Abbildung 71: intermolekulare Wechselwirkungen im $[(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]^-$

III. Experimenteller Teil

Alle luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in einer Glovebox der Firma Braun, TYP MB 150 B/G (bei einem H₂O- bzw. O₂-Gehalt von < 1 ppm) gelagert und umgefüllt. Alle Reaktionen wurden mittels Schlenktechnik in Glasgeräten bzw. in evakuierten PFA-Rohren (Polytetrafluoroethen-Perfluoroalkoxyvinyl-Copolymer) durchgeführt. Die verwendeten organischen Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet. Wasserfreier Fluorwasserstoff wurde mit elementarem Fluor oder über K₂NiF₆ getrocknet und SO₂ über P₄O₁₀. Versuche mit HF, SO₂, Cl₂, SF₄ und AsF₅ sind mit großer Vorsicht durchzuführen, aufgrund der niedrigen Siedepunkte, der Giftigkeit sowie der Korrosivität der Verbindungen. Sämtliche Iodbenzole, Brombenzole, Trifluoroessigsäureanhydrid und Natriumhypochloritlösung (13%-ig) wurden von ABCR und *n*-Buthyllithium in Hexan (2.5 M) von Sigma Aldrich bezogen. Die Synthese der Verbindungen *p*-CF₃C₆H₄Si(OEt)₃^[92], *p*-CF₃C₆H₄SiCl₃^[93], *p*-CF₃C₆H₄SiF₃^[94], (*p*-CF₃C₆H₄)₃B^[95], *p*-CF₃C₆H₄BF₂^[96], (*p*-CF₃C₆H₄)₂Zn^[97] erfolgte anhand der in der Fachliteratur beschriebenen Versuchsvorschriften. Chemikalien wie Chlor, Brom, Iodmonobromid, Natrium-, Kalium- und Cäsiumbromid sowie O₂SbF₆, rauchende Salpetersäure, Eisessig, eine gesättigte Natriumhydrogencarbonat-lösung, 40%-ige Flusssäure und Schwefeltetrafluorid waren im Institut vorrätig. Arsenpentafluorid wurde durch Verbrennen von Arsen im Fluorstrom (100%) in einem Kupferrohr hergestellt und in eine mit flüssigem Sauerstoff gekühlten Glaskühlfalle (-183 °C) kondensiert und anschließend in einen Stahlzylinder umkondensiert^[98]. Xenondifluorid wurde durch Bestrahlen von Xenon und Fluor synthetisiert. Antimonpentafluorid wurde durch mehrfache Destillation gereinigt und Iodmonobromid wurde frisch sublimiert.

Die auf einem Jeol JNM-Lambda 400 MHz-Multikernspektrometer gemessenen NMR-Spektren wurden mit Hilfe des Computerprogramms MestRe Nova^[99] ausgewertet. Die chemische Verschiebung δ ist in ppm relativ zu den jeweiligen Referenzsubstanzen angegeben (¹H und ¹³C: Si(CH₃)₄; ¹⁹F: CFCl₃).

Raman-Spektren wurden mit einem Raman-Spektrometer vom Typ Bruker Vertex 70, ausgestattet mit einem RAM II Modul und einen mit flüssigen Stickstoff gekühlten Ge Detektor (1064 nm, 50 mW, Auflösung 4 cm^{-1}), aufgenommen und mit dem Programm OPUS^[100] ausgewertet.

Einkristalle wurden im Allgemeinen durch langsames Abkühlen von Lösungen auf -80 °C gezüchtet und von der kalten Lösung abdekantiert. Die Kristallisationsröhrchen wurden vorsichtig aufgeschnitten und die Kristalle schnell in einen kalten Stickstoffstrom gebracht^[101].

Die Messung der Kristallstrukturen erfolgten entweder auf einem Bruker-SMART-CCD-1000-TM-Diffraktometer oder einem Bruker P4 (Mo K_{α} -Strahlung). Die Strukturen wurden mit Software von Bruker^[102] bzw. SHELXL^[103] ausgewertet. Alle Strukturen wurden mit Hilfe des Programms DIAMOND^[104] visualisiert. Die Schwingungsellipsoide der Nicht-Wasserstoffatome entsprechen einer 50%-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die im kristallographischen Anhang aufgeführten Kristalldaten wurden mit Hilfe dem Programm publCIF^[105] erstellt.

3.1. Oxidative Halogenierung

3.1.1. Fluorierung von 4-Iodobenzotrifluorid

In ein PFA-Rohr (8 mm Durchmesser) wird 4-Iodobenzotrifluorid (136 mg, 0.5 mmol) vorgelegt und ca. 1 mL absolutiertes Dichlormethan hinzu kondensiert. Nach Zugabe von Xenondifluorid (93 mg, 0.55 mmol) bei -196 °C wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach beendeter Reaktion ist keine Gasentwicklung mehr sichtbar. Das Lösungsmittel, das bei der Reaktion entstandene Xenon sowie weitere flüchtige Nebenprodukte werden im Hochvakuum bei Raumtemperatur entfernt. Das Produkt liegt als farbloser Feststoff vor. Ausbeute 143 mg (0.46 mmol, 92 %).

Für die Röntgenbeugungsstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch Lösen der Substanz bei Raumtemperatur in Dichlormethan und anschließendes langsames Kühlen auf -80 °C erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) 8.05 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2H), 7.85 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2H). $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) -62.88 (s, 3F), -176.97 (s, 2F). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) 130.02, 129.91 (t, $^3J_{\text{CF}} = 5.3$ Hz) , 128.30 (q, $^3J_{\text{CF}} = 3.8$ Hz), 124.54, 121.82, 119.11.

3.1.2. Fluorierung von 4-Fluoroiodbenzol

Die Synthese erfolgt analog zur Vorschrift des *para*-Trifluoromethylphenyliodidfluorid. Ausbeute 125 mg (0.485 mmol, 94 %).

Für die Röntgenbeugungsstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch Lösen der Substanz bei Raumtemperatur in Dichlormethan und anschließendes langsames Kühlen auf -80 °C erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) 7.94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, 2H), 7.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, 2H). $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3) δ (in ppm) - 175.29 (s, 2F), -107.82 (s, 1F).

3.1.3. Fluorierung von 4-Iodphenylschwefelpentafluorid

Die Synthese erfolgt analog zur Vorschrift des *para*-Trifluoromethylphenyliodidfluorid. Ausbeute 158 mg (0.43 mmol, 85 %).

Für die Röntgenbeugungsstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch Lösen der Substanz bei Raumtemperatur in Dichlormethan und anschließendes langsames Kühlen auf -80 °C erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (in ppm) 7.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H), 7.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 2H). $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_2Cl_2): δ (in ppm) 83.40 (quint, $^2J_{\text{FF}} = 150.3$ Hz, 1F), 62.55 (d, $^2J_{\text{FF}} = 150.1$ Hz, 4F), -171.75 (s, 2F).

3.1.4. Fluorierung von 1-Iodo-3,5-trifluoromethylbenzol

Die Synthese erfolgt analog zur Vorschrift des *para*-Trifluoromethylphenyliodidfluorid. Zusätzlich werden geringe Mengen (ca. 0.1 ml) wasserfreie HF hinzu kondensiert. Ausbeute 85 mg (0.23 mmol, 45 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (in ppm) 8.54 (s, 1H), 8.13 (s, 2H). $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_2Cl_2): δ (in ppm) -173.43 (s, 2F), - 62.94 (s, 6F).

3.1.5. Chlorierung von 4-Iodobenzotrifluorid

In eine Lösung von 4-Iodobenzotrifluorid (5.0 g, 18.4 mmol) in 100 mL wasserfreien Dichlormethan in einem 250 mL Schlenkkolben wird bis zur Sättigung Chlorgas bei 0 °C eingeleitet. Nach kurzer Zeit bildet sich ein blassgelber Niederschlag. Anschließend wird das überschüssige Chlor im Hochvakuum entfernt und der Niederschlag wird in wenig kaltem Chloroform aufgenommen. Das Rohprodukt wird mit Hilfe einer Umkehrfritte (Gr.3) abfiltriert und anschließend mit wenig kaltem Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wird im Kühlschrank bei -30 °C gelagert. Ausbeute 5.4 g (15.6 mmol, 85%).

Für die Röntgenbeugungsstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch Lösen der Substanz bei Raumtemperatur in Dichlormethan und anschließendes langsames Kühlen auf -80 °C erhalten werden.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (in ppm) 8.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H), 7.73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 2H). $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CD_2Cl_2): δ (in ppm) -63.40 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

(101 MHz, CD₂Cl₂): δ (in ppm) 138.66 (s), 134.94 (s), 128.45 (q, $^3J_{CF} = 3.8$ Hz), 124.95 (s), 122.24 (s).

3.1.6. Chlorierung von 4-Fluoroiodbenzol

Die Synthese erfolgt analog zur Vorschrift des *para*-Trifluoromethylphenyliodidichlorid. Ausbeute 5.5 g (19 mmol, 82 %).

Für die Röntgenbeugungsstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch Lösen der Substanz bei Raumtemperatur in Dichlormethan und anschließendes langsames Kühlen auf -80 °C erhalten werden.

¹H-NMR (401 MHz, CDCl₃): δ (in ppm) 8.15 (dd, $^3J_{HH} = 9.3$, $^4J_{HF} = 4.7$ Hz, 2H), 7.15 (dd, $^3J_{HH} = 9.3$, $^3J_{HF} = 7.9$ Hz, 2H). ¹⁹F-NMR (377 MHz, CDCl₃): δ (in ppm) -104.52 (s, 1F). ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (in ppm) 165.77, 136.60 (d, $^3J_{CF} = 9.1$ Hz), 118.40 (d, $^2J_{CF} = 3.4$ Hz), 110.12.

3.1.7. Chlorierung von 4-Iodphenylschwefelpentafluorid

Die Synthese erfolgt analog zur Vorschrift des *para*-Trifluoromethylphenyliodidichlorid. Ausbeute 4.6 g (11.5 mmol, 76 %).

Für die Röntgenbeugungsstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch Lösen der Substanz bei Raumtemperatur in Ethylacetat und anschließendes langsames Kühlen auf -80 °C erhalten werden.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (in ppm) 8.32 (d, $^3J_{HH} = 9.1$ Hz, 2H), 7.85 (d, $^3J_{HH} = 9.2$ Hz, 2H). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): δ (in ppm) 81.18 (quint, $^2J_{FF} = 150.9$, 1F), 62.88 (d, $^2J_{FF} = 150.9$ Hz, 4F).

3.1.8. Chlorierung von 1-Iodo-3,5-trifluoromethylbenzol

Die Synthese erfolgt analog zur Vorschrift des *para*-Trifluoromethylphenyliodidchlorid, jedoch sollte die Temperatur während der gesamten Synthese und Aufarbeitung -10 °C betragen. Ausbeute 4.0 g (9.9 mmol, 67 %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) 8.66 (s, 2H), 8.08 (s, 1H). ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) -62.76 (s, 6F). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) 134.91, 134.56, 134.21, 133.91, 126.18 (p, $^3J_{\text{CF}} = 3.4$ Hz), 123.23, 120.46, 117.73.

3.1.9. Synthese von Diiodhexafluoroantimonat

In ein PFA-Rohr (8 mm Durchmesser) wird elementares Iod (126.9 mg, 0.5 mmol) vorgelegt und ca. 1 mL wasserfreier Fluorwasserstoff einkondensiert. Nun wird auf -196 °C gekühlt und Dioxygenylhexafluoroantimonat (94.4 mg, 0.5 mmol) hinzugegeben. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur entfärbt sich die violette Lösung unter starker Gasentwicklung und schlägt dann in ein intensives blau um. Alle flüchtigen Nebenprodukte und das Lösungsmittel werden im Hochvakuum entfernt. Das Produkt kann als blauer Feststoff isoliert werden. Ausbeute 199.2 mg (0.48 mmol, 97 %).

Für die Röntgenbeugungsstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch langsames Abkühlen der Reaktionslösung von Raumtemperatur auf -80 °C erhalten werden.

3.1.10. Synthese von Dibromhexafluoroantimonat

Die Synthese erfolgt analog zur Vorschrift des Diiodhexafluoroantimonat. Das Produkt kann als brauner Feststoff isoliert werden. Ausbeute 145,7 mg (0.47 mmol, 92 %).

3.1.11. Synthese von Dibromiodhexafluoroantimonat

- a) In ein PFA-Rohr (8 mm Durchmesser) wird Diiodhexafluoroantimonat (244.8 mg, 0.5 mmol) vorgelegt und anschließend erst 1 mL wasserfreier Fluorwasserstoff und dann Brom (80 mg, 0.5 mmol) bei -196 °C hinzukondensiert. Durch langsames Erwärmen auf Raumtemperatur färbt sich die Lösung dunkelbraun. Nach 30 Minuten werden alle flüchtigen Nebenprodukte und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Dibromiodhexafluoroantimonat kann als brauner Feststoff erhalten werden. Ausbeute 219.4 (0.42 mmol, 84 %).
- b) In ein PFA-Rohr (8 mm Durchmesser) wird Dibromhexafluoroantimonat (197.7 mg, 0.5 mmol) und Iodmonobromid (103.4 mg, 0.5 mmol) vorgelegt. Nun wird 1 mL wasserfreier Fluorwasserstoff hinzukondensiert. Anschließend wird das Reaktionsgemisch langsam von -80 °C auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wird für 30 Minuten gerührt und folgend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Das Produkt kann als brauner Feststoff isoliert werden. Ausbeute 198.5 mg (0.38 mmol, 76 %).

In beiden Fällen können für die Röntgenbeugungsstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch langsames Abkühlen der Reaktionslösung von Raumtemperatur auf -80 °C erhalten werden.

3.1.12. Reaktion von Dibromiodhexafluoroantimonat mit Alkalibromiden

Dibromiodhexafluoroantimonat (261.2 mg, 0.5 mmol) und ein Äquivalent Natrium-, Kalium- oder Cäsiumbromid werden in ein PFA-Rohr (8 mm Durchmesser) vorgelegt. Nun werden ca. 2 mL Schwefeldioxid hinzukondensiert und das abgeschmolzene PFA-Rohr wird bei -80 °C gelagert. Nach zwei Tagen enthält das Rohr verschiedene Einkristalle, die mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse als Iod, Brom, Iodmonobromid und das entsprechende Alkalihexafluoroantimonat identifiziert werden können.

3.1.13. Reaktion von Dibromiodhexafluoroantimonat mit [PNP]Br

In ein PFA-Rohr (8 mm Durchmesser) werden Dibromiodhexafluoroantimonat (130.6 mg, 0.125 mmol) und [PNP]Br (154.6 mg, 0.125 mmol) vorgelegt. Nach Zugabe von 2 mL absolutiertes Propionitril wird die Reaktion bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach zwei Tagen enthält das PFA-Rohr verschiedene Einkristalle, die als Iod, Brom, Iodmonobromid sowie [PNP]Br identifiziert werden können.

3.1.14. Versuche zur Bromierung von 4-Iodobenzotrifluorid

- a) In ein PFA-Rohr (8 mm Durchmesser) wird 4-Iodobenzotrifluorid (136 mg, 0.5 mmol) vorgelegt und ca. 1 mL absolutiertes Dichlormethan hinzu kondensiert. Nach Zugabe von Xenondifluorid (93 mg, 0.55 mmol) bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach beendeter Reaktion ist keine Gasentwicklung mehr sichtbar. Das Lösungsmittel, das bei der Reaktion entstandene Xenon sowie weitere flüchtige Nebenprodukte werden im Hochvakuum bei Raumtemperatur entfernt. Nun wird erneut ca. 1 mL absolutiertes Dichlormethan hinzu kondensiert und die Lösung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Trimethylbromosilan (1 mmol, 153 mg) versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich orange-rot und es bildet sich ein gelber Niederschlag. Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt zur Auflösung des Niederschlags unter Gasentwicklung. Langsames Abkühlen liefert farblose Kristalle, welche mit Hilfe der Röntgenbeugung am Einkristall untersucht wurden (siehe Anhang).

- b) In ein PFA-Rohr (8 mm Durchmesser) wird 4-Iodobenzotrifluorid (136 mg, 0.5 mmol) vorgelegt und ca. 1 mL absolutiertes Propionitril hinzu kondensiert. Anschließend wird die Lösung auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und Brom (160 mg, 1 mmol) hinzu kondensiert. Die Reaktionslösung wird für 3 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe gerührt. Dabei entsteht ein gelber Niederschlag.

Versuche zur Kristallisation scheiterten, da sich der gelbe Niederschlag beim langsamen Erwärmen bei einer Temperatur von $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter extremer Gasentwicklung zersetzt hat.

3.2. Trifluoroacetylierung von Iodbenzolderivaten

3.2.1. Synthese von *para*-Trifluoromethylphenyliodbis(trifluoroacetat)

4-Iodobenzotrifluorid (5.44 g, 20 mmol) werden in einen 50 mL Einhalskolben vorgelegt und anschließend bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 10 mL Trifluoroessigsäureanhydrid versetzt. Nach Zugabe von 1.8 mL rauchender Salpetersäure wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und dann für weitere 2 h gerührt. Der während der Reaktion ausfallende farblose Feststoff wird im Hochvakuum bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Ausbeute 9.00 g (19.0 mmol, 95 %)

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) 8.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$, 2H), 7.86 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$, 2H). ^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) -63.36 (s, 3F), -73.33 (s, 6F). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) 161.38 (q, $^2J_{\text{CF}} = 41.7\text{ Hz}$), 135.62, 129.11 (q, $^3J_{\text{CF}} = 3.7\text{ Hz}$), 125.18, 124.25, 121.53, 117.34, 114.47, 111.60, 108.74.

3.2.2. Synthese von *para*-Fluorophenyliodbis(trifluoroacetat)

Die Synthese erfolgt analog zur Vorschrift des *para*-Trifluoromethylphenyliodbis(trifluoroacetat). Das Produkt kann als sehr voluminöser, farbloser Feststoff isoliert werden. Ausbeute 8.06 g (19.0 mmol, 95 %).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) 8.16 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.3\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HF}} = 4.6\text{ Hz}$, 2H), 7.22 (t, $J = 8.5\text{ Hz}$, 2H). ^{19}F -NMR (377 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) -73.51 (s, 6F), -101.00 (s, 1F). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) 165.48 (d, $^1J_{\text{CF}} = 258.7\text{ Hz}$), 161.10 (q, $^2J_{\text{CF}} = 23.8\text{ Hz}$), 138.40 (d, $^3J_{\text{CF}} = 9.4\text{ Hz}$), 119.97 (d, $^2J_{\text{CF}} = 23.3\text{ Hz}$), 113.00 (q, $^1J_{\text{CF}} = 288.3\text{ Hz}$), 100.18 (s).

3.2.3. Synthese von Bis(trifluoroacetoxy)-4-iodophenylschwefelpentafluorid

Die Synthese erfolgt analog zur Vorschrift des *para*-Trifluoromethylphenyliodbis(trifluoroacetat). Das Produkt kann als farbloser Feststoff isoliert werden.

Ausbeute 9.89 g (18.6 mmol, 93 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) 8.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2H), 7.97 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 2H). $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) 80.41 (quint, $^2J_{\text{FF}} = 151.1$ Hz, 1F), 62.55 (d, $^2J_{\text{FF}} = 150.7$ Hz, 4F), -73.34 (s, 6F). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) 161.45 (q, $^2J_{\text{CF}} = 41.7$ Hz), 135.57, 129.83 (quint, $^3J_{\text{CF}} = 4.9$ Hz), 124.20, 117.36, 114.49, 111.63, 108.76.

3.2.4. Synthese von 3,5-Trifluoromethylphenyliodbis(trifluoroacetat)

Die Synthese erfolgt analog zur Vorschrift des *para*-Trifluoromethylphenyliodbis(trifluoroacetat). Das Produkt ist ein farbloser Feststoff. Ausbeute 9.97 g (18.4 mmol, 92 %).

$^1\text{H-NMR}$ (401 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) 8.62 (s, 2H), 7.26 (s, 1H). $^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) -63.15 (s, 6F), -73.45 (s, 6F). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) 161.79, 161.37, 135.47, 135.12, 127.59, 123.21, 121.60, 120.48, 117.35, 114.49, 111.63, 108.77.

3.3. Synthese von Iodosylbenzolderivaten

3.3.1. Synthese von *para*-Trifluoromethyliodosylbenzol

p- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ICl}_2$ (5.0 g, 14.6 mmol) werden in 50 mL Natriumhypochlorit-Lösung suspendiert und anschließend mit 0.5 mL Eisessig versetzt. Nun wird die Suspension für 2 h bei 75 °C erwärmt, dabei entfärbt sich der gelbe Feststoff unter Schaumbildung. Das farblose Rohprodukt wird über eine Fritte (Gr.3) abfiltriert und folgend mit zweimal 10 mL kaltem dest. Wasser und zweimal 10 mL kaltem

Dichlormethan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum über Nacht konnten 2.91 g (10.1 mmol, Ausbeute 69 %) eines farblosen Feststoffs erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (401 MHz, DMSO- d_6): δ (in ppm) 7.82 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H), 7.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H). $^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, DMSO- d_6): δ (in ppm) - 61.51.

Raman (Feststoff, RT): $\bar{\nu}$ (in cm^{-1}) 3076 (vw), 1048 (w), 775 (s), 710 (s), 524 (m), 461 (m), 389 (m), 210 (m), 196 (m), 76 (s), 65 (vs).

3.3.2. Synthese von *para*-Fluoriodosylbenzol

Die Synthese erfolgt analog zur Vorschrift des *para*-Trifluoromethyliodosylbenzol. Ausbeute 3.8 g (16.0 mmol, 94 %).

$^1\text{H-NMR}$ (401 MHz, DMSO- d_6): δ (in ppm) 7.68 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$, $^3J_{\text{HF}} = 5.4$ Hz, 2H), 7.00 (t, $J = 8.8$ Hz, 2H). $^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, DMSO- d_6): δ (in ppm) -114.55. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ (in ppm) 162.16 (d, $^1J_{\text{CF}} = 244.8$ Hz), 139.09 (d, $^3J_{\text{CF}} = 7.9$ Hz), 118.08 (d, $^2J_{\text{CF}} = 22.0$ Hz), 88.39 (d, $^4J_{\text{CF}} = 3.2$ Hz).

Raman (Feststoff, RT): $\bar{\nu}$ (in cm^{-1}) 3070 (vw), 1046 (w), 808 (s), 775 (s), 519 (m), 462 (m), 339 (m), 207 (m), 193 (m), 75 (s), 64 (vs).

3.3.3. Synthese von *para*-Pentafluorosulfanyliodosylbenzol

Die Synthese erfolgt analog zur Vorschrift des *para*-Trifluoromethyliodosylbenzol. Ausbeute 1,6 g (4.5 mmol, 36 %).

$^1\text{H-NMR}$ (401 MHz, DMSO- d_6): δ (in ppm) 7.92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 2H), 7.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 2H). $^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, DMSO- d_6): δ (in ppm) 86.39 (quint, $^2J_{\text{FF}} = 151.1$, 1F), 63.87 (d, $^2J_{\text{FF}} = 151.1$ Hz, 4F).

Raman (Feststoff, RT): $\bar{\nu}$ (in cm^{-1}) 3068 (vw), 1052 (w), 767 (s), 523 (m), 461 (m), 388 (m), 228 (m), 167 (m), 79 (s), 66 (vs).

3.3.4. Synthese von 3,5-(Trifluoromethyl)iodosylbenzol

In einem 100 mL Schlenkkolben werden 60 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung vorgelegt. Unter starken Rühren wird 3,5-(CF₃)₂C₆H₃I(OCOCF₃)₂ (5.0 g, 8.8 mmol) hinzugegeben und die Suspension anschließend bei Raumtemperatur für 15 h gerührt. Das farblose Rohprodukt wird über eine Fritte (Gr.3) abfiltriert und folgend mit zweimal 10 mL kaltem dest. Wasser und zweimal 10 mL kaltem Dichlormethan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum über Nacht konnten 2.76 g (7.7 mmol, Ausbeute 88 %) eines farblosen Feststoffs erhalten werden.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ (in ppm) 8.51 (s, 2H), 8.24 (s, 1H). ¹⁹F NMR (377 MHz, DMSO-d₆): δ (in ppm) -61.48.

Sehr starke Fluoreszenz im Ramanspektrum, deshalb keine Werte angegeben.

3.4. Synthese von Tris(*para*-trifluoromethylphenyl)iod

In einen mit Argon gespülten 25 mL Schlenkkolben wird 4-Bromobenzotrifluorid (225 mg, 1 mmol) vorgelegt und mit 10 mL wasserfreien Diethylether versetzt. Bei -80 °C wird unter Rühren eine 2.5 molare *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan (0.44 mL, 1.1 mmol) hinzugetropft. Dabei färbt sich die Reaktionslösung gelb. Die Reaktion wird eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt. In einem zweiten mit Argon gespülten 50 mL Schlenkkolben wird *para*-Trifluoromethylphenylioddichlorid (171.5 mg, 0.5 mmol) in 10 mL absolutierten Diethylether gelöst und bei -80 °C gerührt. Mit Hilfe eines Teflonschlauchs wird das frisch synthetisierte *para*-Trifluoromethylphenyllithium bei -80 °C in die Lösung des *para*-Trifluoromethylphenylioddichlorid getropft. Die Lösung färbt sich intensiv gelb. Nach 2 h werden alle flüchtigen Bestandteile bei -80 °C im Hochvakuum entfernt.

Um Einkristalle der Verbindung zu erhalten, wird der Rückstand mit 2 mL absolutierten Diethylether versetzt und die Lösung wird mit Hilfe eines Spritzenfilters von allen nicht gelösten Bestandteilen getrennt. Wichtig ist, dass die Temperatur mindestens $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ beträgt. Die Lösung wird anschließend langsam von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und es können Einkristalle erhalten werden. Für die Tieftemperatur-NMR-Analyse wird die überstehende Diethyletherlösung bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abdekantiert und letzte Lösemittelreste im Hochvakuum bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ entfernt. Nun wird ca. 1 mL absolutiertes THF- d_8 hinzukondensiert und die Lösung wird in der Kälte in ein auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühltes NMR-Röhrchen mit Hilfe eines Spritzenfilters überführt. Anschließend wird das NMR-Röhrchen im Hochvakuum bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgeschmolzen.

^1H NMR (400 MHz, THF- d_8 , $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ (in ppm) 8.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2\text{ Hz}$, 4H), 7.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9\text{ Hz}$, 2H), 7.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$, 4H), 7.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2\text{ Hz}$, 2H). ^{19}F -NMR (376 MHz, THF- d_8 , $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ (in ppm) -63.16 (s, 6F), -63.44 (s, 3F).

3.5. Synthese von Iodylbenzolderivaten

3.5.1. Synthese von *para*-Trifluoromethyliodylbenzol

- a) In einen 100 mL Einhalskolben wird *para*-Trifluoromethylphenyliodid-dichlorid (3,43 g, 10 mmol) vorgelegt und unter langsamen Rühren mit einer 13%-igen Natriumhypochloritlösung (30 mL) und Eisessig (0.5 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wird nun für 2 h bei $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Neben dem Aufschäumen der Lösung kann die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet werden. Nach Abkühlen der Lösung wird der Feststoff mit Hilfe eines Schnelllauftrichters abfiltriert und zweimal mit 20 mL dest. Wasser gewaschen. Nun wird der Feststoff in 100 mL kalten dest. Wasser aufgenommen und nach kurzen Aufwirbeln mit Hilfe einer Fritte abfiltriert. Abschließend wird der Feststoff mit fünfmal 10 mL Chloroform gewaschen und der Feststoff über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt ist ein farbloses und sehr feines Pulver. Ausbeute 2.51 g (8,3 mmol, 83 %).

b) In einen 100 mL Einhalskolben wird *para*-Trifluoromethyliodosylbenzol (10 g, 34.7 mmol) in 40 mL dest. Wasser suspendiert und auf 75 °C erwärmt. Dabei tritt zuerst eine Gelbfärbung der Lösung auf und anschließend entfärbt sich der fahlgelbe Feststoff. Nun wird für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wird der Feststoff abfiltriert und dann in 40 mL Aceton aufgenommen. Nach kurzem Aufwirbeln wird der Feststoff mit Hilfe einer Fritte abfiltriert und danach fünfmal mit 10 mL kalten Diethylether gewaschen. Das Produkt wird über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 5.69 g (18.7 mmol, 54 %).

$^1\text{H-NMR}$ (401 MHz, DMSO- d_6): δ (in ppm) 8.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 2H), 7.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2H). $^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, DMSO- d_6): δ (in ppm) -61.21 (s, 3F).

Raman (Feststoff, RT): $\bar{\nu}$ (in cm^{-1}) 3070 (w), 1595 (vw), 1048 (w), 776 (w), 746 (m), 706 (vs), 683 (m), 625 (w), 355 (w), 323 (m), 282 (w), 263 (w), 184 (m), 80 (m), 57 (m).

3.5.2. Synthese von *para*-Fluoriodylbenzol

Die Synthese erfolgt analog zur Variante a) der Synthese des *para*-Trifluoromethyliodosylbenzol. Ausbeute 2.29 g (8.6 mmol, 86 %).

$^1\text{H-NMR}$ (401 MHz, DMSO- d_6): δ (in ppm) 7.92 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 5.5$ Hz, 2H), 7.34 (t, $J = 9.0$ Hz, 2H). $^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, DMSO- d_6): δ (in ppm) -109.04 (s, 1F). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ (in ppm) 163.8 (d, $^1J_{\text{CF}} = 248.1$ Hz), 146.45, 129.41 (d, $^3J_{\text{CF}} = 8.9$ Hz), 115.94 (d, $^2J_{\text{CF}} = 22.2$ Hz).

Raman (Feststoff, RT): $\bar{\nu}$ (in cm^{-1}) 3081 (w), 3066 (m), 1594 (w), 1578 (w), 1045 (w), 806 (w), 759 (s), 705 (vs), 624 (w), 576 (w), 321 (m), 253 (m), 225 (s), 186 (w), 154 (w), 107 (s), 86 (s), 64 (s).

3.5.3. Synthese von *para*-Pentafluorosulfanyliodylbenzol

Die Synthese erfolgt analog zur Variante a) der Synthese des *para*-Trifluoromethyliodylbenzol. Ausbeute 2.75 g (7.6 mmol, 76 %).

$^1\text{H-NMR}$ (401 MHz, DMSO-d_6): δ (in ppm) 8.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2H), 8.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2H). $^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, DMSO-d_6): δ (in ppm) 86.15 (quint., $^2J_{\text{FF}} = 150.8$ Hz, 1F), 63.97 (d, $^2J_{\text{FF}} = 150.8$ Hz, 4F).

Raman (Feststoff, RT): $\bar{\nu}$ (in cm^{-1}) 3068 (w), 1572 (w), 1053 (w), 767 (m), 742 (s), 719 (vs), 704 (vs), 389 (w), 326 (w), 300(m), 269 (m), 251 (m), 228 (w), 166 (m), 150 (m), 125 (m), 101 (s), 79 (s).

3.5.4. Synthese von 3,5-Trifluoromethyliodylbenzol

Die Synthese erfolgt analog zur Variante b) der Synthese des *para*-Trifluoromethyliodylbenzol. Ausbeute 4.70 g (0.13 mmol, 45 %).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ (in ppm) 8.47 (s, 2H), 8.13 (s, 1H). $^{19}\text{F NMR}$ (377 MHz, DMSO-d_6): δ (in ppm) -61.86 (s, 6F).

Raman (Feststoff, RT): $\bar{\nu}$ (in cm^{-1}) 1067 (w), 719 (vs), 614 (s), 583 (sh), 471 (m), 395 (m).

Aufgrund von Fluoreszenz ist der Bereich unter 300 cm^{-1} nicht zu analysieren.

3.6. Synthese von *para*-Trifluoromethylphenylioddifluoridoxid

In ein 500 mL FEP-Gefäß wird $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IO}_2$ (5 g, 16.4 mmol) vorgelegt und im Anschluss wird unter Zugabe von Flusssäure (40 %) eine gesättigte Lösung hergestellt. Die Lösung wird im Anschluss für 30 Minuten bei einer Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die Lösung wird nun langsam auf Raumtemperatur und

folgend auf 0 °C abgekühlt. Es bilden sich farblose, nadelförmige Kristalle, die nach Abdekantieren der überstehenden Lösung in einem PFA-Rohr (8 mm Durchmesser) an einer Metallvakuumapparatur bei Raumtemperatur getrocknet werden. Ausbeute 5.25 g (16.1 mmol, 98 %).

$^1\text{H-NMR}$ (401 MHz, THF- d_8): δ (in ppm) 8.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2H), 8.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H). $^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, THF- d_8): δ (in ppm) -27.34 (s, 2F), -63.87 (s, 3F).

Raman (Feststoff, RT): $\bar{\nu}$ (in cm^{-1}) 3089 (w), 1596 (w), 1047 (w), 846 (vs), 776 (s), 746 (m), 706 (vs), 683 (m), 624 (w), 525 (m), 480 (m), 440 (m), 412 (w), 323 (m), 304 (w), 210 (m), 171 (s), 130 (s), 102 (vs), 64 (vs).

3.6.1. Umsetzung von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ mit $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$

In einen 25 mL Schlenkkolben wird $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ (163 mg, 0.5 mmol) in ca. 10 mL Diethylether aufgeschlämmt. In einen zweiten 25 mL Schlenkkolben wird 4-Bromobenzotrifluorid (225 mg, 1 mmol) vorgelegt und mit 10 mL wasserfreien Diethylether versetzt. Bei -78 °C wird unter Rühren eine 2.5 molare *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan (0.44 mL, 1.1 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich gelb. Nach einer Stunde wird die Aryllithiumlösung bei -78 °C mit Hilfe eines Teflonschlauchs in die ebenfalls auf -78 °C gekühlte Suspension überführt. Nach beendeter Zugabe wird auf -30 °C erwärmt und anschließend für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Es konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

3.7. Aryliodtetrafluoride

3.7.1. Synthese von *para*-Trifluoromethylphenyliodtetrafluorid

In ein PFA-Rohr (Durchmesser 8 mm) wird $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IO}_2$ (500 mg, 1.65 mmol) vorgelegt. Anschließend werden ca. 5 mL trockenes Dichlormethan hinzukondensiert. Nach der Einkondensation von Schwefeltetrafluorid (270 mg, 2.5 mmol) wird auf -20 °C erwärmt. Während der Reaktion löst sich der Feststoff und

die Lösung färbt sich schwach gelb. Nach ca. 1 h werden alle flüchtigen Bestandteile bei Raumtemperatur im Hochvakuum entfernt. Das farblose Rohprodukt wird in der Glovebox in eine Sublime überführt und anschließend bei 0.12 mbar und 85 °C sublimiert. Das Produkt kann als farbloser und hydrolyseempfindlicher Feststoff isoliert werden. Ausbeute 494 mg (1.42 mmol, 86 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) 8.25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, 2H), 7.97 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, 2H). $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) -23.25 (s, 4F), -63.23 (s, 3F). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) 136.36, 136.02, 135.69, 135.35, 128.08, 127.48 (q, $^3J_{\text{CF}} = 3.7$ Hz), 124.22, 121.50, 118.78.

3.7.2. Synthese von *para*-Fluorophenylidodtetrafluorid

Die Synthese erfolgt analog zur Vorschrift des *para*-Trifluoromethylphenylidodtetrafluorid. Ausbeute 551.4 mg (1.85 mmol, 94 %).

$^1\text{H-NMR}$ (401 MHz, THF-d_8): δ (in ppm) 8.16 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$, $^4J_{\text{HF}} = 4.7$ Hz, 2H), 7.56 – 7.43 (m, 2H). $^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, THF-d_8): δ (in ppm) -25.08 (s, 4F), -105.27 (s, 1F). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, THF-d_8): δ (in ppm) 164.97, 131.42 (dp, $J = 10.2, 3.6$ Hz), 118.00 (d, $^2J_{\text{CF}} = 23.7$ Hz), 101.20.

3.7.3. Synthese von *para*-Sulfanylphenylidodtetrafluorid

Die Synthese erfolgt analog zur Vorschrift des *para*-Trifluoromethylphenylidodtetrafluorid. Ausbeute 460 mg (1.13 mmol, 82 %).

$^1\text{H-NMR}$ (401 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) 8.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 2H), 8.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 2H). $^{19}\text{F-NMR}$ (377 Hz, CDCl_3): δ (in ppm) 80.67 (d, $^2J_{\text{FF}} = 150.6$ Hz, 1F), 62.46 (d, $^2J_{\text{FF}} = 150.6$ Hz, 4F), -22.55 (s, 4F).

3.7.4. Synthese von 3,5-Trifluoromethylphenyliodtetrafluorid

Die Synthese erfolgt analog zur Vorschrift des *para*-Trifluoromethylphenyliodtetrafluorid. Ausbeute 419 mg (10.1 mmol, 75 %).

$^1\text{H-NMR}$ (401 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) 8.43 (s, 2H), 7.32 (s, 1H). $^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) -63.05 (s, 6F), -20.33 (s, 4F).

3.7.5. Umsetzung von *p*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ mit Arsenpentafluorid

In ein PFA-Rohr (8 mm Durchmesser) wird *p*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ (87 mg, 0.25 mmol) vorgelegt und anschließend wird zuerst ca. 1 mL aHF und dann Arsenpentafluorid (85 mg, 0.5 mmol) hinzukondensiert. Die Reaktion wird für ca. 30 Minuten geführt und im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Das Produkt wird als farbloser und hydrolyseempfindlicher Feststoff erhalten. Ausbeute 119 mg (0.23 mmol, 92 %).

Einkristalle können direkt aus der Reaktionslösung durch Abkühlen von Raumtemperatur auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Vorher muss jedoch das Reaktionsgefäß anevakuiert werden, um einen Überdruck im Gefäß zu verhindern.

3.7.6. Umsetzung von *p*- CF_3PhIF_4 mit Antimonpentafluorid

Die Synthese erfolgt analog zur Synthese des [*p*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_3$][AsF_6]. Ausbeute 136 mg (0.24 mmol, 96 %).

Einkristalle können direkt aus der Reaktionslösung durch Abkühlen von Raumtemperatur auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Vorher muss jedoch das Reaktionsgefäß anevakuiert werden, um einen Überdruck im Gefäß zu verhindern.

3.7.7. Umsetzung von p -CF₃C₆H₄IF₄ mit Tetramethylammoniumfluorid

In ein PFA-Rohr (12 mm Durchmesser) werden p -CF₃C₆H₄IF₄ (174 mg, 0.5 mmol) und Tetramethylammoniumfluorid (47 mg, 0.5 mmol) eingewogen. Im Anschluss werden ca. 5 mL trockenes Propionitril hinzukondensiert. Die Reaktionsmischung wird langsam auf -30 °C erwärmt und beide Feststoffe gehen in Lösung. Nach kurzer Zeit fällt ein farbloser Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird für eine weitere Stunde gerührt. Nach Absitzen des Feststoffs wird die überstehende Lösung mittels eines Teflonschlauchs entfernt und der Feststoff mit wenig Propionitril gewaschen. Das farblose Produkt ist sehr hydrolyseempfindlich und bei Raumtemperatur nur kurzfristig stabil.

Einkristalle können durch Lösen der Substanz in Dichlormethan und langsames Abkühlen der Lösung von 10 °C auf -80 °C erhalten werden. Es handelt sich dabei jedoch um das ein Solvatmolekül beinhaltene Hydrolyseprodukt [p -CF₃PhIOF₂- μ^2 F- p -CF₃PhIOF₂] \cdot CH₂Cl₂.

¹⁹F-NMR (377 MHz, CD₃CN, 0 °C): δ (in ppm) -63.21 (s, 3F), 10.20 (breites Singulett, 5F).

3.7.8. Umsetzung von p -CF₃C₆H₄IF₄ mit [PNP]F

Die Synthese erfolgt analog zur vorherigen Vorschrift. Es konnten keine Einkristalle erhalten werden.

¹⁹F-NMR (377 MHz, CD₃CN, 0 °C): δ (in ppm) -63.04 (s, 3F), 10.15 (breites Singulett, 5F).

3.8. Pentaarylperiodane

3.8.1. Reaktion von $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{I}$ mit Xenondifluorid

In einen 25 mL Schlenkkolben wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{I}$ (281 mg, 0.5 mmol) vorgelegt und in 10 mL wasserfreien Dichlormethan suspendiert. Zu dieser Suspension werden unter Rühren XeF_2 (93 mg, 0.55 mmol) und Et_4Cl (21 mg, 0.13 mmol) hinzugegeben und langsam auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Es wird so lange bei dieser Temperatur gerührt bis keine weitere Gasentwicklung zu beobachten ist. Die Suspension entfärbt sich während der Reaktion und es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Das ^{19}F -NMR zeigt zwei Singulets im Verhältnis 1:2.5 bei $+46.25$ ppm und $+70.54$ ppm. Diese Peaks können möglicherweise dem *cis*- bzw. *trans*-Isomer des Ar_3IF_2 zugeordnet werden. Da sich die Isomere nicht voneinander trennen lassen und die Reaktion nicht quantitativ abläuft, wurden keine F-Aryl-Substitutionsreaktion am Produkt unternommen.

^{19}F -NMR (377 MHz, no solvent, $-60\text{ }^\circ\text{C}$): δ (in ppm) -63.64 (s), -63.21 (s), 46.25 (s), 70.54 (s)

3.8.2. Umsetzung von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ mit $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiF}_3$

In einen 25 mL Schlenkkolben wird bei $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ (174 mg, 0.5 mmol) vorgelegt und in 10 mL wasserfreien Diethylether gelöst. Zu dieser Lösung wird frisch destilliertes $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiF}_3$ (461 mg, 2 mmol) mit einer Spritze bei einer Temperatur von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ hinzugegeben. Die Reaktion wird für fünf Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Es kann keine Umsetzung der Edukte im ^{19}F -NMR-Tiefstemperaturspektrum beobachtet werden.

3.8.3. Umsetzung von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ mit $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{B}$

In einen 25 mL Schlenkkolben wird bei $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ (174 mg, 0.5 mmol) und $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{B}$ (295 mg, 0.66 mmol) vorgelegt. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ werden 10 mL wasserfreier Diethylether zugespritzt. Die Reaktion wird für fünf Stunden bei

dieser Temperatur gerührt. Es kann keine Umsetzung der Edukte im ^{19}F -NMR-Tiefstemperaturspektrum beobachtet werden.

3.8.4. Umsetzung von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ mit $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{BF}_2$

In ein PFA-Rohr (12 mm Durchmesser) wird $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ (174 mg, 0,5 mmol) in 5 mL trockenen Dichlormethan gelöst. Folgend wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{BF}_2$ (388 mg, 2 mmol) hinzuge tropft. Nach mehreren Stunden bei dieser Temperatur kann keine Reaktion beobachtet werden. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur und stehenlassen über Nacht fällt ein farbloser, kristalliner und sehr hydrolyseempfindlicher Feststoff aus. Ausbeute 265 (0.49 mmol, 98%).

^1H -NMR (401 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) 7.87 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1\text{ Hz}$, 2H), 7.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1\text{ Hz}$, 2H). ^{19}F -NMR (377 MHz, CDCl_3): δ (in ppm) -58.24 (s, 2F), -63.16 (s, 6F), -148.98 (s, 4F).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können direkt aus der Reaktionslösung erhalten werden.

3.8.5. Umsetzung von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ mit $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Zn}$

In einen mit Argon gespülten 25 mL Schlenkkolben wird bei $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ (174 mg, 0.5 mmol) und $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Zn}$ (356 mg, 1 mmol) vorgelegt. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ werden 10 mL wasserfreies Tetrahydrofuran hinzugespritzt. Die Reaktion wird für fünf Stunden bei dieser Temperatur gerührt, dabei fällt ein farbloser Feststoff aus. Das ^{19}F -NMR-Tiefstemperaturspektrum zeigt kein Signal für die IF_4 -Gruppe. Es kann also von einem vollständigen Umsatz ausgegangen werden. Im Signalbereich der CF_3 -Gruppen (ca. -63 ppm) können viele sich teilweise überlagernde Singulets beobachtet werden, so dass keine genaue Aussage über die bei der Reaktion entstehenden Produkte getätigt werden kann. Nach Absitzen des Niederschlags bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wird die überstehende Lösung mittels eines Teflonschlauchs abdekantiert. Beim Abpumpen der flüchtigen Bestandteile bis

zur Trockne des Feststoffs kam es zu einer heftigen explosionsartigen Zersetzung. Eine nähere Charakterisierung des Feststoffes war aufgrund der Instabilität nicht möglich.

3.8.6. Umsetzung von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ mit $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$

In einen mit Argon gespülten 25 mL Schlenkkolben wird 4-Bromobenzotrifluorid (225 mg, 1 mmol) vorgelegt und mit 10 mL wasserfreien Diethylether versetzt. Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wird unter Rühren eine 2.5 molare n -Butyllithium-Lösung in n -Hexan (0.44 mL, 1.1 mmol) hinzugegeben. Dabei färbt sich die Reaktionslösung gelb. Die Reaktion wird eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt. In einem zweiten mit Argon gespülten 50 mL Schlenkkolben wird $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ (87 mg, 0.25 mmol) in 10 mL absolutierten Diethylether gelöst und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Mit Hilfe eines Teflonschlauchs wird das frisch synthetisierte $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$ bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in die Lösung des $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ getropft. Es fällt ein farbloser Feststoff aus. Genau wie im vorherigen Fall können im Signalbereich der CF_3 -Gruppen (ca. -63 ppm) viele sich teilweise überlagernde Singulets und kein Signal für die IF_4 -Gruppe beobachtet werden. Dies lässt keine fundierte Aussage über die entstehenden Produkte zu. Auch in diesem Fall ist, nach Absitzen des Niederschlags bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und dem Abpumpen aller flüchtigen Bestandteile bis zur Trockne des Feststoffs, eine heftige explosionsartige Zersetzung eingetreten. Offenbar handelt es sich um die gleiche Verbindung.

IV. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Chemie hypervalenter Organoiodverbindungen in den Oxidationsstufen +III und + V untersucht. Der Fokus lag dabei auf der Synthese von Triaryl- und Pentaaryliod mit elektronenziehenden Gruppen. Außerdem wurde versucht, dass bisher unbekannte Iodtribromid und das analoge Arylioddibromid zu synthetisieren und zu charakterisieren.

Iod(III)verbindungen

Es ist gelungen verschiedene Arylioddifluoride und -chloride ($\text{Ar} = p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-FC}_6\text{H}_4$, $p\text{-SF}_5\text{C}_6\text{H}_4$ und $3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) zu synthetisieren und mittels NMR-Spektroskopie zu charakterisieren. Zusätzlich konnten von allen Arylioddifluoriden und -chloriden mit *para*-ständigen Substituenten am Phenylring Einkristalle erhalten und diese Verbindungen strukturell aufgeklärt werden. In allen Fällen besitzen die Moleküle eine T-förmige Geometrie. Die Synthese des Iodtribromid war leider erfolglos. Zwar bildete sich ein tiefgelber Feststoff, jedoch zersetzte sich dieser unter starker Gasentwicklung beim Versuch diesen zu lösen. Das analoge Arylioddibromid konnte ebenfalls nicht erhalten werden, stattdessen wurden Kristalle des Aryliodchloridfluorid-Brom-Addukts erhalten. Es konnte erfolgreich $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{I}$ synthetisiert werden. Obwohl die Verbindung thermisch äußerst instabil ist und sich in Lösung bereits bei Temperaturen oberhalb von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt, konnte das Triaryliod mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie und Röntgenbeugung am Einkristall charakterisiert werden. Gemäß dem Hypervalenz-Modell nach Musher sind die beiden axialen Kohlenstoff-Iod-Bindungen länger als die äquatoriale C-I-Bindung.

Iod(V)verbindungen

Ausgehend von ArIO_2 können durch Reaktion mit Schwefeltetrafluorid die entsprechenden Aryliodtetrafluoride erhalten werden. Die Reaktion von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IO}_2$ mit wässriger Flusssäure (40 %) führt zur Bildung von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$. Neben dem $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{I}$ wurde überprüft, ob sich diese

Verbindungen als Ausgangsverbindungen für die Synthese von Pentaaryliod eignen. Die Triaryliodverbindung lässt sich in der Kälte unter Zugabe katalytischer Mengen Tetraethylammoniumchlorid oxidativ fluorieren. Dabei wird das Triarylioddifluorid gebildet, allerdings handelt es sich um ein Isomerengemisch im Verhältnis *cis* zu *trans* von 1:2.5. Des Weiteren reagiert $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ nicht mit $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ILi}$ zum entsprechenden Triaryliodoxid, so dass auch diese mögliche Syntheseroute für das Pentaaryliod entfällt. Während $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiF}_3$, $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{B}$ und $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IBF}_2$ in der Kälte nicht mit $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ reagieren, führt die Reaktion von $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ mit letzterem Phenylierungsreagenz bei Raumtemperatur zur Bildung des $[(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$. Diese bei Raumtemperatur stabile, aber sehr hydrolyseempfindliche Verbindung konnte ebenfalls mit Hilfe der NMR-Spektroskopie charakterisiert und die Struktur mittels Röntgenbeugung am Einkristall aufgeklärt werden. Der Einsatz stärkerer Phenylierungsreagenzien, wie $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Zn}$ oder $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$, führte zur Bildung farbloser Feststoffe, welche sich im trockenen Zustand bei Temperaturen von -78 °C explosionsartig zersetzten. Da der berechnete Zerfall des Pentaaryliod zum Triphenyliod stark exotherm ist, lässt es die Vermutung zu, dass es sich bei den farblosen Feststoffen um das Pentaaryliod handelte.

V. Summary

In this thesis, the chemistry of hypervalent organic iodine compounds in the oxidation states +III and +V were studied. Mainly focussing on the synthesis of triaryl- and pentaaryliodine with electron withdrawing groups, the synthesis of the unknown iodine tribromide and its aryl derivative was also aspired.

Iodine(III)compounds

The synthesis of a variety of aryliodine difluorides and -dichlorides (Ar = *p*-CF₃C₆H₄, *p*-FC₆H₄, *p*-SF₅C₆H₄ und 3,5-(CF₃)₂C₆H₃) was successful. All compounds were characterised by NMR-spectroscopy and in all cases with *para*-substituted phenyl ligands single crystals could be obtained. All of these molecules have a t-shaped geometry. All efforts to synthesize iodine tribromide were not successful. During the reaction, the formation of a deep yellow solid could be observed. All crystallisation attempts failed, due to the spontaneous decomposition under gas formation during the solvating process. Instead of the analogous aryl compound, single crystals of [*p*-CF₃C₆H₄IFCl]₂•Br₂ were obtained. The thermally unstable (*p*-CF₃C₆H₄)₃I which already decomposes in solution at temperatures above -40 °C was successfully synthesized and characterised by low temperature NMR-experiments and the structure was determined by single crystal x-ray diffraction experiments. In accordance with the model of hypervalent molecules by Musher an elongation of the axial carbon-iodine-bonds is observed.

Iodine(V)compounds

The reaction of ArIO₂ with sulphur tetrafluoride leads to the formation of the corresponding aryliodinetetrafluorides. By treating *p*-CF₃C₆H₄IO₂ with hydrofluoric acid (40 %) the formation of *p*-CF₃C₆H₄IOF₂ is observed. The possibility of (*p*-CF₃C₆H₄)₃I, *p*-CF₃C₆H₄IOF₂ and *p*-CF₃C₆H₄IF₄ for being suitable precursors for the formation of pentaaryliodine was investigated. The triaryliodine compound can be fluorinated at low temperatures with Xenondifluoride with the addition of catalytic amounts of tetraethylammonium

chloride. The formation of an isomeric product mixture of *cis*- and *trans*- $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{IF}_2$ in a ratio of 1:2.5 could be observed. Furthermore $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2$ does not react with $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$ to give the corresponding triaryliodine oxide. This shows that these two routes are wrong turns and not suitable for the synthesis of the pentaaryliodine. At low temperatures, no reaction of $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SiF}_3$, $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{B}$ or $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IBF}_2$ with $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ occurs, whereas the reaction of $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IF}_4$ with the last mentioned phenylating reagent leads at room temperature to the formation of $[(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{IF}_2][\text{BF}_4]$. This compound is stable at room temperature but highly sensitive towards hydrolysis. Nevertheless, the compound was characterised by NMR-spectroscopy and single crystal x-ray diffraction. The usage of even more powerful phenylating reagents like $(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Zn}$ or $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$ lead to the formation of colourless solids. The dried solids tended to decompose violently even at temperatures of $-78\text{ }^\circ\text{C}$. The DFT calculations of the decomposition of the pentaaryliodine into the triaryliodine and biphenyl confirm that the decomposition is very exothermic, eventually the pentaaryliodine was obtained.

Anhang

Kristallographische Daten

Kristallographische Daten von *p*-CF₃C₆H₄IF₂

Crystal Data:

C ₁₄ F ₁₀ I ₂	<i>Z</i> = 4
<i>M_r</i> = 615.97	<i>F</i> (000) = 1136
Triclinic, <i>P</i> ⁻ 1	<i>D_x</i> = 5.003 Mg m ⁻³
Hall symbol: -P 1	Mo <i>K</i> α radiation, λ = 0.71073 Å
<i>a</i> = 7.008 (5) Å	Cell parameters from 0 reflections
<i>b</i> = 7.295 (6) Å	θ = 2 –21 °
<i>c</i> = 16.133 (14) Å	μ = 7.89 mm ⁻¹
α = 96.79 (2) °	<i>T</i> = 143 K
β = 90.25 (2) °	Needle, colorless
γ = 93.03 (3) °	0.03 × 0.1 × 0.4 mm
<i>V</i> = 817.8 (11) Å ³	

Data Collection:

CCD area detector diffractometer	<i>R</i> _{int} = 0.058
Graphite monochromator	θ _{max} = 30.8°, θ _{min} = 1.3°
φ and ω scans	<i>h</i> = -9→9
9093 measured reflections	<i>k</i> = -10→10
4746 independent reflections	<i>l</i> = -21→22
3635 reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	

Refinement:

Refinement on <i>F</i> ²	Primary atom site location: structure- invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)] = 0.132	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites

$wR(F^2) = 0.390$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$S = 1.55$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.2P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
4746 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
235 parameters	$\Delta_{\max} = 14.41 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta_{\min} = -4.38 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 constraints	

Special Details:

Geometry. All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional Atomic Coordinates and Isotropic or Equivalent Isotropic Displacement Parameters (\AA^2):

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
I1	0.04085 (13)	0.76988 (14)	1.09032 (6)	0.0218 (3)
I2	0.54592 (13)	0.70065 (14)	0.91062 (6)	0.0233 (3)
C3	-0.434 (2)	0.7799 (19)	1.2533 (12)	0.024 (3)
F1	0.2172 (14)	0.9293 (14)	1.1663 (7)	0.031 (2)
F7	0.7241 (15)	0.5732 (16)	0.8306 (7)	0.034 (2)
F2	-0.1649 (15)	0.6128 (16)	1.0268 (7)	0.037 (3)
C9	0.464 (2)	0.751 (2)	0.7333 (10)	0.025 (3)
F6	0.3469 (16)	0.8357 (18)	0.9783 (7)	0.041 (3)
F4	-0.566 (3)	0.878 (2)	1.4226 (12)	0.077 (6)
C11	0.159 (3)	0.787 (2)	0.6740 (12)	0.031 (4)
C6	-0.053 (3)	0.708 (2)	1.2652 (12)	0.029 (3)
C8	0.377 (2)	0.735 (2)	0.8083 (9)	0.020 (3)
F10	-0.023 (3)	0.643 (2)	0.5637 (13)	0.087 (7)

F5	-0.627 (2)	0.600 (2)	1.3838 (10)	0.066 (5)
F9	-0.119 (2)	0.892 (3)	0.6201 (10)	0.068 (5)
C2	-0.323 (2)	0.788 (2)	1.1863 (10)	0.021 (3)
C1	-0.133 (2)	0.754 (2)	1.1938 (9)	0.019 (3)
C13	0.184 (2)	0.740 (2)	0.8179 (10)	0.027 (3)
F8	0.120 (3)	0.894 (3)	0.5456 (11)	0.079 (5)
C14	0.035 (3)	0.804 (3)	0.6001 (14)	0.041 (5)
C12	0.081 (3)	0.769 (3)	0.7512 (16)	0.046 (5)
C7	-0.488 (3)	0.714 (3)	1.4002 (13)	0.040 (5)
C4	-0.363 (2)	0.728 (2)	1.3267 (10)	0.024 (3)
C10	0.350 (3)	0.777 (2)	0.6644 (11)	0.028 (3)
F3	-0.398 (2)	0.670 (3)	1.4635 (10)	0.082 (6)
C5	-0.168 (2)	0.698 (2)	1.3345 (10)	0.026 (3)

Atomic Displacement Parameters (\AA^2):

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
I1	0.0163 (5)	0.0331 (6)	0.0170 (6)	0.0032 (3)	0.0021 (3)	0.0059 (4)
I2	0.0174 (5)	0.0355 (6)	0.0177 (6)	-0.0048(3)	0.0012 (3)	0.0089 (4)
C3	0.025 (7)	0.005 (6)	0.041 (10)	0.005 (5)	0.005 (6)	-0.005 (5)
F1	0.023 (4)	0.037 (5)	0.032 (6)	-0.013 (4)	0.002 (4)	0.000 (4)
F7	0.027 (5)	0.054 (7)	0.024 (6)	0.012 (4)	0.003 (4)	0.015 (5)
F2	0.025 (5)	0.057 (7)	0.027 (6)	0.002 (4)	-0.013 (4)	-0.009 (5)
C9	0.031 (8)	0.033 (9)	0.014 (7)	0.003 (6)	0.002 (6)	0.007 (6)
F6	0.033 (5)	0.064 (8)	0.022 (6)	-0.006 (5)	0.017 (4)	-0.011 (5)
F4	0.098 (13)	0.044 (8)	0.089 (13)	0.011 (8)	0.072 (11)	0.006 (8)
C11	0.035 (9)	0.028 (8)	0.029 (9)	0.003 (6)	-0.010 (7)	0.001 (7)
C6	0.031 (8)	0.030 (8)	0.028 (9)	0.001 (6)	-0.003 (6)	0.012 (7)
C8	0.016 (6)	0.027 (7)	0.017 (7)	-0.001 (5)	0.003 (5)	0.009 (5)
F10	0.115 (16)	0.057 (10)	0.086 (14)	0.016 (9)	-0.068(12)	-0.009 (9)
F5	0.039 (7)	0.094 (11)	0.061 (10)	-0.022 (7)	0.029 (7)	-0.001 (8)
F9	0.061 (9)	0.108 (13)	0.039 (8)	0.042 (9)	-0.016 (7)	0.005 (8)
C2	0.016 (6)	0.027 (7)	0.020 (7)	0.003 (5)	-0.001 (5)	0.007 (5)
C1	0.026 (7)	0.018 (6)	0.013 (7)	0.000 (5)	0.002 (5)	0.006 (5)
C13	0.022 (7)	0.044 (10)	0.015 (8)	0.005 (6)	0.012 (5)	0.011 (6)
F8	0.065 (10)	0.134 (16)	0.050 (10)	0.008 (10)	-0.009 (8)	0.057 (10)
C14	0.046 (11)	0.040 (11)	0.037 (12)	0.011 (8)	-0.018 (9)	0.002 (8)
C12	0.036 (10)	0.047 (12)	0.057 (15)	0.012 (8)	-0.012 (9)	0.002 (10)

C7	0.051 (12)	0.050 (12)	0.021 (10)	-0.001 (9)	0.013 (8)	0.010 (8)
C4	0.030 (8)	0.025 (8)	0.019 (8)	0.004 (6)	0.008 (6)	0.008 (6)
C10	0.035 (8)	0.029 (8)	0.020 (8)	0.002 (6)	0.001 (6)	0.007 (6)
F3	0.056 (9)	0.171 (19)	0.029 (8)	0.019 (11)	0.007 (7)	0.046 (10)
C5	0.028 (7)	0.035 (9)	0.020 (8)	0.001 (6)	0.003 (6)	0.017 (6)

Geometric Parameters (Å, °):

I1—F1	1.970 (10)	C11—C14	1.49 (2)
I1—F2	1.994 (10)	C6—C1	1.36 (2)
I1—C1	2.080 (15)	C6—C5	1.39 (2)
I2—F7	1.985 (10)	C8—C13	1.36 (2)
I2—F6	2.003 (10)	F10—C14	1.29 (3)
I2—C8	2.073 (15)	F5—C7	1.25 (3)
C3—C2	1.34 (2)	F9—C14	1.31 (3)
C3—C4	1.38 (2)	C2—C1	1.38 (2)
C9—C8	1.37 (2)	C13—C12	1.34 (3)
C9—C10	1.40 (2)	F8—C14	1.29 (3)
F4—C7	1.35 (3)	C7—F3	1.28 (3)
C11—C10	1.36 (3)	C7—C4	1.49 (2)
C11—C12	1.38 (3)	C4—C5	1.40 (2)
F1—I1—F2	171.7 (5)	C12—C13—C8	117.1 (17)
F1—I1—C1	86.1 (5)	F8—C14—F10	108 (2)
F2—I1—C1	85.7 (6)	F8—C14—F9	105.4 (19)
F7—I2—F6	172.6 (5)	F10—C14—F9	106 (2)
F7—I2—C8	87.2 (5)	F8—C14—C11	112.5 (19)
F6—I2—C8	85.4 (6)	F10—C14—C11	111.2 (17)
C2—C3—C4	121.4 (14)	F9—C14—C11	112.7 (19)
C8—C9—C10	118.8 (15)	C13—C12—C11	123.5 (19)
C10—C11—C12	119.1 (17)	F5—C7—F3	109 (2)
C10—C11—C14	119.8 (19)	F5—C7—F4	105 (2)
C12—C11—C14	120.9 (18)	F3—C7—F4	108 (2)
C1—C6—C5	118.7 (16)	F5—C7—C4	112.0 (18)
C13—C8—C9	122.4 (15)	F3—C7—C4	112.7 (19)
C13—C8—I2	119.0 (11)	F4—C7—C4	109.9 (16)
C9—C8—I2	118.7 (11)	C3—C4—C5	120.0 (14)
C3—C2—C1	118.0 (14)	C3—C4—C7	120.9 (16)

C6—C1—C2	123.2 (15)	C5—C4—C7	119.0 (16)
C6—C1—I1	118.5 (12)	C11—C10—C9	119.2 (16)
C2—C1—I1	118.3 (11)	C6—C5—C4	118.4 (15)

Kristallographische Daten von *p*-FC₆H₄IF₂

Crystal Data:

C ₆ H ₄ F ₃ I	<i>Z</i> = 8
<i>M_r</i> = 259.99	<i>F</i> (000) = 960
Orthorhombic, <i>Cmca</i>	<i>D_x</i> = 2.576 Mg m ⁻³
<i>a</i> = 6.2592 (5) Å	Mo <i>Kα</i> radiation, λ = 0.71073 Å
<i>b</i> = 7.0540 (5) Å	μ = 4.75 mm ⁻¹
<i>c</i> = 30.370 (2) Å	<i>T</i> = 143 K
<i>V</i> = 1340.91 (17) Å ³	0.4 × 0.3 × 0.15 mm

Data Collection:

6107 measured reflections	θ _{max} = 26.4°, θ _{min} = 2.7°
745 independent reflections	<i>h</i> = -7→7
736 reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>k</i> = -8→8
<i>R</i> _{int} = 0.100	<i>l</i> = -37→38

Refinement:

Refinement on <i>F</i> ²	H-atom parameters not defined
Least-squares matrix: full	<i>w</i> = 1/[σ ² (<i>F_o</i> ²) + (0.039 <i>P</i>) ² + 6.5651 <i>P</i>] where <i>P</i> = (<i>F_o</i> ² + 2 <i>F_c</i> ²)/3
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)] = 0.036	(Δ/σ) _{max} = 0.002
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) = 0.087	Δ _{max} = 1.55 e Å ⁻³
<i>S</i> = 1.37	Δ _{min} = -1.16 e Å ⁻³
745 reflections	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, <i>F_c</i> [*] = <i>kF_c</i> [1 + 0.001 <i>xF_c</i> ² λ ³ /sin(2θ)] ^{-1/4})
74 parameters	Extinction coefficient: 0.0068 (6)
0 restraints	

Special Details:

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional Atomic Coordinates and Isotropic or Equivalent Isotropic Displacement Parameters (\AA^2):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
F2	0.5000	0.8848 (6)	0.29714(13)	0.0130 (8)	
C1	0.5000	1.1784 (7)	0.3575 (2)	0.0108 (13)	
I1	0.5000	1.16866 (5)	0.28907 (2)	0.0087 (3)	
F1	0.5000	1.4533 (7)	0.29429(12)	0.0158 (9)	
C6	0.5000	1.1997 (10)	0.4461 (2)	0.0191 (15)	
F3	0.5000	1.2151 (7)	0.49088(12)	0.0295 (11)	
C21	0.3256 (16)	1.2455 (15)	0.3789 (3)	0.0170 (19)	0.5
C31	0.3287 (17)	1.2595 (17)	0.4245 (3)	0.021 (2)	0.5
C22	0.3134 (16)	1.1202 (15)	0.3799 (3)	0.0168 (19)	0.5
C32	0.3115 (18)	1.1299 (14)	0.4255 (3)	0.019 (2)	0.5

Atomic Displacement Parameters (\AA^2):

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
F2	0.017 (2)	0.0045 (18)	0.0171 (16)	0.000	0.000	0.0014 (17)
C1	0.017 (3)	0.006 (3)	0.010 (3)	0.000	0.000	0.001 (2)
I1	0.0116 (4)	0.0075 (3)	0.0070 (3)	0.000	0.000	0.00009 (11)
F1	0.024 (2)	0.012 (2)	0.0116 (17)	0.000	0.000	0.0006 (15)
C6	0.034 (4)	0.018 (3)	0.005 (3)	0.000	0.000	-0.001 (3)
F3	0.047 (3)	0.039 (3)	0.0031 (19)	0.000	0.000	-0.0025 (18)
C21	0.019 (5)	0.016 (5)	0.016 (4)	0.004 (4)	0.001 (4)	0.005 (4)
C31	0.027 (5)	0.023 (5)	0.013 (4)	-0.003 (5)	0.010 (4)	-0.002 (4)
C22	0.018 (5)	0.015 (5)	0.017 (4)	-0.001 (4)	0.001 (4)	0.001 (4)
C32	0.030 (6)	0.013 (4)	0.013 (4)	-0.003 (5)	0.003 (4)	0.001 (4)

Geometric Parameters (Å, °):

F2—I1	2.017 (4)	C6—F3	1.363 (7)
C1—C21	1.355 (11)	C6—C32 ⁱ	1.424 (12)
C1—C21 ⁱ	1.355 (11)	C6—C32	1.424 (12)
C1—C22 ⁱ	1.413 (11)	C21—C22	0.888 (15)
C1—C22	1.413 (11)	C21—C31	1.390 (13)
C1—I1	2.079 (7)	C21—C32	1.635 (12)
I1—F1	2.014 (5)	C31—C32	0.921 (15)
C6—C31 ⁱ	1.326 (12)	C31—C22	1.678 (13)
C6—C31	1.326 (12)	C22—C32	1.386 (12)
C21—C1—C21 ⁱ	107.3 (10)	C22—C21—C31	92.2 (10)
C21—C1—C22 ⁱ	122.5 (7)	C1—C21—C31	119.4 (9)
C21 ⁱ —C1—C22 ⁱ	37.3 (6)	C22—C21—C32	58.0 (8)
C21—C1—C22	37.3 (6)	C1—C21—C32	106.5 (7)
C21 ⁱ —C1—C22	122.5 (7)	C31—C21—C32	34.3 (6)
C22 ⁱ —C1—C22	111.6 (9)	C32—C31—C6	76.3 (11)
C21—C1—I1	119.4 (5)	C32—C31—C21	87.6 (10)
C21 ⁱ —C1—I1	119.4 (5)	C6—C31—C21	118.8 (9)
C22 ⁱ —C1—I1	118.1 (5)	C32—C31—C22	55.7 (8)
C22—C1—I1	118.1 (5)	C6—C31—C22	105.1 (8)
F1—I1—F2	168.50 (16)	C21—C31—C22	31.9 (6)
F1—I1—C1	83.59 (18)	C21—C22—C32	89.2 (10)
F2—I1—C1	84.92 (18)	C21—C22—C1	67.8 (9)
C31 ⁱ —C6—C31	107.9 (10)	C32—C22—C1	118.2 (9)
C31 ⁱ —C6—F3	117.9 (5)	C21—C22—C31	55.9 (9)
C31—C6—F3	117.9 (5)	C32—C22—C31	33.3 (6)
C31 ⁱ —C6—C32 ⁱ	38.9 (6)	C1—C22—C31	99.8 (7)
C31—C6—C32 ⁱ	124.1 (7)	C31—C32—C22	91.0 (10)
F3—C6—C32 ⁱ	117.9 (5)	C31—C32—C6	64.8 (10)
C31 ⁱ —C6—C32	124.1 (7)	C22—C32—C6	116.8 (9)
C31—C6—C32	38.9 (6)	C31—C32—C21	58.2 (8)
F3—C6—C32	117.9 (5)	C22—C32—C21	32.9 (6)
C32 ⁱ —C6—C32	111.8 (9)	C6—C32—C21	99.5 (7)
C22—C21—C1	74.8 (9)		

Symmetry Code: (i) -x+1, y, z

Kristallographische Daten von *p*-SF₅C₆H₄F₂

Crystal Data:

C ₃₀ H ₂₀ F ₃₅ S ₅ I ₅	<i>Z</i> = 2
<i>M_r</i> = 1840.26	<i>F</i> (000) = 1720
<i>a</i> = 16.512 (11) Å	<i>D_x</i> = 2.538 Mg m ⁻³
<i>b</i> = 7.782 (5) Å	Mo <i>K</i> α radiation, λ = 0.71073 Å
<i>c</i> = 18.856 (14) Å	Cell parameters from 0 reflections
α = 90°	θ = 2 – 21 °
β = 96.326 (15)°	μ = 3.61 mm ⁻¹
γ = 90°	<i>T</i> = 143 K
<i>V</i> = 2408 (3) Å ³	0.5 × 0.2 × 0.1 mm

Data Collection:

Graphite monochromator	θ _{max} = 26.0°, θ _{min} = 1.7°
21033 measured reflections	<i>h</i> = -20→19
9350 independent reflections	<i>k</i> = -9→9
6389 reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>l</i> = -23→21
<i>R</i> _{int} = 0.044	

Refinement:

Refinement on <i>F</i> ²	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)] = 0.062	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) = 0.168	<i>w</i> = 1/[σ ² (<i>F</i> _o ²) + (0.0958 <i>P</i>) ² + 0.610 <i>P</i>] where <i>P</i> = (<i>F</i> _o ² + 2 <i>F</i> _c ²)/3
<i>S</i> = 1.06	(Δ/σ) _{max} = 2.256
9350 reflections	Δ _{max} = 4.14 e Å ⁻³
677 parameters	Δ _{min} = -0.95 e Å ⁻³
1 restraint	Absolute structure: Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881
0 constraints	Absolute structure parameter: 0.07 (4)
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	

Special Details:

Geometry. All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional Atomic Coordinates and Isotropic or Equivalent Isotropic Displacement Parameters (\AA^2):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
I1	0.91848 (5)	0.38026 (12)	0.01901 (5)	0.0230 (2)
S1	0.6157 (2)	0.9444 (5)	0.0061 (2)	0.0187 (8)
F7	0.8473 (5)	0.2241 (11)	0.0662 (5)	0.033 (2)
F6	0.9812 (5)	0.5629 (13)	-0.0283 (6)	0.049 (3)
F4	0.5662 (5)	0.8285 (11)	0.0567 (4)	0.025 (2)
F1	0.6564 (5)	1.0422 (10)	0.0736 (4)	0.027 (2)
F2	0.6583 (5)	1.0673 (11)	-0.0440 (4)	0.033 (2)
F5	0.5438 (5)	1.0782 (11)	0.0040 (4)	0.029 (2)
C1	0.8200 (7)	0.5650 (17)	0.0157 (8)	0.014 (3)
C3	0.6795 (8)	0.6210 (19)	-0.0007 (7)	0.016 (3)
H3	0.6256	0.585	-0.0094	0.02*
F3	0.5669 (4)	0.8567 (14)	-0.0612 (4)	0.031 (2)
C2	0.7437 (7)	0.501 (2)	0.0040 (6)	0.017 (3)
H2	0.7341	0.3833	-0.0008	0.021*
C6	0.8414 (9)	0.7337 (19)	0.0234 (8)	0.022 (4)
H6	0.8953	0.77	0.03	0.027*
C5	0.7782 (8)	0.8437 (18)	0.0208 (7)	0.023 (4)
H5	0.7889	0.9601	0.028	0.028*
C4	0.6979 (8)	0.791 (2)	0.0079 (7)	0.018 (3)
I2	0.96208 (5)	0.00446 (13)	0.21261 (5)	0.0267 (3)
S2	0.6587 (2)	-0.5574 (5)	0.2077 (2)	0.0248 (9)
F8	0.6133 (5)	-0.4437 (12)	0.2602 (5)	0.039 (3)

F13	1.0211 (5)	-0.1799 (14)	0.1631 (5)	0.051 (3)
F14	0.8919 (5)	0.1636 (13)	0.2620 (5)	0.037 (2)
C12	0.7870 (7)	-0.108 (2)	0.2029 (6)	0.020 (3)
H12	0.7743	0.0086	0.2014	0.024*
F10	0.7010 (6)	-0.6809 (13)	0.1551 (5)	0.046 (3)
F11	0.7058 (5)	-0.6543 (13)	0.2730 (5)	0.046 (3)
C7	0.8758 (11)	-0.1573 (19)	0.2070 (7)	0.045 (6)
C9	0.8199 (9)	-0.465 (2)	0.2159 (7)	0.029 (4)
H9	0.8311	-0.5826	0.2177	0.034*
F12	0.5874 (5)	-0.6942 (13)	0.2078 (5)	0.045 (3)
C11	0.7222 (9)	-0.2256 (17)	0.2012 (7)	0.020 (3)
H11	0.6684	-0.1878	0.1952	0.024*
F9	0.6074 (5)	-0.4669 (14)	0.1423 (4)	0.038 (2)
C8	0.8829 (8)	-0.344 (2)	0.2203 (8)	0.026 (4)
H8	0.9353	-0.3859	0.2331	0.031*
C10	0.7407 (8)	-0.406 (2)	0.2088 (8)	0.024 (4)
I3	0.12513 (5)	0.50829 (12)	0.17334 (5)	0.0247 (2)
S3	0.4295 (2)	-0.0579 (5)	0.19834 (19)	0.0209 (9)
F17	0.3835 (5)	-0.1795 (12)	0.2485 (5)	0.039 (2)
F18	0.3886 (5)	-0.1590 (13)	0.1306 (5)	0.039 (3)
F15	0.4801 (5)	0.0554 (11)	0.1485 (4)	0.025 (2)
F20	0.1978 (5)	0.6666 (12)	0.1279 (5)	0.037 (2)
F16	0.4757 (5)	0.0340 (13)	0.2654 (4)	0.029 (2)
F21	0.0609 (5)	0.3229 (14)	0.2172 (6)	0.051 (3)
F19	0.5025 (5)	-0.1928 (12)	0.2045 (5)	0.037 (2)
C13	0.2214 (9)	0.336 (3)	0.1781 (8)	0.036 (5)
C16	0.3464 (8)	0.0958 (18)	0.1927 (7)	0.015 (3)
C18	0.3001 (7)	0.390 (2)	0.1929 (6)	0.016 (3)
H18	0.3111	0.5065	0.1998	0.019*
C15	0.2655 (9)	0.038 (2)	0.1781 (7)	0.025 (4)
H15	0.2543	-0.079	0.1733	0.029*
C14	0.2029 (9)	0.157 (2)	0.1710 (8)	0.025 (4)
H14	0.1492	0.1206	0.1617	0.03*
C17	0.3644 (8)	0.2723 (18)	0.1979 (7)	0.018 (3)
H17	0.4182	0.3099	0.2045	0.022*
I4	0.16678 (5)	0.87741 (12)	0.36825 (5)	0.0272 (2)
S4	0.4700 (2)	1.4432 (6)	0.3981 (2)	0.0196 (7)

F24	0.4362 (5)	1.5369 (11)	0.3267 (4)	0.026 (2)
F25	0.4197 (5)	1.5731 (10)	0.4418 (4)	0.028 (2)
F22	0.5102 (5)	1.3629 (14)	0.4709 (4)	0.033 (2)
F23	0.5249 (5)	1.3261 (12)	0.3559 (5)	0.032 (2)
F27	0.0981 (6)	1.0614 (13)	0.4066 (6)	0.049 (3)
C22	0.3877 (8)	1.2941 (19)	0.3908 (7)	0.017 (3)
F28	0.2450 (6)	0.7185 (12)	0.3285 (5)	0.045 (3)
F26	0.5415 (5)	1.5810 (11)	0.4050 (4)	0.034 (2)
C19	0.2635 (8)	1.0597 (18)	0.3803 (8)	0.022 (3)
C23	0.4063 (7)	1.1200 (17)	0.4065 (7)	0.016 (3)
H23	0.4593	1.0844	0.4211	0.019*
C24	0.3408 (8)	1.003 (2)	0.3991 (7)	0.026 (3)
H24	0.3504	0.8863	0.4071	0.032*
C20	0.2451 (7)	1.2274 (18)	0.3649 (7)	0.018 (3)
H20	0.1916	1.261	0.3511	0.021*
C21	0.3081 (7)	1.3472 (16)	0.3704 (7)	0.022 (3)
H21	0.2971	1.4624	0.3604	0.026*
I5	1.00528 (5)	0.38719 (14)	0.40111 (5)	0.0281 (2)
S5	0.7066 (2)	0.9537 (5)	0.4119 (2)	0.0289 (9)
F31	0.6582 (5)	0.8367 (12)	0.4613 (4)	0.036 (2)
F35	1.0608 (5)	0.5712 (13)	0.3484 (5)	0.043 (3)
F34	0.9405 (5)	0.2308 (11)	0.4553 (5)	0.035 (2)
C29	0.8657 (7)	0.861 (2)	0.4135 (7)	0.020 (3)
H29	0.8752	0.9785	0.4183	0.024*
F29	0.6551 (5)	0.8685 (16)	0.3451 (4)	0.046 (2)
C26	0.8321 (7)	0.506 (2)	0.4020 (7)	0.023 (3)
H26	0.8199	0.3894	0.3971	0.028*
C27	0.7687 (8)	0.6248 (18)	0.4062 (7)	0.021 (3)
H27	0.715	0.589	0.4065	0.025*
F32	0.6367 (5)	1.0896 (13)	0.4138 (5)	0.049 (3)
F30	0.7483 (6)	1.0813 (12)	0.3636 (5)	0.052 (3)
C30	0.9311 (9)	0.7419 (18)	0.4099 (7)	0.024 (3)
H30	0.9842	0.7821	0.4105	0.029*
F33	0.7542 (5)	1.0433 (10)	0.4786 (5)	0.042 (2)
C28	0.7889 (7)	0.7953 (18)	0.4096 (6)	0.014 (3)
C25	0.9152 (9)	0.5604 (18)	0.4052 (8)	0.022 (3)

Atomic Displacement Parameters (\AA^2):

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
I1	0.0097 (4)	0.0138 (4)	0.0451 (6)	0.0001 (5)	0.0017 (3)	-0.0075(6)
S1	0.0181(17)	0.0166(19)	0.0216(19)	0.0063(14)	0.0027(14)	0.0017(14)
F7	0.022 (4)	0.010 (5)	0.066 (7)	0.004 (4)	0.003 (4)	-0.006 (5)
F6	0.032 (6)	0.020 (6)	0.101 (9)	-0.010 (4)	0.035 (6)	-0.005 (6)
F4	0.021 (4)	0.026 (5)	0.030 (5)	0.002 (4)	0.009 (3)	0.000 (4)
F1	0.032 (4)	0.013 (5)	0.037 (5)	0.000 (4)	0.005 (4)	-0.008 (4)
F2	0.039 (5)	0.021 (5)	0.041 (5)	0.008 (4)	0.015 (4)	0.024 (4)
F5	0.030 (5)	0.023 (5)	0.033 (5)	0.020 (4)	0.002 (4)	0.001 (4)
C1	0.000 (5)	0.013 (7)	0.030 (8)	0.020 (5)	0.008 (5)	0.007 (6)
C3	0.012 (7)	0.020 (8)	0.017 (8)	0.006 (6)	0.002 (6)	0.002 (6)
F3	0.024 (4)	0.047 (6)	0.019 (4)	0.012 (5)	-0.003 (3)	-0.006 (5)
C2	0.020 (7)	0.018 (7)	0.013 (7)	0.005 (7)	0.001 (5)	0.003 (8)
C6	0.022 (8)	0.016 (8)	0.031 (9)	-0.005 (7)	0.008 (7)	-0.018 (7)
C5	0.028 (8)	0.008 (9)	0.035 (9)	0.008 (6)	0.011 (6)	-0.019 (7)
C4	0.017 (7)	0.030 (9)	0.006 (7)	0.007 (7)	-0.005 (5)	0.001 (7)
I2	0.0164 (5)	0.0221 (5)	0.0410 (6)	0.0003 (5)	0.0002 (4)	0.0051 (6)
S2	0.0235 (19)	0.024 (2)	0.026 (2)	-0.0040 (16)	0.0014 (15)	0.0009 (17)
F8	0.033 (5)	0.043 (7)	0.044 (6)	-0.012 (5)	0.016 (4)	-0.006 (5)
F13	0.029 (5)	0.049 (7)	0.080 (8)	0.017 (5)	0.033 (5)	0.015 (6)
F14	0.036 (5)	0.036 (6)	0.037 (6)	-0.001 (5)	0.003 (4)	-0.011 (5)
C12	0.021 (7)	0.015 (7)	0.022 (7)	0.004 (7)	-0.001 (5)	0.004 (8)
F10	0.045 (6)	0.035 (6)	0.060 (7)	-0.015 (5)	0.015 (5)	-0.010 (5)
F11	0.048 (6)	0.042 (7)	0.042 (6)	-0.002 (5)	-0.018 (4)	0.021 (5)
C7	0.096 (14)	0.022 (10)	0.009 (7)	0.061 (10)	-0.028 (8)	-0.017 (6)
C9	0.039 (9)	0.014 (9)	0.032 (9)	0.010 (7)	0.000 (7)	-0.025 (7)
F12	0.037 (5)	0.043 (6)	0.054 (6)	-0.017 (5)	0.007 (5)	0.009 (5)
C11	0.028 (8)	0.008 (7)	0.023 (8)	0.003 (6)	0.001 (6)	0.005 (6)
F9	0.032 (5)	0.046 (7)	0.034 (5)	-0.011 (5)	-0.005 (4)	0.000 (5)
C8	0.007 (7)	0.037 (10)	0.033 (9)	0.007 (7)	0.003 (6)	-0.009 (8)
C10	0.014 (7)	0.031 (9)	0.026 (9)	0.001 (7)	0.000 (6)	-0.007 (7)
I3	0.0160 (4)	0.0201 (5)	0.0377 (6)	0.0011 (5)	0.0016 (4)	-0.0052 (6)
S3	0.0231 (19)	0.0182 (19)	0.021 (2)	0.0039 (15)	0.0003 (15)	-0.0018 (15)
F17	0.046 (6)	0.028 (5)	0.043 (6)	0.011 (5)	0.011 (5)	0.016 (5)

F18	0.033 (5)	0.044 (7)	0.039 (5)	0.017 (5)	-0.002 (4)	-0.027 (5)
F15	0.026 (4)	0.024 (5)	0.027 (4)	0.010 (4)	0.015 (4)	0.006 (4)
F20	0.026 (5)	0.029 (6)	0.056 (6)	0.007 (4)	0.005 (4)	0.019 (5)
F16	0.027 (4)	0.033 (6)	0.025 (4)	0.000 (4)	-0.008 (3)	-0.009 (4)
F21	0.026 (5)	0.039 (7)	0.094 (9)	-0.010 (5)	0.036 (5)	-0.004 (6)
F19	0.030 (5)	0.034 (5)	0.045 (6)	0.024 (4)	-0.001 (4)	0.011 (5)
C13	0.028 (8)	0.073 (15)	0.006 (7)	-0.011 (9)	-0.003 (6)	-0.006 (8)
C16	0.024 (8)	0.010 (7)	0.013 (7)	0.000 (6)	0.005 (6)	0.011 (6)
C18	0.023 (7)	0.003 (6)	0.022 (7)	-0.007 (7)	0.000 (5)	0.002 (7)
C15	0.035 (8)	0.024 (10)	0.013 (7)	-0.012 (7)	-0.005 (6)	0.004 (7)
C14	0.017 (8)	0.024 (9)	0.031 (9)	-0.002 (7)	-0.007 (7)	0.015 (8)
C17	0.020 (7)	0.013 (7)	0.022 (8)	-0.001 (6)	0.001 (6)	-0.001 (6)
I4	0.0163 (4)	0.0183 (5)	0.0468 (6)	0.0002 (5)	0.0025 (4)	0.0030 (6)
S4	0.0242 (18)	0.0193 (16)	0.0144 (16)	-0.0071 (14)	-0.0014 (13)	0.0004 (12)
F24	0.036 (5)	0.015 (5)	0.025 (4)	-0.006 (4)	-0.003 (3)	0.015 (4)
F25	0.043 (5)	0.012 (4)	0.030 (5)	-0.001 (4)	0.004 (4)	-0.008 (4)
F22	0.033 (4)	0.041 (6)	0.023 (4)	-0.018 (5)	-0.009 (3)	0.011 (5)
F23	0.019 (4)	0.038 (6)	0.042 (5)	-0.001 (4)	0.008 (4)	0.001 (4)
F27	0.040 (6)	0.025 (6)	0.086 (8)	0.004 (4)	0.025 (5)	-0.005 (5)
C22	0.021 (7)	0.019 (7)	0.009 (7)	0.003 (6)	-0.006 (5)	-0.007 (6)
F28	0.040 (5)	0.027 (5)	0.068 (7)	0.000 (4)	0.013 (5)	-0.006 (5)
F26	0.035 (5)	0.030 (5)	0.034 (5)	-0.012 (4)	-0.003 (4)	0.006 (4)
C19	0.018 (7)	0.017 (8)	0.028 (8)	-0.004 (6)	-0.007 (6)	-0.016 (6)
C23	0.012 (6)	0.019 (7)	0.016 (7)	0.006 (5)	-0.004 (5)	-0.006 (6)
C24	0.025 (7)	0.023 (7)	0.032 (8)	-0.004 (7)	0.006 (6)	0.005 (8)
C20	0.007 (6)	0.023 (8)	0.025 (8)	0.010 (6)	0.011 (5)	0.003 (6)
C21	0.021 (7)	0.004 (8)	0.041 (9)	0.008 (5)	0.006 (6)	0.003 (6)
I5	0.0178 (4)	0.0228 (5)	0.0435 (6)	-0.0022 (5)	0.0021 (4)	-0.0074 (6)
S5	0.032 (2)	0.026 (2)	0.029 (2)	0.0092 (17)	0.0037 (16)	0.0025 (17)
F31	0.032 (5)	0.051 (7)	0.027 (5)	0.002 (4)	0.012 (4)	0.002 (4)
F35	0.028 (5)	0.056 (7)	0.050 (6)	-0.015 (5)	0.021 (4)	-0.014 (5)
F34	0.028 (5)	0.018 (4)	0.057 (6)	0.000 (4)	-0.011 (4)	0.008 (4)
C29	0.005 (5)	0.020 (9)	0.035 (8)	-0.006 (6)	0.000 (5)	-0.004 (7)
F29	0.035 (5)	0.073 (7)	0.028 (5)	0.019 (5)	-0.003 (4)	0.000 (6)
C26	0.016 (6)	0.010 (6)	0.044 (8)	-0.011 (6)	0.006 (6)	0.001 (7)
C27	0.015 (6)	0.023 (8)	0.024 (8)	-0.011 (6)	-0.002 (5)	0.000 (6)

F32	0.042 (6)	0.045 (6)	0.062 (7)	0.024 (5)	0.017 (5)	0.012 (5)
F30	0.064 (7)	0.036 (6)	0.060 (6)	0.014 (5)	0.024 (5)	0.034 (5)
C30	0.029 (8)	0.014 (7)	0.028 (8)	-0.022 (7)	-0.002 (6)	-0.003 (6)
F33	0.051 (6)	0.007 (4)	0.062 (6)	-0.003 (4)	-0.019 (5)	-0.011 (4)
C28	0.011 (6)	0.023 (7)	0.009 (6)	-0.005 (6)	0.000 (5)	-0.003 (6)
C25	0.020 (7)	0.013 (8)	0.033 (8)	-0.013 (6)	0.001 (6)	0.000 (6)

Geometric Parameters (Å, °):

I1—F7	1.970 (9)	C13—C14	1.43 (2)
I1—F6	2.024 (9)	C16—C15	1.407 (18)
I1—C1	2.166 (11)	C16—C17	1.41 (2)
S1—F2	1.566 (8)	C18—C17	1.399 (19)
S1—F1	1.569 (8)	C18—H18	0.93
S1—F5	1.576 (8)	C15—C14	1.38 (2)
S1—F3	1.582 (9)	C15—H15	0.93
S1—F4	1.600 (9)	C14—H14	0.93
S1—C4	1.806 (14)	C17—H17	0.93
C1—C2	1.351 (18)	I4—F28	1.994 (9)
C1—C6	1.36 (2)	I4—F27	2.010 (10)
C3—C4	1.36 (2)	I4—C19	2.129 (13)
C3—C2	1.410 (18)	S4—F23	1.564 (9)
C3—H3	0.93	S4—F24	1.578 (8)
C2—H2	0.93	S4—F22	1.586 (8)
C6—C5	1.347 (19)	S4—F26	1.590 (9)
C6—H6	0.93	S4—F25	1.594 (9)
C5—C4	1.384 (18)	S4—C22	1.781 (14)
C5—H5	0.93	C22—C21	1.390 (17)
I2—C7	1.90 (2)	C22—C23	1.41 (2)
I2—F14	1.996 (9)	C19—C20	1.36 (2)
I2—F13	2.020 (10)	C19—C24	1.360 (18)
S2—F11	1.574 (9)	C23—C24	1.410 (18)
S2—F8	1.578 (10)	C23—H23	0.93
S2—F9	1.583 (9)	C24—H24	0.93
S2—F12	1.588 (9)	C20—C21	1.393 (18)
S2—F10	1.595 (10)	C20—H20	0.93
S2—C10	1.795 (15)	C21—H21	0.93
C12—C11	1.407 (19)	I5—F34	1.977 (9)

C12—C7	1.51 (2)	I5—C25	2.016 (15)
C12—H12	0.93	I5—F35	2.021 (9)
C7—C8	1.48 (2)	S5—F30	1.558 (9)
C9—C10	1.381 (19)	S5—F32	1.569 (9)
C9—C8	1.40 (2)	S5—F33	1.572 (8)
C9—H9	0.93	S5—F31	1.581 (9)
C11—C10	1.44 (2)	S5—F29	1.585 (10)
C11—H11	0.93	S5—C28	1.839 (13)
C8—H8	0.93	C29—C28	1.361 (16)
I3—F20	1.979 (9)	C29—C30	1.43 (2)
I3—F21	2.021 (10)	C29—H29	0.93
I3—C13	2.072 (18)	C26—C27	1.408 (19)
S3—F16	1.575 (8)	C26—C25	1.431 (17)
S3—F18	1.587 (9)	C26—H26	0.93
S3—F15	1.590 (9)	C27—C28	1.368 (19)
S3—F17	1.590 (10)	C27—H27	0.93
S3—F19	1.593 (9)	C30—C25	1.44 (2)
S3—C16	1.814 (14)	C30—H30	0.93
C13—C18	1.365 (18)		
F7—I1—F6	173.0 (4)	C18—C13—C14	120.4 (16)
F7—I1—C1	86.5 (4)	C18—C13—I3	121.3 (14)
F6—I1—C1	86.6 (5)	C14—C13—I3	118.1 (11)
F2—S1—F1	90.7 (5)	C15—C16—C17	121.0 (13)
F2—S1—F5	88.2 (5)	C15—C16—S3	119.7 (12)
F1—S1—F5	87.4 (5)	C17—C16—S3	119.1 (11)
F2—S1—F3	90.1 (5)	C13—C18—C17	120.8 (15)
F1—S1—F3	174.3 (5)	C13—C18—H18	119.6
F5—S1—F3	87.1 (5)	C17—C18—H18	119.6
F2—S1—F4	175.6 (5)	C14—C15—C16	119.1 (15)
F1—S1—F4	89.5 (5)	C14—C15—H15	120.4
F5—S1—F4	87.4 (4)	C16—C15—H15	120.4
F3—S1—F4	89.3 (5)	C15—C14—C13	119.7 (14)
F2—S1—C4	91.6 (6)	C15—C14—H14	120.2
F1—S1—C4	93.0 (5)	C13—C14—H14	120.2
F5—S1—C4	179.6 (6)	C18—C17—C16	118.8 (13)
F3—S1—C4	92.6 (6)	C18—C17—H17	120.6

F4—S1—C4	92.7 (6)	C16—C17—H17	120.6
C2—C1—C6	126.8 (13)	F28—I4—F27	172.7 (4)
C2—C1—I1	116.3 (11)	F28—I4—C19	86.8 (5)
C6—C1—I1	116.9 (10)	F27—I4—C19	86.2 (5)
C4—C3—C2	118.8 (13)	F23—S4—F24	90.3 (5)
C4—C3—H3	120.6	F23—S4—F22	90.0 (5)
C2—C3—H3	120.6	F24—S4—F22	174.6 (6)
C1—C2—C3	116.5 (15)	F23—S4—F26	88.1 (5)
C1—C2—H2	121.8	F24—S4—F26	87.0 (5)
C3—C2—H2	121.8	F22—S4—F26	87.6 (5)
C5—C6—C1	114.7 (13)	F23—S4—F25	175.5 (6)
C5—C6—H6	122.6	F24—S4—F25	89.6 (5)
C1—C6—H6	122.6	F22—S4—F25	89.7 (5)
C6—C5—C4	122.8 (14)	F26—S4—F25	87.4 (5)
C6—C5—H5	118.6	F23—S4—C22	93.5 (6)
C4—C5—H5	118.6	F24—S4—C22	92.3 (5)
C3—C4—C5	120.4 (13)	F22—S4—C22	93.1 (5)
C3—C4—S1	118.9 (11)	F26—S4—C22	178.2 (7)
C5—C4—S1	120.7 (12)	F25—S4—C22	91.0 (6)
C7—I2—F14	88.1 (5)	C21—C22—C23	121.4 (13)
C7—I2—F13	84.3 (5)	C21—C22—S4	121.2 (11)
F14—I2—F13	172.3 (4)	C23—C22—S4	117.5 (10)
F11—S2—F8	90.3 (5)	C20—C19—C24	123.2 (13)
F11—S2—F9	176.9 (6)	C20—C19—I4	117.9 (10)
F8—S2—F9	89.3 (5)	C24—C19—I4	118.8 (11)
F11—S2—F12	88.9 (5)	C22—C23—C24	116.9 (12)
F8—S2—F12	88.4 (5)	C22—C23—H23	121.6
F9—S2—F12	88.0 (5)	C24—C23—H23	121.6
F11—S2—F10	89.1 (6)	C19—C24—C23	120.2 (14)
F8—S2—F10	176.7 (5)	C19—C24—H24	119.9
F9—S2—F10	91.0 (5)	C23—C24—H24	119.9
F12—S2—F10	88.4 (5)	C19—C20—C21	118.5 (11)
F11—S2—C10	89.9 (6)	C19—C20—H20	120.8
F8—S2—C10	91.9 (6)	C21—C20—H20	120.7
F9—S2—C10	93.1 (6)	C20—C21—C22	119.8 (12)
F12—S2—C10	178.8 (7)	C20—C21—H21	120.1
F10—S2—C10	91.3 (6)	C22—C21—H21	120.1

C11—C12—C7	124.5 (15)	F34—I5—C25	87.0 (4)
C11—C12—H12	117.7	F34—I5—F35	172.5 (4)
C7—C12—H12	117.7	C25—I5—F35	85.5 (5)
C8—C7—C12	108.6 (16)	F30—S5—F32	87.6 (5)
C8—C7—I2	126.8 (12)	F30—S5—F33	88.3 (6)
C12—C7—I2	123.6 (11)	F32—S5—F33	89.2 (5)
C10—C9—C8	117.9 (15)	F30—S5—F31	174.9 (5)
C10—C9—H9	121	F32—S5—F31	87.4 (5)
C8—C9—H9	121	F33—S5—F31	91.4 (5)
C12—C11—C10	118.7 (13)	F30—S5—F29	92.0 (6)
C12—C11—H11	120.7	F32—S5—F29	88.2 (5)
C10—C11—H11	120.7	F33—S5—F29	177.4 (5)
C9—C8—C7	127.5 (15)	F31—S5—F29	88.1 (5)
C9—C8—H8	116.3	F30—S5—C28	92.2 (6)
C7—C8—H8	116.3	F32—S5—C28	179.7 (6)
C9—C10—C11	121.7 (14)	F33—S5—C28	90.6 (5)
C9—C10—S2	119.0 (13)	F31—S5—C28	92.9 (5)
C11—C10—S2	119.2 (11)	F29—S5—C28	92.0 (5)
F20—I3—F21	172.7 (4)	C28—C29—C30	117.2 (14)
F20—I3—C13	85.5 (5)	C28—C29—H29	121.4
F21—I3—C13	87.5 (6)	C30—C29—H29	121.4
F16—S3—F18	175.9 (5)	C27—C26—C25	121.1 (13)
F16—S3—F15	89.0 (5)	C27—C26—H26	119.4
F18—S3—F15	90.2 (5)	C25—C26—H26	119.4
F16—S3—F17	90.7 (5)	C28—C27—C26	117.5 (12)
F18—S3—F17	89.7 (6)	C28—C27—H27	121.2
F15—S3—F17	176.4 (5)	C26—C27—H27	121.2
F16—S3—F19	86.9 (5)	C25—C30—C29	120.3 (13)
F18—S3—F19	89.0 (5)	C25—C30—H30	119.8
F15—S3—F19	88.0 (5)	C29—C30—H30	119.8
F17—S3—F19	88.4 (5)	C29—C28—C27	126.0 (13)
F16—S3—C16	92.6 (6)	C29—C28—S5	115.7 (11)
F18—S3—C16	91.5 (6)	C27—C28—S5	118.3 (10)
F15—S3—C16	92.5 (5)	C26—C25—C30	117.6 (14)
F17—S3—C16	91.1 (5)	C26—C25—I5	120.5 (10)
F19—S3—C16	179.2 (6)	C30—C25—I5	5.9 (11)

Kristallographische Daten von *p*-CF₃C₆H₄Cl₂

Crystal Data:

C ₇ H ₄ F ₃ Cl ₂ I	<i>Z</i> = 2
<i>M_r</i> = 342.9	<i>F</i> (000) = 320
Triclinic, <i>P</i> ⁻ 1	<i>D_x</i> = 2.359 Mg m ⁻³
Hall symbol: -P 1	Mo <i>K</i> α radiation, λ = 0.71073 Å
<i>a</i> = 5.413 (4) Å	Cell parameters from 0 reflections
<i>b</i> = 6.230 (4) Å	θ = 2–19°
<i>c</i> = 15.219 (10) Å	μ = 3.86 mm ⁻¹
α = 85.474 (15) °	<i>T</i> = 143 K
β = 81.622 (14) °	Plate, light yellow
γ = 72.045 (13) °	0.01 × 0.05 × 0.3 mm
<i>V</i> = 482.8 (6) Å ³	

Data Collection:

CCD area detector diffractometer	<i>R</i> _{int} = 0
Graphite monochromator	θ _{max} = 30.6°, θ _{min} = 2.7°
φ and ω scans	<i>h</i> = -7→7
2836 measured reflections	<i>k</i> = -8→8
2836 independent reflections	<i>l</i> = -6→21
2509 reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	

Refinement:

Refinement on <i>F</i> ²	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)] = 0.094	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) = 0.248	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
<i>S</i> = 1.17	<i>w</i> = 1/[σ ² (<i>F_o</i> ²) + (0. <i>P</i>) ² + 38.6747 <i>P</i>] where <i>P</i> = (<i>F_o</i> ² + 2 <i>F_c</i> ²)/3
2836 reflections	(Δ/σ) _{max} < 0.001
119 parameters	Δ _{max} = 5.95 e Å ⁻³

0 restraints

$$\Delta_{\min} = -5.75 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

0 constraints

Special Details:

Geometry. All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional Atomic Coordinates and Isotropic or Equivalent Isotropic Displacement Parameters (\AA^2):

	<i>X</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
l1	0.17598 (19)	0.10655 (17)	0.09640 (7)	0.0132 (2)
Cl2	-0.2275 (8)	0.3356 (7)	0.0326 (3)	0.0238 (8)
Cl3	0.5676 (8)	-0.1135 (7)	0.1668 (3)	0.0262 (9)
C2	0.183 (3)	0.480 (2)	0.2118 (10)	0.015 (3)
H2	0.3182	0.4972	0.1692	0.018*
C3	-0.145 (3)	0.291 (3)	0.2680 (11)	0.022 (3)
H3	-0.2224	0.1794	0.2622	0.026*
C1	0.060 (3)	0.318 (2)	0.2049 (10)	0.017 (3)
C5	-0.108 (3)	0.591 (3)	0.3474 (10)	0.020 (3)
C4	0.096 (3)	0.617 (3)	0.2855 (11)	0.021 (3)
H4	0.175	0.7264	0.2929	0.025*
F2	-0.283 (3)	0.651 (2)	0.4975 (8)	0.046 (3)
F1	-0.420 (3)	0.921 (3)	0.4023 (10)	0.062 (5)
F3	-0.036 (3)	0.845 (3)	0.4397 (10)	0.063 (5)
C6	-0.227 (3)	0.429 (3)	0.3377 (11)	0.025 (3)
H6	-0.3648	0.4141	0.3795	0.029*
C7	-0.210 (4)	0.750 (4)	0.4219 (13)	0.033 (4)

Atomic Displacement Parameters (\AA^2):

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
I1	0.0116 (4)	0.0130 (4)	0.0147 (4)	-0.0024(3)	-0.0019(3)	-0.0028(3)
C12	0.0182 (18)	0.027 (2)	0.0242 (19)	-0.0019 (15)	-0.0046 (14)	-0.0029 (15)
C13	0.0200 (18)	0.0206 (19)	0.038 (2)	-0.0039 (15)	-0.0103 (16)	0.0016 (16)
C2	0.010 (6)	0.007 (6)	0.023 (7)	0.002 (5)	0.001 (5)	-0.007 (5)
C3	0.025 (8)	0.023 (8)	0.020 (7)	-0.011 (6)	0.001 (6)	-0.003 (6)
C1	0.016 (7)	0.011 (6)	0.023 (7)	-0.003 (5)	-0.004 (5)	0.000 (5)
C5	0.029 (8)	0.014 (7)	0.014 (7)	0.000 (6)	-0.003 (6)	-0.006 (5)
C4	0.025 (8)	0.022 (8)	0.020 (7)	-0.014 (6)	-0.004 (6)	-0.001 (6)
F2	0.065 (9)	0.043 (8)	0.028 (6)	-0.018 (7)	0.008 (6)	-0.006 (5)
F1	0.075 (11)	0.041 (8)	0.043 (8)	0.024 (7)	-0.006 (7)	-0.020 (6)
F3	0.082 (11)	0.068 (10)	0.051 (9)	-0.046 (9)	0.023 (8)	-0.041 (8)
C6	0.025 (8)	0.024 (8)	0.022 (8)	-0.007 (7)	0.006 (6)	-0.004 (6)
C7	0.035 (10)	0.035 (10)	0.023 (8)	-0.004 (8)	0.007 (8)	-0.012 (8)

Geometric Parameters (\AA , $^\circ$).

I1—C1	2.096 (15)	C5—C4	1.38 (2)
I1—C13	2.482 (4)	C5—C6	1.38 (2)
I1—C12	2.496 (4)	C5—C7	1.49 (2)
C2—C1	1.388 (19)	F2—C7	1.33 (2)
C2—C4	1.40 (2)	F1—C7	1.35 (3)
C3—C6	1.35 (2)	F3—C7	1.32 (3)
C3—C1	1.40 (2)		
C1—I1—C13	88.9 (4)	C6—C5—C7	120.1 (16)
C1—I1—C12	88.5 (4)	C5—C4—C2	120.3 (14)
C13—I1—C12	177.29 (16)	C3—C6—C5	120.7 (16)
C1—C2—C4	117.3 (14)	F3—C7—F2	106.3 (17)
C6—C3—C1	118.7 (15)	F3—C7—F1	106.1 (19)
C2—C1—C3	122.4 (14)	F2—C7—F1	107.0 (17)
C2—C1—I1	120.0 (11)	F3—C7—C5	113.0 (16)
C3—C1—I1	117.6 (11)	F2—C7—C5	112.9 (17)
C4—C5—C6	120.7 (14)	F1—C7—C5	111.0 (16)
C4—C5—C7	119.1 (16)		

Kristallographische Daten von *p*-FC₆H₄ICl₂

Crystal Data:

C ₆ H ₄ FCl ₂ I	$V = 408.04 (4) \text{ \AA}^3$
$M_r = 292.89$	$Z = 2$
Triclinic, $P\bar{1}$	$F(000) = 272$
Hall symbol: -P 1	$D_x = 2.384 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 5.4799 (3) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 8.6536 (5) \text{ \AA}$	Cell parameters from 0 reflections
$c = 9.5810 (5) \text{ \AA}$	$\theta = 2 - 21^\circ$
$\alpha = 66.250 (1)^\circ$	$\mu = 4.51 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 78.927 (2)^\circ$	$T = 143 \text{ K}$
$\gamma = 84.536 (2)^\circ$	$0.5 \times 0.3 \times 0.25 \text{ mm}$

Data Collection:

10858 measured reflections	$\theta_{\max} = 25.4^\circ, \theta_{\min} = 2.6^\circ$
1496 independent reflections	$h = -6 \rightarrow 6$
1483 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$k = -10 \rightarrow 10$
$R_{\text{int}} = 0.022$	$l = -11 \rightarrow 11$

Refinement:

Refinement on F^2	Secondary atom site location: direct - structure invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.016$	All H-atom parameters refined
$wR(F^2) = 0.045$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0111P)^2 + 1.8847P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.07$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
1496 reflections	$\Delta)_{\max} = 0.66 \text{ e \AA}^{-3}$
108 parameters	$\Delta)_{\min} = -0.45 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c^* = kFc[1+0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$)
0 constraints	Extinction coefficient: 0.038 (2)
Primary atom site location: direct - structure invariant direct methods	

Special Details:

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional Atomic Coordinates and Isotropic or Equivalent Isotropic Displacement Parameters (\AA^2):

	<i>x</i>	<i>Y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
I1	0.75005 (4)	-0.30040 (2)	0.91518 (2)	0.01037 (12)
C11	0.46892 (15)	-0.33738 (10)	0.75213 (9)	0.01479 (18)
C12	1.03118 (15)	-0.25902 (10)	1.07071 (9)	0.01536 (18)
C1	0.7616 (6)	-0.0414 (4)	0.7739 (4)	0.0102 (6)
C6	0.9767 (7)	0.0222 (4)	0.6703 (4)	0.0130 (7)
C2	0.5501 (6)	0.0561 (4)	0.7885 (4)	0.0124 (6)
C4	0.7687 (6)	0.2890 (4)	0.5869 (4)	0.0119 (7)
C5	0.9800 (6)	0.1928 (4)	0.5745 (4)	0.0129 (7)
C3	0.5538 (7)	0.2267 (4)	0.6922 (4)	0.0134 (7)
F1	0.7699 (4)	0.4544 (2)	0.4915 (2)	0.0186 (4)
H6	1.112 (8)	-0.047 (5)	0.664 (5)	0.018 (10)*
H2	0.405 (9)	0.009 (5)	0.860 (5)	0.022 (11)*
H5	1.124 (8)	0.237 (5)	0.499 (5)	0.018 (10)*
H3	0.430 (9)	0.294 (6)	0.697 (5)	0.025 (12)*

Atomic Displacement Parameters (\AA^2):

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
I1	0.00971 (15)	0.00690 (14)	0.01241 (15)	-0.00096 (8)	-0.00227 (8)	-0.00129 (9)
C11	0.0145 (4)	0.0142 (4)	0.0163 (4)	-0.0029 (3)	-0.0036 (3)	-0.0055 (3)
C12	0.0140 (4)	0.0176 (4)	0.0147 (4)	-0.0008 (3)	-0.0050 (3)	-0.0053 (3)
C1	0.0141 (17)	0.0053 (14)	0.0110 (15)	-0.0013 (12)	-0.0040 (12)	-0.0019 (12)
C6	0.0109 (17)	0.0128 (16)	0.0165 (17)	0.0003 (13)	-0.0019 (13)	-0.0073 (13)

C2	0.0101 (16)	0.0135 (16)	0.0121 (15)	-0.0022 (13)	-0.0002 (13)	-0.0037 (13)
C4	0.0164 (18)	0.0069 (15)	0.0120 (15)	-0.0022 (13)	-0.0068 (13)	-0.0008 (12)
C5	0.0122 (17)	0.0135 (16)	0.0131 (16)	-0.0043 (13)	-0.0007 (13)	-0.0051 (13)
C3	0.0119 (17)	0.0128 (16)	0.0154 (16)	0.0025 (14)	-0.0046 (13)	-0.0049 (13)
F1	0.0199 (11)	0.0080 (9)	0.0215 (11)	-0.0030 (8)	-0.0076 (8)	0.0031 (8)

Geometric Parameters (Å, °):

I1—C1	2.100 (3)	C6—C5	1.389 (5)
I1—C12	2.4777 (8)	C2—C3	1.390 (5)
I1—C11	2.5174 (8)	C4—F1	1.353 (4)
C1—C6	1.383 (5)	C4—C5	1.375 (5)
C1—C2	1.386 (5)	C4—C3	1.387 (5)
C1—I1—C12	90.20 (9)	C1—C2—C3	118.1 (3)
C1—I1—C11	88.75 (9)	F1—C4—C5	118.4 (3)
C12—I1—C11	178.77 (3)	F1—C4—C3	117.8 (3)
C6—C1—C2	123.6 (3)	C5—C4—C3	123.8 (3)
C6—C1—I1	118.6 (2)	C4—C5—C6	118.3 (3)
C2—C1—I1	117.8 (2)	C2—C3—C4	118.0 (3)
C1—C6—C5	118.2 (3)		

Kristallographische Daten von *p*-SF₅C₆H₄Cl₂•EtOAc

Crystal Data:

C ₆ H ₄ Cl ₂ F ₅ IS•C ₄ H ₈ O ₂	$V = 1778 (3) \text{ \AA}^3$
$M_r = 597.55$	$Z = 4$
Triclinic, $P\bar{1}$	$F(000) = 1136$
$a = 10.550 (11) \text{ \AA}$	$D_x = 2.232 \text{ Mg m}^{-3}$
$b = 12.734 (11) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$c = 15.318 (15) \text{ \AA}$	$\mu = 2.20 \text{ mm}^{-1}$
$\alpha = 72.91 (5)^\circ$	$T = 143 \text{ K}$

$\beta = 89.31 (8)^\circ$	Needle, colorless
$\gamma = 65.66 (5)^\circ$	$0.1 \times 0.18 \times 0.25$ mm

Data Collection:

Bruker P4 diffractometer	$R_{\text{int}} = 0.050$
Graphite monochromator	$\theta_{\text{max}} = 30.6^\circ, \theta_{\text{min}} = 1.9^\circ$
ω scans	$h = -15 \rightarrow 15$
28381 measured reflections	$k = -13 \rightarrow 18$
10588 independent reflections	$l = -21 \rightarrow 20$
7227 reflections with $I > 2\sigma(I)$	

Refinement:

Refinement on F^2	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.060$	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$wR(F^2) = 0.162$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$S = 1.08$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0823P)^2 + 2.7445P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
10588 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
523 parameters	$\Delta_{\text{max}} = 2.81 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta_{\text{min}} = -1.25 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Special Details:

Geometry. All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those

based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional Atomic Coordinates and Isotropic or Equivalent Isotropic Displacement Parameters (\AA^2):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
S1	0.33904 (16)	0.13924 (15)	0.08504 (11)	0.0316 (3)	
F2	0.3650 (4)	0.2526 (4)	0.0287 (3)	0.0411 (9)	
F1	0.1804 (4)	0.2080 (4)	0.0395 (3)	0.0392 (9)	
F5	0.3752 (4)	0.0913 (4)	-0.0003 (3)	0.0485 (11)	
F4	0.5006 (4)	0.0683 (4)	0.1234 (3)	0.0497 (12)	
S2	0.85506 (18)	0.12656 (16)	0.08689 (10)	0.0364 (4)	
F7	1.0158 (4)	0.0590 (4)	0.0746 (3)	0.0443 (10)	
F6	0.8804 (5)	0.2400 (4)	0.0904 (3)	0.0450 (10)	
C11	0.4432 (3)	0.4950 (2)	0.08743 (18)	0.0819 (9)	
C12	0.9461 (3)	0.49230 (19)	0.91629 (17)	0.0745 (8)	
O7	-0.0006 (4)	0.5188 (4)	0.3069 (3)	0.0276 (9)	
O1	0.5074 (4)	0.5152 (4)	-0.3147 (3)	0.0296 (9)	
O3	0.8175 (4)	0.2126 (4)	-0.3779 (3)	0.0272 (9)	
F9	0.6978 (4)	0.1913 (4)	0.1072 (3)	0.0489 (11)	
F3	0.3164 (5)	0.0216 (4)	0.1346 (3)	0.0465 (10)	
F8	0.9005 (5)	0.0727 (5)	0.1944 (3)	0.0601 (13)	
F10	0.8321 (5)	0.0105 (4)	0.0922 (3)	0.0484 (11)	
O8	-0.1501 (4)	0.5655 (4)	0.4098 (3)	0.0299 (9)	
O2	0.3591 (5)	0.5629 (4)	-0.4387 (3)	0.0343 (10)	
F11	-0.3319 (5)	0.7564 (5)	0.2778 (4)	0.0759 (18)	
C17	-0.1185 (6)	0.5812 (5)	0.3324 (4)	0.0251 (11)	
C13	0.3918 (6)	0.5781 (6)	-0.3704 (4)	0.0279 (12)	
I1	0.65742 (4)	0.37170 (3)	-0.36219 (2)	0.02476 (11)	
I2	0.15031 (4)	0.37547 (3)	0.42196 (2)	0.02367 (11)	
C10	0.2946 (5)	0.1954 (5)	0.1818 (4)	0.0210 (11)	
C9	0.3716 (6)	0.2489 (5)	0.2083 (4)	0.0247 (12)	
H9	0.4499	0.2496	0.1801	0.03*	
C8	0.3307 (6)	0.3012 (5)	0.2772 (4)	0.0239 (11)	
H8	0.3784	0.3406	0.2945	0.029*	

C11	0.1825 (6)	0.1866 (5)	0.2252 (4)	0.0271 (12)	
H11	0.134	0.1482	0.2072	0.032*	
C6	0.8398 (6)	0.2960 (5)	-0.1849 (4)	0.0227 (11)	
H6	0.8894	0.333	-0.2227	0.027*	
C1	0.7223 (5)	0.2919 (5)	-0.2206 (4)	0.0226 (11)	
C3	0.6873 (6)	0.1873 (5)	-0.0734 (4)	0.0259 (12)	
H3	0.6376	0.1507	-0.0355	0.031*	
C2	0.6455 (6)	0.2380 (5)	-0.1670 (4)	0.0285 (12)	
H2	0.5679	0.2359	-0.1933	0.034*	
C5	0.8806 (6)	0.2434 (5)	-0.0911 (4)	0.0249 (11)	
H5	0.9599	0.243	-0.065	0.03*	
C4	0.8034 (6)	0.1913 (5)	-0.0361 (4)	0.0231 (11)	
C12	0.1431 (6)	0.2360 (5)	0.2963 (4)	0.0243 (12)	
H12	0.0687	0.2303	0.3274	0.029*	
F18	1.0045 (4)	0.0086 (4)	-0.3871 (3)	0.0432 (10)	
F16	1.1691 (4)	0.0537 (4)	-0.3544 (3)	0.0474 (11)	
F17	1.0699 (4)	0.1230 (4)	-0.4931 (3)	0.0454 (11)	
F13	-0.1674 (5)	0.7446 (5)	0.1945 (3)	0.0679 (15)	
F14	0.3458 (5)	0.7347 (5)	-0.3031 (4)	0.0685 (16)	
C16	1.0479 (6)	0.0954 (6)	-0.4049 (4)	0.0312 (13)	
O4	0.9758 (5)	0.2892 (5)	-0.3854 (4)	0.0478 (13)	
F12	-0.2733 (6)	0.6339 (6)	0.2023 (4)	0.0835 (19)	
C18	-0.2234 (6)	0.6818 (6)	0.2502 (5)	0.0356 (15)	
F15	0.1873 (6)	0.7609 (6)	-0.3999 (5)	0.112 (3)	
C14	0.2870 (7)	0.6810 (7)	-0.3365 (5)	0.0403 (17)	
C15	0.9412 (6)	0.2112 (6)	-0.3871 (4)	0.0280 (13)	
O5	0.3074 (4)	0.2153 (4)	0.5131 (3)	0.0287 (9)	
F21	0.5915 (5)	0.1095 (4)	0.6558 (3)	0.0598 (13)	
O6	0.4685 (5)	0.2896 (5)	0.4825 (4)	0.0512 (14)	
F20	0.4906 (7)	0.0129 (5)	0.6223 (6)	0.117 (3)	
F19	0.2251 (7)	0.6350 (6)	-0.2700 (6)	0.111 (3)	
C7	0.2167 (5)	0.2936 (5)	0.3198 (4)	0.0204 (10)	
C20	0.5399 (7)	0.0917 (6)	0.5879 (5)	0.0387 (16)	
C19	0.4317 (6)	0.2124 (5)	0.5209 (4)	0.0292 (13)	
F22	0.6473 (7)	0.0417 (6)	0.5468 (4)	0.111 (3)	
C22	0.9381 (16)	0.4833 (14)	1.0261 (11)	0.049 (4)	0.5
C21	0.564 (2)	0.5117 (18)	0.0198 (12)	0.062 (5)	0.5

Atomic Displacement Parameters (\AA^2):

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0.0314 (7)	0.0315 (8)	0.0287 (8)	-0.0044 (6)	-0.0011 (6)	-0.0183 (6)
F2	0.055 (2)	0.050 (2)	0.029 (2)	-0.026 (2)	0.0150 (17)	-0.0216 (18)
F1	0.0326 (19)	0.045 (2)	0.034 (2)	-0.0054 (17)	-0.0062 (15)	-0.0202 (18)
F5	0.051 (2)	0.056 (3)	0.039 (2)	-0.008 (2)	0.0037 (19)	-0.038 (2)
F4	0.0264 (18)	0.063 (3)	0.051 (3)	0.0034 (18)	-0.0027 (17)	-0.039 (2)
S2	0.0420 (9)	0.0435 (10)	0.0197 (7)	-0.0198 (8)	0.0029 (6)	-0.0022 (7)
F7	0.037 (2)	0.045 (2)	0.033 (2)	-0.0101 (18)	-0.0070 (16)	0.0020 (18)
F6	0.061 (3)	0.057 (3)	0.0251 (19)	-0.032 (2)	-0.0011 (18)	-0.0130 (18)
Cl1	0.131 (2)	0.0430 (12)	0.0631 (15)	-0.0276 (14)	0.0522 (15)	-0.0195 (10)
Cl2	0.109 (2)	0.0364 (11)	0.0561 (13)	-0.0122 (12)	-0.0399 (13)	-0.0104 (9)
O7	0.0241 (19)	0.030 (2)	0.0167 (18)	-0.0022 (17)	0.0002 (15)	-0.0050 (16)
O1	0.027 (2)	0.028 (2)	0.027 (2)	-0.0025 (17)	-0.0083 (16)	-0.0127 (18)
O3	0.031 (2)	0.030 (2)	0.026 (2)	-0.0148 (18)	0.0025 (16)	-0.0150 (17)
F9	0.048 (2)	0.073 (3)	0.033 (2)	-0.029 (2)	0.0183 (18)	-0.023 (2)
F3	0.067 (3)	0.029 (2)	0.045 (2)	-0.017 (2)	-0.003 (2)	-0.0208 (18)
F8	0.075 (3)	0.075 (3)	0.022 (2)	-0.036 (3)	-0.001 (2)	0.002 (2)
F10	0.062 (3)	0.039 (2)	0.039 (2)	-0.030 (2)	0.002 (2)	0.0059 (18)
O8	0.034 (2)	0.036 (2)	0.025 (2)	-0.0163 (19)	0.0088 (17)	-0.0148 (18)
O2	0.033 (2)	0.038 (3)	0.030 (2)	-0.0124 (19)	-0.0084 (18)	-0.011 (2)
F11	0.047 (3)	0.077 (4)	0.057 (3)	0.019 (2)	0.009 (2)	-0.022 (3)
C17	0.022 (2)	0.026 (3)	0.027 (3)	-0.010 (2)	0.002 (2)	-0.009 (2)

C13	0.024 (3)	0.033 (3)	0.029 (3)	-0.012 (2)	-0.002 (2)	-0.011 (3)
I1	0.02587 (18)	0.0265 (2)	0.02057 (18)	-0.00757 (15)	-0.00334 (13)	-0.01061 (15)
I2	0.02524 (18)	0.0259 (2)	0.01523 (17)	-0.00632 (14)	0.00329 (12)	-0.00676 (14)
C10	0.021 (2)	0.020 (3)	0.018 (2)	-0.004 (2)	0.0002 (19)	-0.008 (2)
C9	0.022 (2)	0.028 (3)	0.026 (3)	-0.010 (2)	0.005 (2)	-0.012 (2)
C8	0.029 (3)	0.027 (3)	0.021 (3)	-0.014 (2)	0.007 (2)	-0.013 (2)
C11	0.030 (3)	0.026 (3)	0.028 (3)	-0.015 (2)	-0.001 (2)	-0.007 (2)
C6	0.025 (3)	0.024 (3)	0.017 (2)	-0.010 (2)	-0.001 (2)	-0.005 (2)
C1	0.019 (2)	0.025 (3)	0.023 (3)	-0.007 (2)	-0.0017 (19)	-0.010 (2)
C3	0.025 (3)	0.029 (3)	0.026 (3)	-0.015 (2)	0.006 (2)	-0.009 (2)
C2	0.029 (3)	0.025 (3)	0.035 (3)	-0.014 (2)	0.004 (2)	-0.010 (3)
C5	0.026 (3)	0.028 (3)	0.019 (3)	-0.012 (2)	0.000 (2)	-0.005 (2)
C4	0.026 (3)	0.023 (3)	0.018 (2)	-0.010 (2)	0.003 (2)	-0.005 (2)
C12	0.019 (2)	0.031 (3)	0.021 (3)	-0.011 (2)	0.002 (2)	-0.005 (2)
F18	0.042 (2)	0.030 (2)	0.060 (3)	-0.0143 (18)	0.0108 (19)	-0.0212 (19)
F16	0.035 (2)	0.053 (3)	0.037 (2)	-0.0103 (19)	-0.0017 (17)	-0.0031 (19)
F17	0.052 (2)	0.045 (2)	0.0252 (19)	-0.0035 (19)	0.0094 (17)	-0.0158 (17)
F13	0.040 (2)	0.069 (3)	0.051 (3)	-0.012 (2)	-0.013 (2)	0.024 (2)
F14	0.041 (2)	0.067 (3)	0.105 (4)	-0.004 (2)	0.000 (3)	-0.066 (3)
C16	0.029 (3)	0.031 (3)	0.027 (3)	-0.007 (2)	0.002 (2)	-0.009 (3)
O4	0.045 (3)	0.045 (3)	0.076 (4)	-0.026 (2)	0.027 (3)	-0.042 (3)
F12	0.074 (4)	0.084 (4)	0.075 (4)	-0.020 (3)	-0.044 (3)	-0.019 (3)
C18	0.025 (3)	0.040 (4)	0.038 (4)	-0.008 (3)	-0.001 (3)	-0.016 (3)
F15	0.079 (4)	0.093 (4)	0.095 (5)	0.050 (3)	-0.050 (3)	-0.062 (4)
C14	0.023 (3)	0.049 (4)	0.044 (4)	-0.006 (3)	-0.003 (3)	-0.022 (3)
C15	0.035 (3)	0.034 (3)	0.016 (3)	-0.014 (3)	0.003 (2)	-0.010 (2)
O5	0.034 (2)	0.029 (2)	0.0171 (19)	-0.0108 (18)	-0.0005 (16)	-0.0037 (16)
F21	0.065 (3)	0.049 (3)	0.045 (3)	-0.010 (2)	-0.030 (2)	-0.006 (2)
O6	0.045 (3)	0.044 (3)	0.054 (3)	-0.025 (2)	-0.014 (2)	0.008 (3)
F20	0.088 (4)	0.055 (3)	0.162 (7)	-0.046 (3)	-0.080 (4)	0.059 (4)
F19	0.093 (5)	0.086 (5)	0.166 (7)	-0.035 (4)	0.094 (5)	-0.062 (5)

C7	0.021 (2)	0.021 (3)	0.018 (2)	-0.006 (2)	0.0009 (19)	-0.007 (2)
C20	0.044 (4)	0.023 (3)	0.033 (3)	-0.003 (3)	-0.018 (3)	-0.001 (3)
C19	0.034 (3)	0.021 (3)	0.027 (3)	-0.009 (2)	-0.001 (2)	-0.004 (2)
F22	0.108 (5)	0.071 (4)	0.066 (4)	0.044 (4)	0.009 (3)	-0.022 (3)
C22	0.043 (8)	0.038 (8)	0.051 (9)	-0.009 (6)	0.000 (7)	-0.005 (7)
C21	0.062 (11)	0.076 (13)	0.046 (10)	-0.025 (10)	0.007 (8)	-0.021 (9)

Geometric Parameters (Å, °):

S1—F2	1.578 (5)	C8—H8	0.93
S1—F5	1.579 (4)	C11—C12	1.390 (8)
S1—F3	1.581 (5)	C11—H11	0.93
S1—F4	1.584 (4)	C6—C5	1.381 (8)
S1—F1	1.585 (4)	C6—C1	1.389 (8)
S1—C10	1.805 (6)	C6—H6	0.93
S2—F10	1.572 (5)	C1—C2	1.383 (8)
S2—F8	1.580 (5)	C3—C2	1.379 (8)
S2—F6	1.589 (5)	C3—C4	1.383 (8)
S2—F7	1.593 (5)	C3—H3	0.93
S2—F9	1.593 (5)	C2—H2	0.93
S2—C4	1.807 (6)	C5—C4	1.384 (8)
C11—C21 ⁱ	1.675 (18)	C5—H5	0.93
C11—C21	1.678 (19)	C12—C7	1.379 (8)
C12—C22	1.655 (17)	C12—H12	0.93
C12—C22 ⁱⁱ	1.693 (18)	F18—C16	1.320 (8)
O7—C17	1.299 (7)	F16—C16	1.318 (7)
O7—I2	2.180 (5)	F17—C16	1.336 (7)
O1—C13	1.295 (7)	F13—C18	1.300 (8)
O1—I1	2.178 (4)	F14—C14	1.295 (8)
O3—C15	1.305 (7)	C16—C15	1.541 (8)
O3—I1	2.115 (4)	O4—C15	1.198 (8)
O8—C17	1.209 (7)	F12—C18	1.314 (8)
O2—C13	1.197 (7)	F15—C14	1.283 (8)
F11—C18	1.311 (8)	C14—F19	1.325 (10)
C17—C18	1.539 (9)	O5—C19	1.303 (8)
C13—C14	1.550 (9)	F21—C20	1.297 (8)

I1—C1	2.091 (6)	O6—C19	1.197 (8)
I2—C7	2.088 (5)	F20—C20	1.291 (9)
I2—O5	2.110 (5)	C20—F22	1.308 (9)
C10—C11	1.379 (8)	C20—C19	1.541 (8)
C10—C9	1.383 (8)	C22—C22 ⁱⁱ	1.66 (3)
C9—C8	1.381 (8)	C22—C12 ⁱⁱ	1.693 (18)
C9—H9	0.93	C21—C21 ⁱ	1.66 (4)
C8—C7	1.386 (7)	C21—C11 ⁱ	1.675 (18)
F2—S1—F5	87.7 (2)	C5—C6—H6	121.2
F2—S1—F3	175.3 (2)	C1—C6—H6	121.2
F5—S1—F3	87.6 (3)	C2—C1—C6	123.2 (5)
F2—S1—F4	89.3 (3)	C2—C1—I1	118.3 (4)
F5—S1—F4	88.2 (2)	C6—C1—I1	118.5 (4)
F3—S1—F4	90.4 (3)	C2—C3—C4	119.8 (5)
F2—S1—F1	89.8 (3)	C2—C3—H3	120.1
F5—S1—F1	87.5 (2)	C4—C3—H3	120.1
F3—S1—F1	90.1 (3)	C3—C2—C1	118.1 (6)
F4—S1—F1	175.6 (2)	C3—C2—H2	120.9
F2—S1—C10	92.3 (2)	C1—C2—H2	120.9
F5—S1—C10	179.1 (3)	C6—C5—C4	120.1 (5)
F3—S1—C10	92.4 (3)	C6—C5—H5	120
F4—S1—C10	92.8 (2)	C4—C5—H5	120
F1—S1—C10	91.5 (2)	C3—C4—C5	121.2 (5)
F10—S2—F8	88.3 (3)	C3—C4—S2	119.2 (4)
F10—S2—F6	175.3 (2)	C5—C4—S2	119.6 (4)
F8—S2—F6	87.0 (3)	C7—C12—C11	118.5 (5)
F10—S2—F7	90.9 (3)	C7—C12—H12	120.7
F8—S2—F7	87.8 (3)	C11—C12—H12	120.7
F6—S2—F7	89.5 (3)	F16—C16—F18	108.9 (5)
F10—S2—F9	89.6 (3)	F16—C16—F17	107.5 (5)
F8—S2—F9	88.0 (3)	F18—C16—F17	108.5 (5)
F6—S2—F9	89.7 (3)	F16—C16—C15	110.2 (5)
F7—S2—F9	175.7 (2)	F18—C16—C15	112.6 (5)
F10—S2—C4	93.0 (3)	F17—C16—C15	109.1 (5)
F8—S2—C4	178.7 (3)	F13—C18—F11	108.8 (6)
F6—S2—C4	91.7 (3)	F13—C18—F12	107.5 (7)

F7—S2—C4	92.3 (3)	F11—C18—F12	106.1 (6)
F9—S2—C4	91.9 (3)	F13—C18—C17	112.8 (5)
C21 ⁱ —C11—C21	59.5 (12)	F11—C18—C17	111.2 (6)
C22—C12—C22 ⁱⁱ	59.4 (10)	F12—C18—C17	110.0 (6)
C17—O7—I2	112.9 (4)	F15—C14—F14	109.2 (7)
C13—O1—I1	111.9 (4)	F15—C14—F19	105.4 (7)
C15—O3—I1	116.9 (4)	F14—C14—F19	106.9 (7)
O8—C17—O7	127.1 (5)	F15—C14—C13	112.1 (6)
O8—C17—C18	120.9 (5)	F14—C14—C13	113.4 (5)
O7—C17—C18	112.0 (5)	F19—C14—C13	109.4 (6)
O2—C13—O1	128.4 (6)	O4—C15—O3	127.2 (6)
O2—C13—C14	120.3 (5)	O4—C15—C16	119.6 (6)
O1—C13—C14	111.3 (5)	O3—C15—C16	113.1 (5)
C1—I1—O3	86.9 (2)	C19—O5—I2	116.5 (4)
C1—I1—O1	80.8 (2)	C12—C7—C8	122.8 (5)
O3—I1—O1	167.70 (16)	C12—C7—I2	118.3 (4)
C7—I2—O5	86.2 (2)	C8—C7—I2	118.9 (4)
C7—I2—O7	81.58 (19)	F20—C20—F21	107.7 (7)
O5—I2—O7	167.64 (16)	F20—C20—F22	107.7 (7)
C11—C10—C9	122.2 (5)	F21—C20—F22	105.3 (7)
C11—C10—S1	118.8 (4)	F20—C20—C19	113.9 (6)
C9—C10—S1	119.0 (4)	F21—C20—C19	111.2 (6)
C8—C9—C10	119.2 (5)	F22—C20—C19	110.5 (6)
C8—C9—H9	120.4	O6—C19—O5	128.0 (6)
C10—C9—H9	120.4	O6—C19—C20	119.1 (6)
C9—C8—C7	118.3 (5)	O5—C19—C20	112.9 (6)
C9—C8—H8	120.8	C12—C22—C22 ⁱⁱ	61.4 (10)
C7—C8—H8	120.8	C12—C22—C12 ⁱⁱ	120.6 (10)
C10—C11—C12	118.9 (5)	C22 ⁱⁱ —C22—C12 ⁱⁱ	59.1 (10)
C10—C11—H11	120.6	C21 ⁱ —C21—C11 ⁱ	60.3 (11)
C12—C11—H11	120.6	C21 ⁱ —C21—C11	60.1 (11)
C5—C6—C1	117.6 (5)	C11 ⁱ —C21—C11	120.5 (11)

Symmetry Codes: (i) -x+1, -y+1, -z; (ii) -x+2, -y+1, -z+2

Kristallographische Daten von I₂SbF₆

Crystal Data:

F ₆ SbI ₂	$Z = 2$
$M_r = 410.69$	$F(000) = 422$
Triclinic, $P\bar{1}$	$D_x = 4.501 \text{ Mg m}^{-3}$
Hall symbol: $-P\ 1$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 5.8684 (13) \text{ \AA}$	Cell parameters from 0 reflections
$b = 7.9932 (17) \text{ \AA}$	$\theta = 1\text{--}20^\circ$
$c = 8.1406 (17) \text{ \AA}$	$\mu = 12.40 \text{ mm}^{-1}$
$\alpha = 76.742 (5)^\circ$	$T = 143 \text{ K}$
$\beta = 78.821 (4)^\circ$	Needle, black
$\gamma = 79.980 (4)^\circ$	$0.01 \times 0.1 \times 0.35 \text{ mm}$
$V = 361.25 (13) \text{ \AA}^3$	

Data Collection:

Bruker P4 diffractometer	$R_{\text{int}} = 0.022$
Radiation source: sealed tube	$\theta_{\text{max}} = 30.6^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.6^\circ$
ω scans	$h = -8 \rightarrow 8$
4476 measured reflections	$k = -9 \rightarrow 11$
2155 independent reflections	$l = -11 \rightarrow 11$
2009 reflections with $I > 2\sigma(I)$	

Refinement:

Refinement on F^2	0 constraints
Least-squares matrix: full	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0324P)^2 + 1.5121P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.027$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
$wR(F^2) = 0.070$	$\Delta_{\text{max}} = 1.53 \text{ e \AA}^{-3}$
$S = 1.13$	$\Delta_{\text{min}} = -2.34 \text{ e \AA}^{-3}$
2155 reflections	Extinction correction: <i>SHELXL</i> , $F_c^* = kF_c[1 + 0.001 \times F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
83 parameters	Extinction coefficient: 0.0212 (9)
0 restraints	

Special Details:

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional Atomic Coordinates and Isotropic or Equivalent Isotropic Displacement Parameters (\AA^2):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
I1	0.87772 (6)	0.10248 (4)	0.76921 (4)	0.02285 (11)
I2	1.10903 (5)	0.24447 (4)	0.92647 (4)	0.01831 (10)
Sb1	0.56205 (5)	-0.30032 (4)	0.68296 (4)	0.01418 (10)
F2	0.3039 (6)	-0.4187 (5)	0.7629 (4)	0.0324 (8)
F4	0.6928 (7)	-0.4091 (5)	0.8805 (5)	0.0388 (9)
F5	0.8186 (7)	-0.1763 (6)	0.6131 (5)	0.0366 (8)
F1	0.4388 (9)	-0.1851 (6)	0.4882 (5)	0.0487 (12)
F6	0.4157 (7)	-0.1244 (5)	0.8014 (6)	0.0410 (9)
F3	0.7224 (8)	-0.4767 (6)	0.5772 (7)	0.0530 (12)

Atomic Displacement Parameters (\AA^2):

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
I1	0.02894 (18)	0.02605 (18)	0.01634 (16)	-0.00695 (13)	-0.01087 (12)	-0.00143 (12)
I2	0.01978 (16)	0.01375 (15)	0.02264 (16)	-0.00258 (11)	-0.00562 (11)	-0.00408 (11)
Sb1	0.01809 (15)	0.01317 (15)	0.01222 (15)	-0.00255 (10)	-0.00572 (10)	-0.00138 (10)
F2	0.0325 (17)	0.038 (2)	0.0296 (18)	-0.0204 (15)	-0.0066 (14)	-0.0003 (15)
F4	0.051 (2)	0.0335 (19)	0.0348 (19)	-0.0120 (17)	-0.0316 (17)	0.0120 (15)
F5	0.0368 (19)	0.048 (2)	0.0289 (17)	-0.0272 (17)	-0.0022 (14)	-0.0024 (16)
F1	0.073 (3)	0.045 (2)	0.034 (2)	-0.028 (2)	-0.040 (2)	0.0202 (17)
F6	0.038 (2)	0.036 (2)	0.054 (2)	0.0040	-0.0043	-0.0299

				(16)	(17)	(19)
F3	0.043 (2)	0.054 (3)	0.075 (3)	0.0037 (19)	-0.006 (2)	-0.050 (3)

Geometric Parameters (Å, °):

I1—I2	2.5780 (5)	Sb1—F5	1.871 (4)
Sb1—F3	1.842 (4)	Sb1—F6	1.878 (4)
Sb1—F1	1.851 (3)	Sb1—F4	1.880 (3)
Sb1—F2	1.857 (3)		
F3—Sb1—F1	92.1 (2)	F2—Sb1—F6	90.38 (18)
F3—Sb1—F2	91.5 (2)	F5—Sb1—F6	86.98 (19)
F1—Sb1—F2	91.25 (17)	F3—Sb1—F4	89.2 (2)
F3—Sb1—F5	91.1 (2)	F1—Sb1—F4	177.62 (17)
F1—Sb1—F5	90.35 (18)	F2—Sb1—F4	90.74 (16)
F2—Sb1—F5	176.95 (16)	F5—Sb1—F4	87.60 (17)
F3—Sb1—F6	175.7 (2)	F6—Sb1—F4	86.93 (19)
F1—Sb1—F6	91.7 (2)		

Kristallographische Daten von IBr₂SbF₆

Crystal Data:

Br ₄ F ₁₂ I ₂ Sb ₂	$F(000) = 4455$
$M_r = 855.09$	$D_x = 4.015 \text{ Mg m}^{-3}$
Trigonal, $R\bar{3}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Hall symbol: $-R\ 3$	Cell parameters from 0 reflections
$a = 23.736 (8) \text{ \AA}$	$\theta = 2\text{--}19^\circ$
$c = 8.636 (4) \text{ \AA}$	$\mu = 15.38 \text{ mm}^{-1}$
$V = 4214 (3) \text{ \AA}^3$	$T = 143 \text{ K}$
$Z = 3$	$0 \times 0 \times 0 \text{ mm}$

Data Collection:

Graphite monochromator	$\theta_{\max} = 30.5^\circ$, $\theta_{\min} = 1.7^\circ$
11403 measured reflections	$h = -32 \rightarrow 33$
2851 independent reflections	$k = -33 \rightarrow 33$

2342 reflections with $I > 2\sigma(I)$ $l = -7 \rightarrow 12$
 $R_{\text{int}} = 0.034$

Refinement:

Refinement on F^2	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.031$	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$wR(F^2) = 0.076$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$S = 1.06$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0353P)^2 + 69.5097P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
2851 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 8.054$
106 parameters	$\Delta_{\text{max}} = 6.62 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta_{\text{min}} = -7.85 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 constraints	

Special Details:

Geometry. All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional Atomic Coordinates and Isotropic or Equivalent Isotropic Displacement Parameters (\AA^2):

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Sb2	0	0	0.5	0.0512 (4)	
F7	0.05835 (18)	0.06944 (18)	0.3721 (8)	0.0559 (16)	

Sb1	0.024203 (15)	0.187831 (15)	0.16782 (4)	0.00754 (8)	
F1	-0.04468 (15)	0.17893 (16)	0.0454 (4)	0.0166 (6)	
F2	0.03517 (15)	0.13021 (16)	0.0378 (4)	0.0177 (7)	
F3	-0.03449 (15)	0.11697 (15)	0.2921 (4)	0.0148 (6)	
F4	0.08217 (16)	0.25957 (16)	0.0471 (4)	0.0177 (7)	
F5	0.01465 (16)	0.24388 (15)	0.3062 (4)	0.0168 (6)	
F6	0.09459 (15)	0.19749 (15)	0.2915 (4)	0.0172 (7)	
I1	0.195125 (15)	0.169085 (15)	0.32589 (4)	0.00900 (8)	
Br1	0.29299 (2)	0.16067 (3)	0.35904 (6)	0.01466 (12)	
Br2	0.25203 (3)	0.28814 (2)	0.32945 (6)	0.01560 (12)	
F8	0	0	0.020 (2)	0.028 (3)*	0.5

Atomic Displacement Parameters (\AA^2):

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Sb2	0.0057 (2)	0.0057 (2)	0.1423 (15)	0.00283 (12)	0	0
F7	0.0100 (17)	0.0096 (18)	0.146 (5)	0.0030 (15)	0.004 (2)	0.009 (2)
Sb1	0.00598 (14)	0.00702 (15)	0.00892 (15)	0.00272 (11)	0.00008 (11)	-0.00035 (11)
F1	0.0119 (14)	0.0217 (16)	0.0172 (16)	0.0092 (13)	-0.0053 (12)	0.0010 (13)
F2	0.0155 (15)	0.0171 (16)	0.0208 (16)	0.0083 (13)	-0.0004 (13)	-0.0066 (13)
F3	0.0099 (14)	0.0126 (14)	0.0189 (16)	0.0035 (12)	0.0026 (12)	0.0048 (12)
F4	0.0149 (15)	0.0139 (15)	0.0189 (16)	0.0031 (13)	0.0059 (13)	0.0067 (12)
F5	0.0210 (16)	0.0124 (14)	0.0187 (16)	0.0096 (13)	0.0033 (13)	-0.0035 (12)
F6	0.0114 (14)	0.0176 (16)	0.0222 (17)	0.0069 (13)	-0.0051 (12)	-0.0003 (13)

I1	0.00830 (14)	0.00874 (14)	0.00913 (15)	0.00364 (11)	-0.00102 (10)	-0.00032 (10)
Br1	0.0119 (2)	0.0162 (2)	0.0174 (3)	0.0082 (2)	-0.00257 (19)	-0.00292 (19)
Br2	0.0165 (3)	0.0101 (2)	0.0189 (3)	0.00566 (19)	-0.0014 (2)	0.00095 (19)

Geometric Parameters (Å, °):

SB2—F7 ⁱ	1.890 (5)	Sb1—F5	1.885 (3)
SB2—F7 ⁱⁱ	1.890 (5)	Sb1—F2	1.885 (3)
SB2—F7	1.890 (5)	Sb1—F3	1.892 (3)
SB2—F7 ⁱⁱⁱ	1.890 (5)	Sb1—F6	1.898 (3)
SB2—F7 ^{iv}	1.890 (5)	I1—Br1	2.4458 (10)
SB2—F7 ^v	1.890 (5)	I1—Br2	2.4482 (10)
Sb1—F1	1.868 (3)		
Sb1—F4	1.880 (3)		
F7 ⁱ —SB2—F7 ⁱⁱ	90.7 (3)	F1—Sb1—F5	91.80 (15)
F7 ⁱ —SB2—F7	89.3 (3)	F4—Sb1—F5	90.24 (15)
F7 ⁱⁱ —SB2—F7	90.7 (3)	F1—Sb1—F2	90.66 (14)
F7 ⁱ —SB2—F7 ⁱⁱⁱ	89.3 (3)	F4—Sb1—F2	91.31 (15)
F7 ⁱⁱ —SB2—F7 ⁱⁱⁱ	180.00 (16)	F5—Sb1—F2	177.10 (15)
F7—SB2—F7 ⁱⁱⁱ	89.3 (3)	F1—Sb1—F3	90.38 (14)
F7 ⁱ —SB2—F7 ^{iv}	180.0 (2)	F4—Sb1—F3	178.66 (14)
F7 ⁱⁱ —SB2—F7 ^{iv}	89.3 (3)	F5—Sb1—F3	88.43 (14)
F7—SB2—F7 ^{iv}	90.7 (3)	F2—Sb1—F3	90.02 (14)
F7 ⁱⁱⁱ —SB2—F7 ^{iv}	90.7 (3)	F1—Sb1—F6	179.57 (16)
F7 ⁱ —SB2—F7 ^v	90.7 (3)	F4—Sb1—F6	90.07 (14)
F7 ⁱⁱ —SB2—F7 ^v	89.3 (3)	F5—Sb1—F6	88.11 (15)
F7—SB2—F7 ^v	180.0 (4)	F2—Sb1—F6	89.44 (15)
F7 ⁱⁱⁱ —SB2—F7 ^v	90.7 (3)	F3—Sb1—F6	90.03 (14)
F7 ^{iv} —SB2—F7 ^v	89.3 (3)	Br1—I1—Br2	95.41 (2)
F1—Sb1—F4	89.52 (15)		

Symmetry codes: (i) $-x+y, -x, z$; (ii) $y, -x+y, -z+1$; (iii) $-y, x-y, z$; (iv) $x-y, x, -z+1$; (v) $-x, -y, -z+1$.

Kristallographische Daten von $[p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IFCl}]_2 \cdot \text{Br}_2$

Crystal Data:

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{F}_8\text{I}_2$	$V = 944 (2) \text{ \AA}^3$
$M_r = 788.71$	$Z = 4$
$a = 6.139 (9) \text{ \AA}$	$F(000) = 828$
$b = 7.411 (11) \text{ \AA}$	$D_x = 3.205 \text{ Mg m}^{-3}$
$c = 21.17 (3) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$\alpha = 97.89 (2)^\circ$	$\mu = 12.14 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 98.34^\circ$	$T = 143 \text{ K}$
$\gamma = 90^\circ$	

Data Collection:

Radiation source: fine-focus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.095$
Graphite monochromator	$\theta_{\text{max}} = 29.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.0^\circ$
8806 measured reflections	$h = -8 \rightarrow 6$
4557 independent reflections	$k = -9 \rightarrow 10$
2705 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$l = -28 \rightarrow 25$

Refinement:

Refinement on F^2	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.225$	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$wR(F^2) = 0.537$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$S = 1.84$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.2P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
4557 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.359$
153 parameters	$\Delta_{\text{max}} = 8.19 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta_{\text{min}} = -9.68 \text{ e \AA}^{-3}$

Special Details:

Geometry. All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional Atomic Coordinates and Isotropic or Equivalent Isotropic Displacement Parameters (\AA^2):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
I2	0.9036 (4)	0.7695 (3)	0.12949 (11)	0.0319 (7)
Br2	0.9231 (7)	0.2596 (4)	0.03181 (16)	0.0332 (8)
I1	1.4039 (4)	0.3377 (3)	0.12980 (11)	0.0322 (7)
Br3	0.4239 (7)	0.7676 (4)	0.03189 (17)	0.0336 (9)
Cl1	1.6049 (17)	0.4518 (14)	0.1775 (5)	0.046 (2)*
F7	0.710 (5)	0.628 (4)	0.0856 (15)	0.070 (8)*
F8	1.223 (4)	0.188 (3)	0.0863 (12)	0.051 (6)*
F5	1.154 (5)	1.545 (4)	0.6080 (14)	0.066 (7)*
F6	0.792 (6)	1.524 (5)	0.5600 (18)	0.090 (10)*
Cl2	1.126 (3)	0.886 (2)	0.1816 (9)	0.066 (4)*
C9	1.421 (5)	0.436 (4)	0.2725 (15)	0.024 (6)*
F1	0.358 (5)	0.868 (4)	0.3927 (15)	0.079 (9)*
F4	0.993 (6)	1.795 (5)	0.5926 (17)	0.093 (10)*
C12	1.328 (5)	0.440 (5)	0.3286 (17)	0.033 (7)*
C13	1.143 (5)	0.368 (4)	0.3295 (16)	0.028 (6)*
C7	0.527 (6)	0.938 (5)	0.3959 (18)	0.033 (7)*
C3	0.830 (6)	0.833 (5)	0.326 (2)	0.044 (9)*
F2	0.684 (14)	0.962 (9)	0.440 (4)	0.23 (3)*
F3	0.512 (6)	1.121 (6)	0.4042 (19)	0.105 (12)*
C4	0.641 (6)	0.893 (5)	0.3310 (19)	0.040 (8)*
C6	0.580 (5)	0.900 (4)	0.2169 (16)	0.031 (7)*
C8	1.274 (6)	0.363 (5)	0.2191 (18)	0.035 (7)*

C1	0.774 (5)	0.839 (4)	0.2140 (15)	0.023 (5)*
C10	1.076 (5)	0.282 (4)	0.2200 (16)	0.029 (6)*
C5	0.492 (5)	0.942 (4)	0.2753 (15)	0.025 (6)*
C11	1.004 (5)	0.292 (4)	0.2715 (16)	0.031 (7)*
C2	0.911 (6)	0.788 (5)	0.2719 (18)	0.037 (7)*
C14	0.951 (7)	1.634 (6)	0.607 (2)	0.047 (9)*
F11	1.069 (4)	0.895 (3)	0.1690 (14)	0.036 (6)*
F12	0.621 (5)	0.890 (4)	0.0797 (15)	0.068 (8)*
F14	1.122 (5)	0.367 (4)	0.0796 (15)	0.069 (8)*
F15	0.781 (5)	0.349 (4)	0.0116 (15)	0.075 (8)*
F13	0.280 (6)	0.868 (5)	0.0083 (17)	0.089 (10)*

Atomic Displacement Parameters (\AA^2):

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
I2	0.0438 (13)	0.0219 (10)	0.0349 (13)	0.0052 (7)	0.0267 (10)	-0.0007 (8)
Br2	0.060 (2)	0.0198 (14)	0.0263 (17)	0.0118 (12)	0.0224 (15)	0.0081 (11)
I1	0.0437 (13)	0.0272 (10)	0.0353 (13)	0.0132 (8)	0.0293 (10)	0.0135 (8)
Br3	0.062 (2)	0.0168 (13)	0.0273 (17)	0.0012 (12)	0.0228 (16)	0.0052 (11)

Geometric Parameters (\AA , $^\circ$):

I2—C12	1.767 (17)	C9—C8	1.38 (4)
I2—F7	1.67 (3)	F1—C7	1.15 (4)
I2—F11	1.46 (3)	F4—C14	1.31 (5)
I2—C1	2.06 (3)	C12—C13	1.26 (4)
I2—F12	2.15 (3)	C13—C11	1.43 (4)
Br2—F15	1.16 (3)	C13—C14 ⁱⁱ	1.53 (5)
Br2—F13 ⁱ	1.62 (3)	C7—F3	1.35 (5)
Br2—F14	1.60 (3)	C7—C4	1.63 (5)
Br2—F8	2.13 (3)	C7—F2	1.23 (9)
Br2—Br3 ⁱ	2.343 (7)	C3—C4	1.26 (5)
I1—F8	1.66 (2)	C3—C2	1.32 (5)
I1—C11	1.631 (10)	F2—F3	1.75 (9)
I1—F14	1.92 (3)	C4—C5	1.47 (5)

I1—C8	2.14 (4)	C6—C1	1.29 (4)
Br3—F13	1.25 (4)	C6—C5	1.41 (5)
Br3—F15 ⁱ	1.62 (3)	C8—C10	1.36 (4)
Br3—F12	1.65 (3)	C1—C2	1.48 (4)
Br3—Br2 ⁱ	2.343 (7)	C10—C11	1.23 (5)
F8—F14	1.48 (4)	C14—C13 ⁱⁱ	1.53 (5)
F5—C14	1.41 (5)	F15—Br3 ⁱ	1.62 (3)
F6—C14	1.45 (5)	F13—Br2 ⁱ	1.62 (3)
C9—C12	1.39 (5)		
C12—I2—F7	170.0 (12)	C12—C13—C14 ⁱⁱ	121 (3)
C12—I2—F11	10.2 (13)	C11—C13—C14 ⁱⁱ	116 (3)
F7—I2—F11	178.6 (15)	F1—C7—F3	111 (4)
C12—I2—C1	77.0 (9)	F1—C7—C4	114 (3)
F7—I2—C1	102.3 (13)	F3—C7—C4	104 (3)
F11—I2—C1	76.3 (13)	F1—C7—F2	132 (6)
C12—I2—F12	126.8 (10)	F3—C7—F2	86 (4)
F7—I2—F12	62.8 (13)	C4—C7—F2	104 (5)
F11—I2—F12	116.6 (13)	C4—C3—C2	126 (4)
C1—I2—F12	88.3 (11)	C7—F2—F3	50 (4)
F15—Br2—F13 ⁱ	69.4 (19)	C7—F3—F2	44 (3)
F15—Br2—F14	116.0 (19)	C3—C4—C5	122 (4)
F13 ⁱ —Br2—F14	171.5 (17)	C3—C4—C7	128 (4)
F15—Br2—F8	159.8 (16)	C5—C4—C7	110 (3)
F13 ⁱ —Br2—F8	130.4 (15)	C1—C6—C5	123 (3)
F14—Br2—F8	43.9 (13)	C10—C8—C9	126 (3)
F15—Br2—Br3 ⁱ	39.1 (15)	C10—C8—I1	118 (3)
F13 ⁱ —Br2—Br3 ⁱ	30.3 (13)	C9—C8—I1	115 (2)
F14—Br2—Br3 ⁱ	154.8 (11)	C6—C1—C2	121 (3)
F8—Br2—Br3 ⁱ	160.7 (7)	C6—C1—I2	124 (2)
F8—I1—C11	169.2 (9)	C2—C1—I2	114 (2)
F8—I1—F14	48.2 (12)	C11—C10—C8	119 (3)
C11—I1—F14	142.4 (10)	C6—C5—C4	112 (3)
F8—I1—C8	99.0 (13)	C10—C11—C13	119 (3)
C11—I1—C8	79.8 (10)	C3—C2—C1	115 (3)
F14—I1—C8	93.7 (13)	F4—C14—F5	104 (4)
F13—Br3—F15 ⁱ	67.9 (18)	F4—C14—C13 ⁱⁱ	116 (4)

F13—Br3—F12	110.7 (19)	F5—C14—C13 ⁱⁱ	112 (3)
F15 ⁱ —Br3—F12	176.1 (15)	F4—C14—F6	114 (4)
F13—Br3—Br2 ⁱ	41.0 (16)	F5—C14—F6	107 (3)
F15 ⁱ —Br3—Br2 ⁱ	26.9 (11)	C13 ⁱⁱ —C14—F6	103 (3)
F12—Br3—Br2 ⁱ	151.3 (11)	Br3—F12—I2	122.6 (16)
I1—F8—F14	75.5 (16)	Br2—F14—F8	87.5 (18)
I1—F8—Br2	124.0 (14)	Br2—F14—I1	143.8 (19)
F14—F8—Br2	48.6 (14)	F8—F14—I1	56.4 (14)
C12—C9—C8	111 (3)	Br2—F15—Br3 ⁱ	114 (2)
C13—C12—C9	123 (3)	Br3—F13—Br2 ⁱ	109 (2)
C12—C13—C11	122 (3)		

Symmetry Codes: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $-x+2, -y+2, -z+1$.

Kristallographische Daten von p -SF₅C₆H₄(OCOCF₃)₂ • ½ CH₂Cl₂

Crystal Data:

C ₁₀ H ₄ O ₄ F ₁₁ SiCl	$Z = 4$
$M_r = 597.55$	$F(000) = 1136$
Triclinic, $P\bar{1}$	$D_x = 2.232 \text{ Mg m}^{-3}$
Hall symbol: $-P\ 1$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 10.550 (11) \text{ \AA}$	Cell parameters from 0 reflections
$b = 12.734 (11) \text{ \AA}$	$\theta = 2\text{--}23^\circ$
$c = 15.318 (15) \text{ \AA}$	$\mu = 2.20 \text{ mm}^{-1}$
$\alpha = 72.91 (5)^\circ$	$T = 143 \text{ K}$
$\beta = 89.31 (8)^\circ$	Needle, colorless
$\gamma = 65.66 (5)^\circ$	$0.1 \times 0.18 \times 0.25 \text{ mm}$
$V = 1778 (3) \text{ \AA}^3$	

Data Collection:

Bruker P4 diffractometer	$R_{\text{int}} = 0.050$
Graphite monochromator	$\theta_{\text{max}} = 30.6^\circ, \theta_{\text{min}} = 1.9^\circ$
ω scans	$h = -15 \rightarrow 15$
28381 measured reflections	$k = -13 \rightarrow 18$

10588 independent reflections	$l = -21 \rightarrow 20$
7227 reflections with $I > 2\sigma(I)$	

Refinement:

Refinement on F^2	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.060$	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$wR(F^2) = 0.162$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$S = 1.08$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0823P)^2 + 2.7445P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
10588 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
523 parameters	$\Delta_{\max} = 2.81 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta_{\min} = -1.25 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 constraints	

Special Details:

Geometry. All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional Atomic Coordinates and Isotropic or Equivalent Isotropic Displacement Parameters (\AA^2):

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
S1	0.33904 (16)	0.13924 (15)	0.08504 (11)	0.0316 (3)	
F2	0.3650 (4)	0.2526 (4)	0.0287 (3)	0.0411 (9)	

F1	0.1804 (4)	0.2080 (4)	0.0395 (3)	0.0392 (9)
F5	0.3752 (4)	0.0913 (4)	-0.0003 (3)	0.0485 (11)
F4	0.5006 (4)	0.0683 (4)	0.1234 (3)	0.0497 (12)
S2	0.85506 (18)	0.12656 (16)	0.08689 (10)	0.0364 (4)
F7	1.0158 (4)	0.0590 (4)	0.0746 (3)	0.0443 (10)
F6	0.8804 (5)	0.2400 (4)	0.0904 (3)	0.0450 (10)
C11	0.4432 (3)	0.4950 (2)	0.08743 (18)	0.0819 (9)
C12	0.9461 (3)	0.49230 (19)	0.91629 (17)	0.0745 (8)
O7	-0.0006 (4)	0.5188 (4)	0.3069 (3)	0.0276 (9)
O1	0.5074 (4)	0.5152 (4)	-0.3147 (3)	0.0296 (9)
O3	0.8175 (4)	0.2126 (4)	-0.3779 (3)	0.0272 (9)
F9	0.6978 (4)	0.1913 (4)	0.1072 (3)	0.0489 (11)
F3	0.3164 (5)	0.0216 (4)	0.1346 (3)	0.0465 (10)
F8	0.9005 (5)	0.0727 (5)	0.1944 (3)	0.0601 (13)
F10	0.8321 (5)	0.0105 (4)	0.0922 (3)	0.0484 (11)
O8	-0.1501 (4)	0.5655 (4)	0.4098 (3)	0.0299 (9)
O2	0.3591 (5)	0.5629 (4)	-0.4387 (3)	0.0343 (10)
F11	-0.3319 (5)	0.7564 (5)	0.2778 (4)	0.0759 (18)
C17	-0.1185 (6)	0.5812 (5)	0.3324 (4)	0.0251 (11)
C13	0.3918 (6)	0.5781 (6)	-0.3704 (4)	0.0279 (12)
I1	0.65742 (4)	0.37170 (3)	-0.36219 (2)	0.02476 (11)
I2	0.15031 (4)	0.37547 (3)	0.42196 (2)	0.02367 (11)
C10	0.2946 (5)	0.1954 (5)	0.1818 (4)	0.0210 (11)
C9	0.3716 (6)	0.2489 (5)	0.2083 (4)	0.0247 (12)
H9	0.4499	0.2496	0.1801	0.03*
C8	0.3307 (6)	0.3012 (5)	0.2772 (4)	0.0239 (11)
H8	0.3784	0.3406	0.2945	0.029*
C11	0.1825 (6)	0.1866 (5)	0.2252 (4)	0.0271 (12)
H11	0.134	0.1482	0.2072	0.032*
C6	0.8398 (6)	0.2960 (5)	-0.1849 (4)	0.0227 (11)
H6	0.8894	0.333	-0.2227	0.027*
C1	0.7223 (5)	0.2919 (5)	-0.2206 (4)	0.0226 (11)
C3	0.6873 (6)	0.1873 (5)	-0.0734 (4)	0.0259 (12)

H3	0.6376	0.1507	-0.0355	0.031*	
C2	0.6455 (6)	0.2380 (5)	-0.1670 (4)	0.0285 (12)	
H2	0.5679	0.2359	-0.1933	0.034*	
C5	0.8806 (6)	0.2434 (5)	-0.0911 (4)	0.0249 (11)	
H5	0.9599	0.243	-0.065	0.03*	
C4	0.8034 (6)	0.1913 (5)	-0.0361 (4)	0.0231 (11)	
C12	0.1431 (6)	0.2360 (5)	0.2963 (4)	0.0243 (12)	
H12	0.0687	0.2303	0.3274	0.029*	
F18	1.0045 (4)	0.0086 (4)	-0.3871 (3)	0.0432 (10)	
F16	1.1691 (4)	0.0537 (4)	-0.3544 (3)	0.0474 (11)	
F17	1.0699 (4)	0.1230 (4)	-0.4931 (3)	0.0454 (11)	
F13	-0.1674 (5)	0.7446 (5)	0.1945 (3)	0.0679 (15)	
F14	0.3458 (5)	0.7347 (5)	-0.3031 (4)	0.0685 (16)	
C16	1.0479 (6)	0.0954 (6)	-0.4049 (4)	0.0312 (13)	
O4	0.9758 (5)	0.2892 (5)	-0.3854 (4)	0.0478 (13)	
F12	-0.2733 (6)	0.6339 (6)	0.2023 (4)	0.0835 (19)	
C18	-0.2234 (6)	0.6818 (6)	0.2502 (5)	0.0356 (15)	
F15	0.1873 (6)	0.7609 (6)	-0.3999 (5)	0.112 (3)	
C14	0.2870 (7)	0.6810 (7)	-0.3365 (5)	0.0403 (17)	
C15	0.9412 (6)	0.2112 (6)	-0.3871 (4)	0.0280 (13)	
O5	0.3074 (4)	0.2153 (4)	0.5131 (3)	0.0287 (9)	
F21	0.5915 (5)	0.1095 (4)	0.6558 (3)	0.0598 (13)	
O6	0.4685 (5)	0.2896 (5)	0.4825 (4)	0.0512 (14)	
F20	0.4906 (7)	0.0129 (5)	0.6223 (6)	0.117 (3)	
F19	0.2251 (7)	0.6350 (6)	-0.2700 (6)	0.111 (3)	
C7	0.2167 (5)	0.2936 (5)	0.3198 (4)	0.0204 (10)	
C20	0.5399 (7)	0.0917 (6)	0.5879 (5)	0.0387 (16)	
C19	0.4317 (6)	0.2124 (5)	0.5209 (4)	0.0292 (13)	
F22	0.6473 (7)	0.0417 (6)	0.5468 (4)	0.111 (3)	
C22	0.9381 (16)	0.4833 (14)	1.0261 (11)	0.049 (4)	0.5
C21	0.564 (2)	0.5117 (18)	0.0198 (12)	0.062 (5)	0.5

Atomic Displacement Parameters (\AA^2):

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0.0314 (7)	0.0315 (8)	0.0287 (8)	-0.0044 (6)	-0.0011 (6)	-0.0183 (6)
F2	0.055 (2)	0.050 (2)	0.029 (2)	-0.026 (2)	0.0150	-0.0216

					(17)	(18)
F1	0.0326 (19)	0.045 (2)	0.034 (2)	-0.0054 (17)	-0.0062 (15)	-0.0202 (18)
F5	0.051 (2)	0.056 (3)	0.039 (2)	-0.008 (2)	0.0037 (19)	-0.038 (2)
F4	0.0264 (18)	0.063 (3)	0.051 (3)	0.0034 (18)	-0.0027 (17)	-0.039 (2)
S2	0.0420 (9)	0.0435 (10)	0.0197 (7)	-0.0198 (8)	0.0029 (6)	-0.0022 (7)
F7	0.037 (2)	0.045 (2)	0.033 (2)	-0.0101 (18)	-0.0070 (16)	0.0020 (18)
F6	0.061 (3)	0.057 (3)	0.0251 (19)	-0.032 (2)	-0.0011 (18)	-0.0130 (18)
C11	0.131 (2)	0.0430 (12)	0.0631 (15)	-0.0276 (14)	0.0522 (15)	-0.0195 (10)
C12	0.109 (2)	0.0364 (11)	0.0561 (13)	-0.0122 (12)	-0.0399 (13)	-0.0104 (9)
O7	0.0241 (19)	0.030 (2)	0.0167 (18)	-0.0022 (17)	0.0002 (15)	-0.0050 (16)
O1	0.027 (2)	0.028 (2)	0.027 (2)	-0.0025 (17)	-0.0083 (16)	-0.0127 (18)
O3	0.031 (2)	0.030 (2)	0.026 (2)	-0.0148 (18)	0.0025 (16)	-0.0150 (17)
F9	0.048 (2)	0.073 (3)	0.033 (2)	-0.029 (2)	0.0183 (18)	-0.023 (2)
F3	0.067 (3)	0.029 (2)	0.045 (2)	-0.017 (2)	-0.003 (2)	-0.0208 (18)
F8	0.075 (3)	0.075 (3)	0.022 (2)	-0.036 (3)	-0.001 (2)	0.002 (2)
F10	0.062 (3)	0.039 (2)	0.039 (2)	-0.030 (2)	0.002 (2)	0.0059 (18)
O8	0.034 (2)	0.036 (2)	0.025 (2)	-0.0163 (19)	0.0088 (17)	-0.0148 (18)
O2	0.033 (2)	0.038 (3)	0.030 (2)	-0.0124 (19)	-0.0084 (18)	-0.011 (2)
F11	0.047 (3)	0.077 (4)	0.057 (3)	0.019 (2)	0.009 (2)	-0.022 (3)
C17	0.022 (2)	0.026 (3)	0.027 (3)	-0.010 (2)	0.002 (2)	-0.009 (2)
C13	0.024 (3)	0.033 (3)	0.029 (3)	-0.012 (2)	-0.002 (2)	-0.011 (3)
I1	0.02587 (18)	0.0265 (2)	0.02057 (18)	-0.00757 (15)	-0.00334 (13)	-0.01061 (15)
I2	0.02524 (18)	0.0259 (2)	0.01523 (17)	-0.00632 (14)	0.00329 (12)	-0.00676 (14)
C10	0.021 (2)	0.020 (3)	0.018 (2)	-0.004 (2)	0.0002	-0.008 (2)

					(19)	
C9	0.022 (2)	0.028 (3)	0.026 (3)	-0.010 (2)	0.005 (2)	-0.012 (2)
C8	0.029 (3)	0.027 (3)	0.021 (3)	-0.014 (2)	0.007 (2)	-0.013 (2)
C11	0.030 (3)	0.026 (3)	0.028 (3)	-0.015 (2)	-0.001 (2)	-0.007 (2)
C6	0.025 (3)	0.024 (3)	0.017 (2)	-0.010 (2)	-0.001 (2)	-0.005 (2)
C1	0.019 (2)	0.025 (3)	0.023 (3)	-0.007 (2)	-0.0017	-0.010 (2)
					(19)	
C3	0.025 (3)	0.029 (3)	0.026 (3)	-0.015 (2)	0.006 (2)	-0.009 (2)
C2	0.029 (3)	0.025 (3)	0.035 (3)	-0.014 (2)	0.004 (2)	-0.010 (3)
C5	0.026 (3)	0.028 (3)	0.019 (3)	-0.012 (2)	0.000 (2)	-0.005 (2)
C4	0.026 (3)	0.023 (3)	0.018 (2)	-0.010 (2)	0.003 (2)	-0.005 (2)
C12	0.019 (2)	0.031 (3)	0.021 (3)	-0.011 (2)	0.002 (2)	-0.005 (2)
F18	0.042 (2)	0.030 (2)	0.060 (3)	-0.0143	0.0108	-0.0212
				(18)	(19)	(19)
F16	0.035 (2)	0.053 (3)	0.037 (2)	-0.0103	-0.0017	-0.0031
				(19)	(17)	(19)
F17	0.052 (2)	0.045 (2)	0.0252	-0.0035	0.0094	-0.0158
			(19)	(19)	(17)	(17)
F13	0.040 (2)	0.069 (3)	0.051 (3)	-0.012 (2)	-0.013 (2)	0.024 (2)
F14	0.041 (2)	0.067 (3)	0.105 (4)	-0.004 (2)	0.000 (3)	-0.066 (3)
C16	0.029 (3)	0.031 (3)	0.027 (3)	-0.007 (2)	0.002 (2)	-0.009 (3)
O4	0.045 (3)	0.045 (3)	0.076 (4)	-0.026 (2)	0.027 (3)	-0.042 (3)
F12	0.074 (4)	0.084 (4)	0.075 (4)	-0.020 (3)	-0.044 (3)	-0.019 (3)
C18	0.025 (3)	0.040 (4)	0.038 (4)	-0.008 (3)	-0.001 (3)	-0.016 (3)
F15	0.079 (4)	0.093 (4)	0.095 (5)	0.050 (3)	-0.050 (3)	-0.062 (4)
C14	0.023 (3)	0.049 (4)	0.044 (4)	-0.006 (3)	-0.003 (3)	-0.022 (3)
C15	0.035 (3)	0.034 (3)	0.016 (3)	-0.014 (3)	0.003 (2)	-0.010 (2)
O5	0.034 (2)	0.029 (2)	0.0171	-0.0108	-0.0005	-0.0037
			(19)	(18)	(16)	(16)
F21	0.065 (3)	0.049 (3)	0.045 (3)	-0.010 (2)	-0.030 (2)	-0.006 (2)
O6	0.045 (3)	0.044 (3)	0.054 (3)	-0.025 (2)	-0.014 (2)	0.008 (3)
F20	0.088 (4)	0.055 (3)	0.162 (7)	-0.046 (3)	-0.080 (4)	0.059 (4)
F19	0.093 (5)	0.086 (5)	0.166 (7)	-0.035 (4)	0.094 (5)	-0.062 (5)
C7	0.021 (2)	0.021 (3)	0.018 (2)	-0.006 (2)	0.0009	-0.007 (2)
					(19)	
C20	0.044 (4)	0.023 (3)	0.033 (3)	-0.003 (3)	-0.018 (3)	-0.001 (3)
C19	0.034 (3)	0.021 (3)	0.027 (3)	-0.009 (2)	-0.001 (2)	-0.004 (2)
F22	0.108 (5)	0.071 (4)	0.066 (4)	0.044 (4)	0.009 (3)	-0.022 (3)
C22	0.043 (8)	0.038 (8)	0.051 (9)	-0.009 (6)	0.000 (7)	-0.005 (7)

C21	0.062 (11)	0.076 (13)	0.046 (10)	-0.025 (10)	0.007 (8)	-0.021 (9)
-----	------------	------------	------------	----------------	-----------	------------

Geometric Parameters (Å, °):

S1—F2	1.578 (5)	C8—H8	0.93
S1—F5	1.579 (4)	C11—C12	1.390 (8)
S1—F3	1.581 (5)	C11—H11	0.93
S1—F4	1.584 (4)	C6—C5	1.381 (8)
S1—F1	1.585 (4)	C6—C1	1.389 (8)
S1—C10	1.805 (6)	C6—H6	0.93
S2—F10	1.572 (5)	C1—C2	1.383 (8)
S2—F8	1.580 (5)	C3—C2	1.379 (8)
S2—F6	1.589 (5)	C3—C4	1.383 (8)
S2—F7	1.593 (5)	C3—H3	0.93
S2—F9	1.593 (5)	C2—H2	0.93
S2—C4	1.807 (6)	C5—C4	1.384 (8)
C11—C21 ⁱ	1.675 (18)	C5—H5	0.93
C11—C21	1.678 (19)	C12—C7	1.379 (8)
C12—C22	1.655 (17)	C12—H12	0.93
C12—C22 ⁱⁱ	1.693 (18)	F18—C16	1.320 (8)
O7—C17	1.299 (7)	F16—C16	1.318 (7)
O7—I2	2.180 (5)	F17—C16	1.336 (7)
O1—C13	1.295 (7)	F13—C18	1.300 (8)
O1—I1	2.178 (4)	F14—C14	1.295 (8)
O3—C15	1.305 (7)	C16—C15	1.541 (8)
O3—I1	2.115 (4)	O4—C15	1.198 (8)
O8—C17	1.209 (7)	F12—C18	1.314 (8)
O2—C13	1.197 (7)	F15—C14	1.283 (8)
F11—C18	1.311 (8)	C14—F19	1.325 (10)
C17—C18	1.539 (9)	O5—C19	1.303 (8)
C13—C14	1.550 (9)	F21—C20	1.297 (8)
I1—C1	2.091 (6)	O6—C19	1.197 (8)
I2—C7	2.088 (5)	F20—C20	1.291 (9)
I2—O5	2.110 (5)	C20—F22	1.308 (9)
C10—C11	1.379 (8)	C20—C19	1.541 (8)
C10—C9	1.383 (8)	C22—C22 ⁱⁱ	1.66 (3)
C9—C8	1.381 (8)	C22—C12 ⁱⁱ	1.693 (18)

C9—H9	0.93	C21—C21 ⁱ	1.66 (4)
C8—C7	1.386 (7)	C21—C11 ⁱ	1.675 (18)
F2—S1—F5	87.7 (2)	C5—C6—H6	121.2
F2—S1—F3	175.3 (2)	C1—C6—H6	121.2
F5—S1—F3	87.6 (3)	C2—C1—C6	123.2 (5)
F2—S1—F4	89.3 (3)	C2—C1—I1	118.3 (4)
F5—S1—F4	88.2 (2)	C6—C1—I1	118.5 (4)
F3—S1—F4	90.4 (3)	C2—C3—C4	119.8 (5)
F2—S1—F1	89.8 (3)	C2—C3—H3	120.1
F5—S1—F1	87.5 (2)	C4—C3—H3	120.1
F3—S1—F1	90.1 (3)	C3—C2—C1	118.1 (6)
F4—S1—F1	175.6 (2)	C3—C2—H2	120.9
F2—S1—C10	92.3 (2)	C1—C2—H2	120.9
F5—S1—C10	179.1 (3)	C6—C5—C4	120.1 (5)
F3—S1—C10	92.4 (3)	C6—C5—H5	120
F4—S1—C10	92.8 (2)	C4—C5—H5	120
F1—S1—C10	91.5 (2)	C3—C4—C5	121.2 (5)
F10—S2—F8	88.3 (3)	C3—C4—S2	119.2 (4)
F10—S2—F6	175.3 (2)	C5—C4—S2	119.6 (4)
F8—S2—F6	87.0 (3)	C7—C12—C11	118.5 (5)
F10—S2—F7	90.9 (3)	C7—C12—H12	120.7
F8—S2—F7	87.8 (3)	C11—C12—H12	120.7
F6—S2—F7	89.5 (3)	F16—C16—F18	108.9 (5)
F10—S2—F9	89.6 (3)	F16—C16—F17	107.5 (5)
F8—S2—F9	88.0 (3)	F18—C16—F17	108.5 (5)
F6—S2—F9	89.7 (3)	F16—C16—C15	110.2 (5)
F7—S2—F9	175.7 (2)	F18—C16—C15	112.6 (5)
F10—S2—C4	93.0 (3)	F17—C16—C15	109.1 (5)
F8—S2—C4	178.7 (3)	F13—C18—F11	108.8 (6)
F6—S2—C4	91.7 (3)	F13—C18—F12	107.5 (7)
F7—S2—C4	92.3 (3)	F11—C18—F12	106.1 (6)
F9—S2—C4	91.9 (3)	F13—C18—C17	112.8 (5)
C21 ⁱ —C11—C21	59.5 (12)	F11—C18—C17	111.2 (6)
C22—C12—C22 ⁱⁱ	59.4 (10)	F12—C18—C17	110.0 (6)
C17—O7—I2	112.9 (4)	F15—C14—F14	109.2 (7)
C13—O1—I1	111.9 (4)	F15—C14—F19	105.4 (7)

C15—O3—I1	116.9 (4)	F14—C14—F19	106.9 (7)
O8—C17—O7	127.1 (5)	F15—C14—C13	112.1 (6)
O8—C17—C18	120.9 (5)	F14—C14—C13	113.4 (5)
O7—C17—C18	112.0 (5)	F19—C14—C13	109.4 (6)
O2—C13—O1	128.4 (6)	O4—C15—O3	127.2 (6)
O2—C13—C14	120.3 (5)	O4—C15—C16	119.6 (6)
O1—C13—C14	111.3 (5)	O3—C15—C16	113.1 (5)
C1—I1—O3	86.9 (2)	C19—O5—I2	116.5 (4)
C1—I1—O1	80.8 (2)	C12—C7—C8	122.8 (5)
O3—I1—O1	167.70 (16)	C12—C7—I2	118.3 (4)
C7—I2—O5	86.2 (2)	C8—C7—I2	118.9 (4)
C7—I2—O7	81.58 (19)	F20—C20—F21	107.7 (7)
O5—I2—O7	167.64 (16)	F20—C20—F22	107.7 (7)
C11—C10—C9	122.2 (5)	F21—C20—F22	105.3 (7)
C11—C10—S1	118.8 (4)	F20—C20—C19	113.9 (6)
C9—C10—S1	119.0 (4)	F21—C20—C19	111.2 (6)
C8—C9—C10	119.2 (5)	F22—C20—C19	110.5 (6)
C8—C9—H9	120.4	O6—C19—O5	128.0 (6)
C10—C9—H9	120.4	O6—C19—C20	119.1 (6)
C9—C8—C7	118.3 (5)	O5—C19—C20	112.9 (6)
C9—C8—H8	120.8	C12—C22—C22 ⁱⁱ	61.4 (10)
C7—C8—H8	120.8	C12—C22—C12 ⁱⁱ	120.6 (10)
C10—C11—C12	118.9 (5)	C22 ⁱⁱ —C22—C12 ⁱⁱ	59.1 (10)
C10—C11—H11	120.6	C21 ⁱ —C21—C11 ⁱ	60.3 (11)
C12—C11—H11	120.6	C21 ⁱ —C21—C11	60.1 (11)
C5—C6—C1	117.6 (5)	C11 ⁱ —C21—C11	120.5 (11)

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $-x+2, -y+1, -z+2$.

Kristallographische Daten von 3,5-(CF₃)₂C₆H₃I(OCOCF₃)₂

Crystal Data:

C ₁₀ H ₄ O ₂ F ₁₂ I	$V = 815.11 (10) \text{ \AA}^3$
$M_r = 511.03$	$Z = 2$
Triclinic, $P\bar{1}$	$F(000) = 482$

Hall symbol: -P 1	$D_x = 2.082 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 8.8358 (6) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 8.9467 (6) \text{ \AA}$	Cell parameters from 0 reflections
$c = 10.8858 (8) \text{ \AA}$	$\theta = 2-21^\circ$
$\alpha = 92.806 (3)^\circ$	$\mu = 2.09 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 95.082 (2)^\circ$	$T = 143 \text{ K}$
$\gamma = 107.453 (2)^\circ$	$0.2 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}$

Data Collection:

39848 measured reflections	$\theta_{\max} = 25.4^\circ$, $\theta_{\min} = 2.4^\circ$
3004 independent reflections	$h = -10 \rightarrow 10$
2954 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$k = -10 \rightarrow 10$
$R_{\text{int}} = 0.031$	$l = -13 \rightarrow 13$

Refinement:

Refinement on F^2	Hydrogen site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	All H-atom parameters refined
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.027$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.035P)^2 + 4.332P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.069$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
$S = 0.98$	$\Delta_{\max} = 1.94 \text{ e \AA}^{-3}$
3004 reflections	$\Delta_{\min} = -1.66 \text{ e \AA}^{-3}$
275 parameters	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c^* = kFc[1+0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$)
0 restraints	Extinction coefficient: 0.0158 (10)
0 constraints	

Special Details:

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional Atomic Coordinates and Isotropic or Equivalent Isotropic Displacement Parameters (\AA^2):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
F4	-0.3458 (3)	0.6912 (3)	0.6404 (3)	0.0462 (8)
I1	0.31284 (2)	0.61473 (2)	0.88616 (2)	0.01249 (11)
F1	0.1340 (3)	0.9652 (3)	0.4240 (2)	0.0238 (5)
O2	0.3128 (3)	0.8302 (3)	0.9741 (2)	0.0163 (5)
F12	0.3286 (3)	1.0344 (3)	1.1841 (3)	0.0431 (7)
O1	0.2833 (3)	0.4097 (3)	0.7593 (2)	0.0178 (5)
F2	0.1399 (3)	0.7485 (3)	0.3350 (2)	0.0333 (6)
F3	0.3450 (3)	0.8947 (3)	0.4517 (2)	0.0300 (5)
O3	0.0769 (4)	0.7151 (3)	1.0470 (3)	0.0275 (6)
F9	0.4338 (3)	0.0920 (3)	0.7699 (2)	0.0371 (6)
F8	0.1894 (3)	0.0786 (3)	0.7224 (3)	0.0337 (6)
O4	0.4467 (3)	0.3528 (3)	0.9057 (2)	0.0193 (5)
F11	0.0797 (3)	0.9948 (3)	1.1469 (3)	0.0356 (6)
F7	0.3676 (3)	0.2006 (3)	0.6116 (2)	0.0296 (5)
C4	0.1589 (4)	0.6553 (4)	0.7439 (3)	0.0127 (7)
F10	0.2323 (4)	1.0968 (3)	1.0133 (3)	0.0430 (7)
C12	0.1902 (4)	0.8258 (4)	1.0354 (3)	0.0169 (7)
C11	0.3633 (4)	0.3236 (4)	0.8085 (3)	0.0138 (7)
C3	-0.0036 (4)	0.6051 (4)	0.7524 (3)	0.0157 (7)
C5	0.2254 (4)	0.7312 (4)	0.6445 (3)	0.0131 (7)
C13	0.1863 (4)	0.8415 (4)	0.4400 (3)	0.0175 (7)
C1	-0.0411 (4)	0.7081 (4)	0.5546 (4)	0.0179 (7)
C10	0.2082 (4)	0.9912 (4)	1.0954 (3)	0.0182 (7)
C6	0.1224 (4)	0.7571 (4)	0.5498 (3)	0.0135 (7)
C9	0.3393 (4)	0.1704 (4)	0.7274 (3)	0.0177 (7)
C2	-0.1027 (4)	0.6334 (4)	0.6556 (4)	0.0186 (7)
C14	-0.2803 (5)	0.5794 (6)	0.6584 (5)	0.0336 (11)
F5	-0.3523 (4)	0.4721 (4)	0.5651 (5)	0.0950 (18)
F6	-0.3219 (4)	0.5184 (10)	0.7585 (5)	0.173 (4)
H2	-0.045 (5)	0.557 (5)	0.819 (4)	0.016 (10)*
H3	0.337 (5)	0.764 (5)	0.640 (4)	0.013 (10)*
H1	-0.110 (5)	0.723 (5)	0.492 (4)	0.020 (11)*

Atomic Displacement Parameters (\AA^2):

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
F4	0.0191 (12)	0.0375 (15)	0.084 (2)	0.0127 (11)	0.0087 (13)	-0.0087 (15)
I1	0.01402 (15)	0.01301 (14)	0.00971 (14)	0.00442 (9)	-0.00275 (8)	-0.00073 (8)
F1	0.0326 (13)	0.0191 (11)	0.0239 (12)	0.0124 (10)	0.0049 (10)	0.0094 (9)
O2	0.0179 (12)	0.0144 (12)	0.0154 (12)	0.0040 (10)	0.0011 (10)	-0.0021 (10)
F12	0.0399 (15)	0.0383 (15)	0.0501 (17)	0.0230 (13)	-0.0234 (13)	-0.0281 (13)
O1	0.0219 (13)	0.0175 (13)	0.0144 (12)	0.0096 (10)	-0.0056 (10)	-0.0037 (10)
F2	0.0599 (17)	0.0223 (12)	0.0129 (11)	0.0057 (11)	0.0037 (11)	-0.0019 (9)
F3	0.0193 (11)	0.0433 (15)	0.0290 (13)	0.0081 (10)	0.0081 (10)	0.0178 (11)
O3	0.0292 (15)	0.0212 (14)	0.0264 (15)	-0.0021 (12)	0.0099 (12)	-0.0026 (11)
F9	0.0489 (16)	0.0332 (14)	0.0360 (14)	0.0307 (13)	-0.0164 (12)	-0.0102 (11)
F8	0.0235 (12)	0.0217 (12)	0.0476 (16)	-0.0038 (10)	0.0075 (11)	-0.0138 (11)
O4	0.0224 (13)	0.0184 (13)	0.0145 (13)	0.0051 (11)	-0.0070 (11)	-0.0001 (10)
F11	0.0354 (14)	0.0331 (14)	0.0416 (15)	0.0122 (11)	0.0202 (12)	-0.0045 (11)
F7	0.0415 (14)	0.0322 (13)	0.0173 (11)	0.0141 (11)	0.0072 (10)	-0.0039 (10)
C4	0.0141 (16)	0.0118 (16)	0.0119 (16)	0.0054 (13)	-0.0040 (13)	-0.0014 (12)
F10	0.082 (2)	0.0265 (13)	0.0345 (15)	0.0287 (14)	0.0283 (15)	0.0157 (11)
C12	0.0213 (18)	0.0190 (18)	0.0096 (16)	0.0058 (15)	-0.0012 (14)	0.0009 (13)
C11	0.0130 (16)	0.0139 (16)	0.0136 (17)	0.0031 (13)	0.0008 (13)	0.0016 (13)
C3	0.0163 (17)	0.0134 (16)	0.0161 (18)	0.0025 (13)	0.0019 (14)	0.0026 (14)
C5	0.0132 (17)	0.0119 (16)	0.0136 (16)	0.0037 (13)	0.0001 (13)	-0.0019 (13)

C13	0.0208 (18)	0.0161 (17)	0.0157 (17)	0.0063 (14)	-0.0006 (14)	0.0012 (14)
C1	0.0171 (18)	0.0157 (17)	0.0196 (18)	0.0054 (14)	-0.0059 (15)	0.0019 (14)
C10	0.0203 (18)	0.0202 (18)	0.0145 (17)	0.0076 (15)	0.0003 (14)	0.0007 (14)
C6	0.0174 (17)	0.0105 (15)	0.0124 (16)	0.0048 (13)	0.0002 (13)	-0.0012 (13)
C9	0.0172 (17)	0.0196 (18)	0.0170 (18)	0.0083 (14)	-0.0024 (14)	-0.0014 (14)
C2	0.0135 (17)	0.0183 (18)	0.0226 (19)	0.0031 (14)	-0.0002 (14)	0.0037 (15)
C14	0.0143 (19)	0.041 (3)	0.044 (3)	0.0050 (18)	-0.0010 (18)	0.023 (2)
F5	0.0174 (15)	0.045 (2)	0.206 (5)	0.0018 (14)	-0.017 (2)	-0.049 (3)
F6	0.0172 (17)	0.373 (10)	0.135 (4)	0.037 (3)	0.028 (2)	0.200 (6)

Geometric Parameters (Å, °):

F4—C14	1.312 (5)	C4—C3	1.383 (5)
I1—C4	2.087 (3)	C4—C5	1.387 (5)
I1—O2	2.110 (2)	F10—C10	1.316 (4)
I1—O1	2.178 (2)	C12—C10	1.545 (5)
F1—C13	1.334 (4)	C11—C9	1.542 (5)
O2—C12	1.314 (5)	C3—C2	1.392 (5)
F12—C10	1.322 (5)	C3—H2	0.91 (5)
O1—C11	1.295 (4)	C5—C6	1.389 (5)
F2—C13	1.335 (4)	C5—H3	0.94 (4)
F3—C13	1.330 (4)	C13—C6	1.506 (5)
O3—C12	1.199 (5)	C1—C2	1.383 (5)
F9—C9	1.311 (4)	C1—C6	1.385 (5)
F8—C9	1.328 (4)	C1—H1	0.92 (5)
O4—C11	1.204 (4)	C2—C14	1.500 (5)
F11—C10	1.319 (4)	C14—F6	1.276 (6)
F7—C9	1.331 (4)	C14—F5	1.334 (7)
C4—I1—O2	86.75 (11)	C2—C1—H1	119 (3)
C4—I1—O1	79.98 (11)	C6—C1—H1	122 (3)

O2—I1—O1	166.56 (10)	F10—C10—F11	107.4 (3)
C12—O2—I1	116.1 (2)	F10—C10—F12	108.7 (3)
C11—O1—I1	108.9 (2)	F11—C10—F12	106.6 (3)
C3—C4—C5	123.1 (3)	F10—C10—C12	111.5 (3)
C3—C4—I1	119.0 (3)	F11—C10—C12	111.7 (3)
C5—C4—I1	118.0 (2)	F12—C10—C12	110.7 (3)
O3—C12—O2	128.4 (3)	C1—C6—C5	121.0 (3)
O3—C12—C10	121.7 (3)	C1—C6—C13	118.4 (3)
O2—C12—C10	110.0 (3)	C5—C6—C13	120.7 (3)
O4—C11—O1	126.7 (3)	F9—C9—F8	108.5 (3)
O4—C11—C9	121.5 (3)	F9—C9—F7	108.2 (3)
O1—C11—C9	111.8 (3)	F8—C9—F7	106.8 (3)
C4—C3—C2	117.4 (3)	F9—C9—C11	111.8 (3)
C4—C3—H2	122 (3)	F8—C9—C11	110.4 (3)
C2—C3—H2	121 (3)	F7—C9—C11	110.9 (3)
C6—C5—C4	117.7 (3)	C1—C2—C3	121.3 (3)
C6—C5—H3	120 (3)	C1—C2—C14	118.8 (3)
C4—C5—H3	122 (2)	C3—C2—C14	120.0 (3)
F3—C13—F1	107.0 (3)	F6—C14—F4	108.8 (5)
F3—C13—F2	107.4 (3)	F6—C14—F5	107.3 (5)
F1—C13—F2	106.6 (3)	F4—C14—F5	102.9 (4)
F3—C13—C6	112.4 (3)	F6—C14—C2	112.8 (4)
F1—C13—C6	111.3 (3)	F4—C14—C2	113.1 (4)
F2—C13—C6	111.8 (3)	F5—C14—C2	111.3 (4)
C2—C1—C6	119.6 (3)		

Kristallographische Daten von (*p*-CF₃C₆H₄)₃I

Crystal Data:

C ₂₁ H ₁₂ F ₁₂ I	<i>Z</i> = 4
<i>M_r</i> = 619.21	<i>F</i> (000) = 1196
Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>D_x</i> = 1.997 Mg m ⁻³
<i>a</i> = 20.713 (3) Å	Mo <i>K</i> α radiation, λ = 0.71073 Å
<i>b</i> = 10.7790 (19) Å	μ = 1.67 mm ⁻¹
<i>c</i> = 9.2253 (18) Å	<i>T</i> = 143 K

$\beta = 90^\circ$	Needle, yellow
$V = 2059.7 (6) \text{ \AA}^3$	$0.1 \times 0.15 \times 0.3 \text{ mm}$

Data Collection:

CCD area detector diffractometer	$R_{\text{int}} = 0.028$
Graphite monochromator	$\theta_{\text{max}} = 30.6^\circ, \theta_{\text{min}} = 2.0^\circ$
phi and ω scans	$h = -19 \rightarrow 29$
15350 measured reflections	$k = -15 \rightarrow 8$
3142 independent reflections	$l = -13 \rightarrow 13$
2115 reflections with $I > 2\sigma(I)$	

Refinement:

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.033$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.097$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0481P)^2 + 2.203P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.07$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
3142 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 0.76 \text{ e \AA}^{-3}$
181 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -0.80 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL</i> , $F_c^* = kFc[1 + 0.001 \times Fc^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction coefficient: 0.00002 (18)

Special Details:

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only

for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional Atomic Coordinates and Isotropic or Equivalent Isotropic Displacement Parameters (\AA^2):

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
I1	0	0.56430 (2)	0.25	0.02574 (9)	
F1	0.32665 (13)	0.4598 (3)	0.0094 (5)	0.0949 (13)	
F2	0.29942 (15)	0.5997 (4)	-0.1368 (3)	0.1200 (15)	
F3	0.33411 (11)	0.6467 (3)	0.0652 (4)	0.0970 (11)	
F5	0.0536 (4)	-0.0708 (7)	0.1979 (16)	0.089 (4)	0.5
F6	0.0434 (4)	-0.0739 (4)	0.3557 (10)	0.071 (2)	0.5
F4	0.0171 (9)	-0.0765 (6)	0.1378 (9)	0.108 (5)	0.5
C1	0.10346 (14)	0.5483 (3)	0.1623 (3)	0.0273 (6)	
C2	0.14118 (15)	0.6533 (3)	0.1871 (4)	0.0305 (6)	
C3	0.20385 (16)	0.6601 (3)	0.1345 (4)	0.0340 (7)	
C4	0.22935 (15)	0.5613 (3)	0.0563 (3)	0.0298 (6)	
C5	0.19164 (16)	0.4573 (3)	0.0283 (4)	0.0315 (6)	
C6	0.12904 (15)	0.4512 (3)	0.0810 (3)	0.0297 (6)	
C7	0.29684 (17)	0.5655 (3)	-0.0010 (4)	0.0403 (8)	
C8	0	0.3681 (3)	0.25	0.0235 (7)	
C9	0.04673 (14)	0.3052 (3)	0.3305 (3)	0.0283 (6)	
C10	0.04619 (15)	0.1765 (3)	0.3294 (3)	0.0317 (6)	
C11	0	0.1136 (4)	0.25	0.0319 (8)	
C12	0	-0.0258 (4)	0.25	0.0433 (12)	
H2	0.1221 (19)	0.724 (4)	0.238 (3)	0.037 (10)*	
H3	0.2272 (16)	0.729 (3)	0.151 (3)	0.028 (8)*	
H5	0.2103 (18)	0.393 (3)	-0.026 (4)	0.042 (10)*	
H6	0.1050 (17)	0.382 (3)	0.061 (4)	0.037 (10)*	
H9	0.0789 (17)	0.354 (3)	0.386 (4)	0.042 (10)*	
H10	0.0774 (17)	0.130 (3)	0.386 (4)	0.038 (9)*	

Atomic Displacement Parameters (\AA^2):

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
I1	0.02451 (14)	0.02036 (13)	0.03236 (14)	0	-0.00118 (11)	0
F1	0.0510 (16)	0.0513 (15)	0.182 (4)	0.0153 (12)	0.063 (2)	0.0192 (18)
F2	0.0591 (19)	0.226 (4)	0.075 (2)	-0.019 (2)	0.0235 (16)	0.062 (3)
F3	0.0341 (13)	0.093 (2)	0.164 (3)	-0.0168 (14)	0.0208 (16)	-0.059 (2)
F5	0.051 (4)	0.035 (3)	0.181 (12)	0.011 (3)	0.017 (5)	-0.021 (5)
F6	0.081 (4)	0.026 (2)	0.107 (6)	0.007 (3)	-0.035 (4)	0.012 (3)
F4	0.242 (15)	0.031 (3)	0.050 (4)	0.010 (7)	0.056 (6)	-0.011 (3)
C1	0.0240 (13)	0.0276 (13)	0.0304 (13)	0.0021 (11)	-0.0006 (11)	0.0025 (11)
C2	0.0293 (15)	0.0245 (13)	0.0376 (15)	-0.0003 (12)	0.0030 (13)	0.0005 (12)
C3	0.0324 (16)	0.0261 (14)	0.0433 (17)	-0.0066 (13)	0.0027 (13)	0.0013 (13)
C4	0.0269 (14)	0.0292 (15)	0.0334 (15)	0.0016 (12)	0.0021 (12)	0.0054 (11)
C5	0.0299 (15)	0.0289 (14)	0.0358 (15)	0.0046 (13)	0.0016 (12)	0.0017 (12)
C6	0.0265 (14)	0.0273 (14)	0.0353 (14)	-0.0021 (12)	-0.0038 (12)	-0.0017 (12)
C7	0.0316 (17)	0.0379 (19)	0.051 (2)	-0.0028 (14)	0.0099 (15)	0.0049 (15)
C8	0.0263 (17)	0.0207 (16)	0.0234 (15)	0	0.0004 (17)	0
C9	0.0257 (14)	0.0286 (13)	0.0305 (14)	0.0008 (12)	-0.0064 (11)	0.0004 (11)
C10	0.0292 (15)	0.0300 (15)	0.0360 (15)	0.0082 (13)	0.0011 (12)	0.0055 (12)
C11	0.039 (2)	0.0194 (17)	0.038 (2)	0	0.014 (2)	0
C12	0.046 (3)	0.0227 (19)	0.061 (3)	0	0.016 (3)	0

Geometric Parameters (Å, °):

I1—C8	2.115 (4)	C3—H3	0.90 (3)
I1—C1	2.297 (3)	C4—C5	1.391 (4)
I1—C1 ⁱ	2.297 (3)	C4—C7	1.495 (5)
F1—C7	1.299 (4)	C5—C6	1.386 (4)
F2—C7	1.307 (5)	C5—H5	0.94 (4)
F3—C7	1.317 (4)	C6—H6	0.92 (3)
F5—F4	0.939 (13)	C8—C9	1.396 (3)
F5—C12	1.303 (8)	C8—C9 ⁱ	1.396 (3)
F5—F6	1.471 (14)	C9—C10	1.387 (4)
F6—F4 ⁱ	1.256 (15)	C9—H9	0.99 (4)
F6—C12	1.424 (6)	C10—C11	1.383 (4)
F4—C12	1.223 (6)	C10—H10	0.97 (4)
F4—F6 ⁱ	1.256 (15)	C11—C10 ⁱ	1.383 (4)
C1—C6	1.393 (4)	C11—C12	1.503 (6)
C1—C2	1.394 (4)	C12—F4 ⁱ	1.223 (6)
C2—C3	1.388 (4)	C12—F5 ⁱ	1.303 (8)
C2—H2	0.98 (4)	C12—F6 ⁱ	1.424 (6)
C3—C4	1.390 (4)		
C8—I1—C1	85.70 (7)	F3—C7—C4	113.8 (3)
C8—I1—C1 ⁱ	85.70 (7)	C9—C8—C9 ⁱ	121.9 (4)
C1—I1—C1 ⁱ	171.41 (14)	C9—C8—I1	119.07 (18)
F4—F5—C12	63.7 (7)	C9 ⁱ —C8—I1	119.07 (18)
F4—F5—F6	117.9 (11)	C10—C9—C8	118.5 (3)
C12—F5—F6	61.4 (5)	C10—C9—H9	122 (2)
F4 ⁱ —F6—C12	53.9 (4)	C8—C9—H9	119 (2)
F4 ⁱ —F6—F5	101.0 (6)	C11—C10—C9	120.0 (3)
C12—F6—F5	53.5 (3)	C11—C10—H10	120 (2)
F5—F4—C12	72.8 (7)	C9—C10—H10	120 (2)
F5—F4—F6 ⁱ	140.7 (11)	C10—C11—C10 ⁱ	121.3 (4)
C12—F4—F6 ⁱ	70.1 (6)	C10—C11—C12	119.37 (19)
C6—C1—C2	119.0 (3)	C10 ⁱ —C11—C12	119.37 (19)
C6—C1—I1	126.9 (2)	F4 ⁱ —C12—F4	126.9 (8)
C2—C1—I1	113.9 (2)	F4 ⁱ —C12—F5	113.1 (6)
C3—C2—C1	120.7 (3)	F4—C12—F5	43.5 (6)
C3—C2—H2	120 (2)	F4 ⁱ —C12—F5 ⁱ	43.5 (6)

C1—C2—H2	119 (2)	F4—C12—F5 ⁱ	113.1 (6)
C2—C3—C4	119.8 (3)	F5—C12—F5 ⁱ	136.3 (8)
C2—C3—H3	119 (2)	F4 ⁱ —C12—F6 ⁱ	103.5 (7)
C4—C3—H3	121 (2)	F4—C12—F6 ⁱ	56.0 (7)
C5—C4—C3	120.0 (3)	F5—C12—F6 ⁱ	98.6 (5)
C5—C4—C7	118.9 (3)	F5 ⁱ —C12—F6 ⁱ	65.1 (6)
C3—C4—C7	121.0 (3)	F4 ⁱ —C12—F6	56.0 (7)
C6—C5—C4	119.9 (3)	F4—C12—F6	103.5 (7)
C6—C5—H5	122 (2)	F5—C12—F6	65.1 (6)
C4—C5—H5	118 (2)	F5 ⁱ —C12—F6	98.6 (5)
C5—C6—C1	120.6 (3)	F6 ⁱ —C12—F6	137.3 (6)
C5—C6—H6	118 (2)	F4 ⁱ —C12—C11	116.5 (4)
C1—C6—H6	121 (2)	F4—C12—C11	116.5 (4)
F1—C7—F2	107.4 (4)	F5—C12—C11	111.8 (4)
F1—C7—F3	105.6 (4)	F5 ⁱ —C12—C11	111.8 (4)
F2—C7—F3	103.5 (3)	F6 ⁱ —C12—C11	111.3 (3)
F1—C7—C4	113.1 (3)	F6—C12—C11	111.3 (3)
F2—C7—C4	112.7 (3)		
F4—F5—F6—F4 ⁱ	-3.9 (9)	F6 ⁱ —F4—C12—F5 ⁱ	32.9 (6)
C12—F5—F6—F4 ⁱ	26.9 (4)	F5—F4—C12—F6 ⁱ	-166.7 (10)
F4—F5—F6—C12	-30.8 (9)	F5—F4—C12—F6	-28.1 (10)
F6—F5—F4—C12	30.1 (8)	F6 ⁱ —F4—C12—F6	138.6 (5)
C12—F5—F4—F6 ⁱ	-20.0 (14)	F5—F4—C12—C11	94.5 (8)
F6—F5—F4—F6 ⁱ	10 (2)	F6 ⁱ —F4—C12—C11	-98.9 (5)
C8—I1—C1—C6	27.5 (2)	F4—F5—C12—F4 ⁱ	119.9 (11)
C1 ⁱ —I1—C1—C6	27.5 (3)	F6—F5—C12—F4 ⁱ	-29.7 (6)
C8—I1—C1—C2	-157.4 (2)	F6—F5—C12—F4	-149.6 (10)
C1 ⁱ —I1—C1—C2	-157.4 (2)	F4—F5—C12—F5 ⁱ	73.9 (7)
C6—C1—C2—C3	-1.5 (5)	F6—F5—C12—F5 ⁱ	-75.7 (4)
I1—C1—C2—C3	-176.9 (2)	F4—F5—C12—F6 ⁱ	11.1 (9)
C1—C2—C3—C4	0.0 (5)	F6—F5—C12—F6 ⁱ	-138.5 (5)
C2—C3—C4—C5	1.4 (5)	F4—F5—C12—F6	149.6 (10)
C2—C3—C4—C7	-179.6 (3)	F4—F5—C12—C11	-106.1 (7)
C3—C4—C5—C6	-1.3 (5)	F6—F5—C12—C11	104.3 (4)
C7—C4—C5—C6	179.7 (3)	F5—F6—C12—F4 ⁱ	146.6 (5)
C4—C5—C6—C1	-0.2 (5)	F4 ⁱ —F6—C12—F4	-125.7 (8)

C2—C1—C6—C5	1.6 (4)	F5—F6—C12—F4	21.0 (7)
I1—C1—C6—C5	176.4 (2)	F4 ⁱ —F6—C12—F5	-146.6 (5)
C5—C4—C7—F1	-40.1 (5)	F4 ⁱ —F6—C12—F5 ⁱ	-9.2 (7)
C3—C4—C7—F1	140.9 (4)	F5—F6—C12—F5 ⁱ	137.4 (8)
C5—C4—C7—F2	81.9 (4)	F4 ⁱ —F6—C12—F6 ⁱ	-71.6 (4)
C3—C4—C7—F2	-97.1 (4)	F5—F6—C12—F6 ⁱ	75.0 (4)
C5—C4—C7—F3	-160.7 (3)	F4 ⁱ —F6—C12—C11	108.4 (4)
C3—C4—C7—F3	20.3 (5)	F5—F6—C12—C11	-105.0 (4)
C1—I1—C8—C9	58.17 (16)	C10—C11—C12—F4 ⁱ	71.5 (10)
C1 ⁱ —I1—C8—C9	-121.83 (16)	C10 ⁱ —C11—C12—F4 ⁱ	-108.5 (10)
C1—I1—C8—C9 ⁱ	-121.84 (16)	C10—C11—C12—F4	-108.5 (10)
C1 ⁱ —I1—C8—C9 ⁱ	58.16 (16)	C10 ⁱ —C11—C12—F4	71.5 (10)
C9 ⁱ —C8—C9—C10	0.0 (2)	C10—C11—C12—F5	-60.8 (7)
I1—C8—C9—C10	-180.0 (2)	C10 ⁱ —C11—C12—F5	119.2 (7)
C8—C9—C10—C11	-0.1 (4)	C10—C11—C12—F5 ⁱ	119.2 (7)
C9—C10—C11—C10 ⁱ	0.0 (2)	C10 ⁱ —C11—C12—F5 ⁱ	-60.8 (7)
C9—C10—C11—C12	-180.0 (2)	C10—C11—C12—F6 ⁱ	-170.1 (5)
F5—F4—C12—F4 ⁱ	-85.5 (8)	C10 ⁱ —C11—C12—F6 ⁱ	9.9 (5)
F6 ⁱ —F4—C12—F4 ⁱ	81.2 (5)	C10—C11—C12—F6	9.9 (5)
F6 ⁱ —F4—C12—F5	166.7 (10)	C10 ⁱ —C11—C12—F6	-170.1 (5)
F5—F4—C12—F5 ⁱ	-133.8 (9)		

Symmetry code: (i) $-x, y, -z+1/2$.

Kristallographische Daten von p -CF₃C₆H₄IOF₂

Crystal Data:

C ₇ H ₄ F ₅ IO	$Z = 4$
$M_r = 326.01$	$F(000) = 680$
Monoclinic, $P2_1/c1_1$	$D_x = 2.814 \text{ Mg m}^{-3}$
Hall symbol: $-P 2xac$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 5.973 (3) \text{ \AA}$	Cell parameters from 0 reflections
$b = 6.144 (3) \text{ \AA}$	$\theta = 1-19^\circ$
$c = 23.411 (12) \text{ \AA}$	$\mu = 3.82 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 90^\circ$	$T = 143 \text{ K}$

$V = 859.2 (7) \text{ \AA}^3$	$0.2 \times 0.3 \times 0.15 \text{ mm}$
-------------------------------	---

Data Collection:

13073 measured reflections	$\theta_{\max} = 30.6^\circ, \theta_{\min} = 1.7^\circ$
2646 independent reflections	$h = -8 \rightarrow 8$
2379 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$k = -5 \rightarrow 8$
$R_{\text{int}} = 0.035$	$l = -33 \rightarrow 33$

Refinement:

Refinement on F^2	0 restraints
Least-squares matrix: full	0 constraints
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.151$	H-atom parameters not defined
$wR(F^2) = 0.342$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0418P)^2 + 210.6004P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.16$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.833$
2646 reflections	$\Delta_{\max} = 8.68 \text{ e \AA}^{-3}$
127 parameters	$\Delta_{\min} = -12.85 \text{ e \AA}^{-3}$

Special Details:

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional Atomic Coordinates and Isotropic or Equivalent Isotropic Displacement Parameters (\AA^2):

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
I1	0.24229 (19)	0.2522 (2)	0.21921 (5)	0.0127 (3)
F1	0.078 (4)	0.402 (5)	0.1549 (8)	0.063 (7)
C5	0.412 (3)	0.086 (3)	0.1566 (7)	0.010 (3)
F2	0.423 (3)	0.088 (3)	0.2767 (7)	0.037 (4)
C2	0.448 (4)	-0.248 (4)	0.0994 (9)	0.023 (4)
C3	0.727 (7)	0.061 (7)	0.0944 (17)	0.060 (10)
C1	0.328 (5)	-0.116 (5)	0.1407 (15)	0.044 (7)

C4	0.608 (6)	0.200 (10)	0.1372 (12)	0.085 (19)
F4	0.717 (4)	-0.241 (4)	-0.0196 (7)	0.064 (6)
C7	0.757 (5)	-0.282 (3)	0.0305 (11)	0.030 (5)
O1	0.425 (4)	0.485 (3)	0.2240 (10)	0.041 (5)
F3	0.990 (4)	-0.240 (5)	0.0370 (10)	0.074 (8)
F5	0.745 (10)	-0.473 (5)	0.0361 (18)	0.18 (3)
C6	0.645 (6)	-0.139 (6)	0.0765 (15)	0.048 (8)

Atomic Displacement Parameters (\AA^2):

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
I1	0.0107 (5)	0.0131 (5)	0.0143 (5)	-0.0010 (4)	-0.0003 (4)	-0.0002 (4)
F1	0.041 (11)	0.12 (2)	0.030 (9)	0.001 (12)	0.001 (8)	-0.005 (11)
C5	0.027 (9)	0.000 (6)	0.003 (6)	0.004 (6)	-0.001 (6)	0.000 (5)
F2	0.040 (9)	0.029 (8)	0.042 (9)	0.006 (7)	-0.010 (7)	0.015 (7)
C2	0.031 (11)	0.032 (12)	0.008 (8)	-0.002 (9)	0.001 (8)	-0.006 (8)
C3	0.05 (2)	0.07 (3)	0.05 (2)	-0.02 (2)	-0.013 (18)	-0.009 (19)
C1	0.031 (14)	0.041 (16)	0.06 (2)	0.005 (12)	0.002 (13)	-0.018 (14)
C4	0.031 (15)	0.22 (6)	0.008 (11)	0.01 (2)	0.000 (11)	-0.02 (2)
F4	0.068 (15)	0.105 (18)	0.020 (8)	-0.002 (14)	-0.003 (9)	-0.007 (10)
C7	0.047 (15)	0.008 (9)	0.034 (12)	0.011 (10)	0.014 (11)	-0.012 (8)
O1	0.043 (12)	0.024 (9)	0.055 (13)	0.001 (8)	0.005 (10)	-0.011 (9)
F3	0.035 (11)	0.13 (2)	0.055 (13)	0.001 (13)	-0.002 (10)	-0.041 (14)
F5	0.32 (7)	0.046 (16)	0.18 (4)	-0.04 (3)	0.17 (4)	-0.02 (2)
C6	0.06 (2)	0.044 (18)	0.045 (18)	-0.009 (16)	-0.003 (15)	0.017 (14)

Geometric Parameters (\AA , $^\circ$):

I1—O1	1.80 (2)	C2—C6	1.46 (4)
I1—F2	1.997 (15)	C3—C6	1.39 (5)
I1—F1	2.02 (2)	C3—C4	1.50 (6)
I1—C5	2.056 (17)	F4—C7	1.22 (3)
C5—C1	1.39 (3)	C7—F5	1.19 (4)

C5—C4	1.44 (5)	C7—F3	1.42 (4)
C2—C1	1.46 (4)	C7—C6	1.54 (4)
O1—I1—F2	91.8 (9)	C5—C1—C2	120 (3)
O1—I1—F1	88.8 (10)	C5—C4—C3	109 (4)
F2—I1—F1	174.1 (8)	F5—C7—F4	107 (3)
O1—I1—C5	98.1 (9)	F5—C7—F3	103 (4)
F2—I1—C5	87.9 (7)	F4—C7—F3	105 (3)
F1—I1—C5	86.3 (8)	F5—C7—C6	118 (3)
C1—C5—C4	130 (3)	F4—C7—C6	118 (2)
C1—C5—I1	117.1 (18)	F3—C7—C6	104 (2)
C4—C5—I1	113 (2)	C3—C6—C2	126 (4)
C1—C2—C6	113 (3)	C3—C6—C7	124 (3)
C6—C3—C4	123 (4)	C2—C6—C7	110 (3)

Kristallographische Daten von *p*-CF₃C₆H₄F₄

Crystal Data:

C ₁₄ H ₈ F ₁₄ I ₂	$Z = 2$
$M_r = 696.01$	$F(000) = 640$
Triclinic, $P\bar{1}$	$D_x = 2.424 \text{ Mg m}^{-3}$
Hall symbol: -P 1	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 7.742 (2) \text{ \AA}$	Cell parameters from 0 reflections
$b = 8.537 (3) \text{ \AA}$	$\theta = 2\text{--}25^\circ$
$c = 14.572 (4) \text{ \AA}$	$\mu = 3.45 \text{ mm}^{-1}$
$\alpha = 97.212 (7)^\circ$	$T = 143 \text{ K}$
$\beta = 92.449 (9)^\circ$	Rect.plate, colorless
$\gamma = 96.492 (7)^\circ$	$0.1 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}$
$V = 947.9 (5) \text{ \AA}^3$	

Data Collection:

CCD area detector diffractometer	$R_{\text{int}} = 0.019$
Graphite monochromator	$\theta_{\text{max}} = 30.6^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 1.4^\circ$
φ and ω scans	$h = -9 \rightarrow 11$

8966 measured reflections	$k = -12 \rightarrow 11$
5350 independent reflections	$l = -19 \rightarrow 20$
4593 reflections with $I > 2\sigma(I)$	

Refinement:

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.036$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.105$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0615P)^2 + 1.2237P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.13$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.002$
5350 reflections	$\Delta)_{\max} = 1.96 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
304 parameters	$\Delta)_{\min} = -1.56 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL</i> , $F_c^* = kFc[1 + 0.001 \times Fc^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
0 constraints	Extinction coefficient: 0.0038 (5)
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	

Special Details:

Geometry. All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional Atomic Coordinates and Isotropic or Equivalent Isotropic Displacement Parameters (\AA^2):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
I1	0.45437 (3)	0.14288 (3)	0.388148 (16)	0.02243 (9)
I2	1.02993 (3)	0.68810 (3)	0.417532 (17)	0.02267 (9)
F1	0.6127 (4)	0.2698 (3)	0.48052 (19)	0.0361 (6)
F10	1.1837 (4)	0.6270 (4)	0.3238 (2)	0.0428 (7)
F11	1.1072 (4)	0.9096 (3)	0.41023 (19)	0.0358 (6)
F4	0.5676 (4)	-0.0405 (3)	0.4111 (2)	0.0357 (6)
F8	0.8474 (4)	0.7527 (3)	0.49574 (18)	0.0343 (6)
F2	0.3772 (4)	0.3340 (3)	0.3540 (2)	0.0414 (7)
F9	0.9203 (4)	0.4716 (3)	0.4092 (2)	0.0382 (6)
F3	0.3296 (4)	0.0275 (4)	0.27835 (19)	0.0391 (6)
C1	0.6528 (5)	0.1835 (4)	0.2985 (3)	0.0224 (7)
C8	0.8559 (5)	0.7038 (4)	0.3072 (3)	0.0233 (7)
C2	0.8153 (5)	0.1417 (5)	0.3199 (3)	0.0267 (8)
F7	1.1957 (5)	0.3467 (7)	0.1599 (3)	0.0833 (15)
C4	0.9097 (6)	0.2432 (6)	0.1819 (3)	0.0314 (9)
C7	1.0542 (7)	0.2740 (8)	0.1177 (4)	0.0450 (12)
C5	0.7460 (6)	0.2808 (6)	0.1612 (3)	0.0336 (9)
C6	0.6130 (6)	0.2511 (6)	0.2198 (3)	0.0313 (9)
C13	0.9207 (6)	0.7652 (6)	0.2302 (3)	0.0326 (9)
C9	0.6825 (6)	0.6544 (5)	0.3144 (3)	0.0290 (8)
C11	0.6293 (6)	0.7318 (5)	0.1640 (3)	0.0330 (9)
C3	0.9450 (6)	0.1732 (6)	0.2604 (3)	0.0336 (9)
C10	0.5676 (6)	0.6688 (6)	0.2422 (3)	0.0321 (9)
F6	1.1029 (8)	0.1388 (7)	0.0783 (4)	0.119 (2)
C14	0.5044 (8)	0.7518 (8)	0.0860 (4)	0.0473 (13)
C12	0.8043 (7)	0.7788 (6)	0.1585 (3)	0.0377 (10)
F5	1.0122 (6)	0.3504 (10)	0.0522 (4)	0.124 (3)
F14	0.3475 (6)	0.6896 (8)	0.0928 (4)	0.112 (2)
F13	0.5548 (7)	0.6914 (9)	0.0051 (3)	0.113 (2)
F12	0.4937 (10)	0.8999 (7)	0.0775 (4)	0.127 (3)
H12	0.843 (9)	0.812 (8)	0.103 (5)	0.053 (18)*
H5	0.714 (8)	0.329 (8)	0.102 (4)	0.049 (17)*
H13	1.058 (7)	0.809 (6)	0.222 (4)	0.027 (13)*

H10	0.460 (7)	0.640 (6)	0.239 (4)	0.027 (13)*
H6	0.515 (8)	0.274 (7)	0.203 (4)	0.030 (14)*
H3	1.059 (9)	0.159 (7)	0.274 (4)	0.041 (16)*
H9	0.670 (8)	0.630 (7)	0.364 (4)	0.044 (16)*
H2	0.834 (7)	0.094 (6)	0.371 (4)	0.033 (13)*

Atomic Displacement Parameters (\AA^2):

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
I1	0.01844 (13)	0.02326 (13)	0.02768 (15)	0.00496 (9)	0.00383 (9)	0.00840 (9)
I2	0.02092 (13)	0.01998 (12)	0.02840 (15)	0.00283 (9)	0.00352 (9)	0.00709 (9)
F1	0.0305 (14)	0.0389 (14)	0.0365 (14)	-0.0038 (11)	0.0024 (11)	0.0032 (11)
F10	0.0322 (15)	0.0548 (18)	0.0455 (16)	0.0198 (13)	0.0118 (12)	0.0066 (13)
F11	0.0374 (15)	0.0251 (12)	0.0441 (15)	-0.0061 (10)	0.0003 (12)	0.0110 (11)
F4	0.0445 (16)	0.0265 (12)	0.0427 (15)	0.0154 (11)	0.0140 (12)	0.0158 (10)
F8	0.0332 (14)	0.0409 (14)	0.0304 (13)	0.0076 (11)	0.0101 (11)	0.0055 (11)
F2	0.0383 (15)	0.0427 (15)	0.0546 (17)	0.0258 (12)	0.0183 (13)	0.0264 (13)
F9	0.0482 (17)	0.0208 (11)	0.0455 (16)	-0.0007 (11)	-0.0055 (13)	0.0104 (10)
F3	0.0285 (13)	0.0547 (17)	0.0304 (13)	-0.0089 (12)	0.0015 (11)	0.0044 (12)
C1	0.0170 (16)	0.0227 (16)	0.0286 (19)	0.0049 (13)	0.0013 (14)	0.0058 (14)
C8	0.0238 (18)	0.0225 (16)	0.0255 (18)	0.0057 (14)	0.0062 (14)	0.0054 (13)
C2	0.0199 (18)	0.0315 (19)	0.031 (2)	0.0089 (15)	0.0011 (15)	0.0065 (15)
F7	0.043 (2)	0.134 (4)	0.065 (3)	-0.023 (2)	0.0190 (18)	0.007 (3)
C4	0.025 (2)	0.040 (2)	0.030 (2)	0.0028 (17)	0.0074 (16)	0.0058 (17)
C7	0.033 (3)	0.068 (4)	0.033 (2)	0.003 (2)	0.009 (2)	0.006 (2)
C5	0.029 (2)	0.044 (2)	0.030 (2)	0.0032 (18)	0.0021 (17)	0.0150 (18)

C6	0.0219 (19)	0.041 (2)	0.034 (2)	0.0075 (17)	0.0013 (16)	0.0139 (18)
C13	0.027 (2)	0.039 (2)	0.031 (2)	-0.0011 (17)	0.0050 (17)	0.0093 (17)
C9	0.027 (2)	0.0295 (19)	0.031 (2)	0.0024 (16)	0.0076 (17)	0.0058 (16)
C11	0.037 (2)	0.033 (2)	0.030 (2)	0.0091 (18)	-0.0039 (18)	0.0048 (16)
C3	0.022 (2)	0.044 (2)	0.038 (2)	0.0097 (18)	0.0042 (17)	0.0067 (19)
C10	0.023 (2)	0.038 (2)	0.037 (2)	0.0060 (17)	0.0031 (17)	0.0039 (18)
F6	0.126 (5)	0.090 (4)	0.142 (5)	0.007 (3)	0.104 (4)	-0.013 (3)
C14	0.048 (3)	0.056 (3)	0.039 (3)	0.009 (3)	-0.006 (2)	0.011 (2)
C12	0.043 (3)	0.042 (2)	0.030 (2)	0.003 (2)	0.0032 (19)	0.0143 (19)
F5	0.049 (2)	0.254 (8)	0.102 (4)	0.043 (4)	0.036 (2)	0.122 (5)
F14	0.051 (3)	0.192 (6)	0.100 (4)	-0.021 (3)	-0.031 (2)	0.085 (4)
F13	0.089 (4)	0.213 (7)	0.040 (2)	0.064 (4)	-0.017 (2)	-0.011 (3)
F12	0.176 (6)	0.075 (3)	0.129 (5)	0.022 (4)	-0.089 (5)	0.036 (3)

Geometric Parameters (Å, °):

I1—F2	1.915 (3)	F7—C7	1.287 (7)
I1—F1	1.919 (3)	C4—C5	1.372 (6)
I1—F3	1.929 (3)	C4—C3	1.387 (6)
I1—F4	1.936 (3)	C4—C7	1.509 (6)
I1—C1	2.087 (4)	C7—F5	1.274 (7)
I2—F10	1.912 (3)	C7—F6	1.325 (8)
I2—F9	1.932 (3)	C5—C6	1.387 (6)
I2—F11	1.936 (2)	C13—C12	1.376 (7)
I2—F8	1.938 (3)	C9—C10	1.376 (7)
I2—C8	2.080 (4)	C11—C12	1.378 (7)
C1—C2	1.380 (5)	C11—C10	1.398 (6)
C1—C6	1.385 (5)	C11—C14	1.499 (7)
C8—C9	1.373 (6)	C14—F14	1.282 (8)
C8—C13	1.387 (5)	C14—F12	1.298 (8)
C2—C3	1.379 (6)	C14—F13	1.320 (8)

F2—I1—F1	88.97 (14)	C3—C2—C1	117.6 (4)
F2—I1—F3	88.72 (14)	C5—C4—C3	121.1 (4)
F1—I1—F3	168.54 (11)	C5—C4—C7	120.2 (4)
F2—I1—F4	170.07 (11)	C3—C4—C7	118.7 (4)
F1—I1—F4	88.63 (13)	F5—C7—F7	108.4 (6)
F3—I1—F4	91.73 (14)	F5—C7—F6	106.5 (6)
F2—I1—C1	85.33 (13)	F7—C7—F6	103.2 (6)
F1—I1—C1	84.80 (14)	F5—C7—C4	113.6 (5)
F3—I1—C1	83.82 (14)	F7—C7—C4	113.4 (5)
F4—I1—C1	84.86 (13)	F6—C7—C4	111.0 (5)
F10—I2—F9	90.78 (14)	C4—C5—C6	120.2 (4)
F10—I2—F11	89.85 (13)	C1—C6—C5	117.5 (4)
F9—I2—F11	169.89 (12)	C12—C13—C8	117.9 (4)
F10—I2—F8	170.60 (12)	C8—C9—C10	118.3 (4)
F9—I2—F8	88.38 (13)	C12—C11—C10	120.6 (4)
F11—I2—F8	89.35 (12)	C12—C11—C14	119.3 (4)
F10—I2—C8	85.03 (14)	C10—C11—C14	120.1 (5)
F9—I2—C8	84.49 (13)	C2—C3—C4	120.2 (4)
F11—I2—C8	85.51 (13)	C9—C10—C11	119.7 (4)
F8—I2—C8	85.57 (13)	F14—C14—F12	105.5 (7)
C2—C1—C6	123.5 (4)	F14—C14—F13	107.1 (6)
C2—C1—I1	118.9 (3)	F12—C14—F13	104.3 (6)
C6—C1—I1	117.6 (3)	F14—C14—C11	114.8 (5)
C9—C8—C13	123.2 (4)	F12—C14—C11	112.7 (5)
C9—C8—I2	118.6 (3)	F13—C14—C11	111.7 (5)
C13—C8—I2	118.3 (3)	C13—C12—C11	120.3 (4)

Kristallographische Daten von *p*-SF₅C₆H₄IF₄

Crystal Data:

C ₆ H ₄ F ₉ SI	$F(000) = 1376$
$M_r = 406.05$	$D_x = 2.432 \text{ Mg m}^{-3}$
Orthorhombic, <i>Pbca</i>	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Hall symbol: -P 2ac 2ab	Cell parameters from 0 reflections
$a = 6.8990 (3) \text{ \AA}$	$\theta = 3\text{--}26^\circ$

$b = 8.8226 (4) \text{ \AA}$	$\mu = 3.46 \text{ mm}^{-1}$
$c = 33.0271 (16) \text{ \AA}$	$T = 143 \text{ K}$
$V = 2010.26 (16) \text{ \AA}^3$	$0.2 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}$
$Z = 8$	

Data Collection:

Graphite monochromator	$\theta_{\max} = 27.5^\circ, \theta_{\min} = 2.5^\circ$
13847 measured reflections	$h = -8 \rightarrow 8$
2316 independent reflections	$k = -11 \rightarrow 11$
2202 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$l = -42 \rightarrow 42$
$R_{\text{int}} = 0.043$	

Refinement:

Refinement on F^2	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.063$	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$wR(F^2) = 0.153$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$S = 1.24$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.P)^2 + 70.664P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
2316 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
170 parameters	$\Delta)_{\max} = 2.60 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta)_{\min} = -2.63 \text{ e \AA}^{-3}$
0 constraints	

Special Details:

Geometry. All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR

and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional Atomic Coordinates and Isotropic or Equivalent Isotropic Displacement Parameters (\AA^2):

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
I1	0.10057 (9)	0.63092 (7)	0.289568 (17)	0.01764 (19)
S2	-0.0958 (4)	0.2179 (3)	0.45144 (7)	0.0170 (5)
F7	0.3666 (10)	0.6126 (9)	0.3036 (2)	0.0355 (16)
F6	0.0869 (9)	0.8000 (6)	0.32641 (17)	0.0227 (12)
F3	-0.0803 (9)	0.3585 (6)	0.48036 (16)	0.0215 (12)
F8	0.1017 (10)	0.4343 (7)	0.26237 (18)	0.0307 (14)
F1	-0.1129 (9)	0.0674 (6)	0.42462 (18)	0.0239 (13)
F5	-0.1416 (9)	0.1180 (7)	0.48974 (17)	0.0257 (13)
F4	-0.3225 (9)	0.2445 (7)	0.44673 (18)	0.0260 (13)
F2	0.1271 (9)	0.1818 (7)	0.45825 (17)	0.0228 (12)
C3	0.1085 (16)	0.4345 (11)	0.4089 (3)	0.021 (2)
C2	0.1527 (15)	0.5219 (11)	0.3753 (3)	0.0197 (19)
C1	0.0396 (13)	0.5001 (10)	0.3410 (3)	0.0141 (17)
C5	-0.1524 (15)	0.3117 (11)	0.3726 (3)	0.0202 (19)
C4	-0.0420 (14)	0.3326 (10)	0.4072 (3)	0.0164 (18)
C6	-0.1110 (15)	0.4000 (11)	0.3385 (3)	0.0196 (19)
F9	-0.1810 (9)	0.6461 (7)	0.28531 (18)	0.0273 (13)
H4	-0.167 (16)	0.392 (12)	0.316 (3)	0.02 (3)*
H1	0.26 (2)	0.599 (15)	0.376 (4)	0.03 (3)*
H3	-0.28 (2)	0.245 (18)	0.373 (4)	0.06 (5)*
H2	0.21 (2)	0.446 (17)	0.431 (4)	0.05 (4)*

Atomic Displacement Parameters (\AA^2):

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
I1	0.0206 (3)	0.0197 (3)	0.0126 (3)	0.0005 (2)	0.0021 (2)	0.0020 (2)
S2	0.0225 (12)	0.0133 (10)	0.0152 (10)	-0.0005 (9)	0.0008 (9)	0.0017 (8)
F7	0.027 (3)	0.053 (4)	0.027 (3)	0.015 (3)	0.012 (3)	0.000 (3)

F6	0.029 (3)	0.019 (3)	0.020 (3)	-0.002 (2)	0.006 (2)	0.000 (2)
F3	0.035 (3)	0.014 (3)	0.016 (3)	0.002 (3)	0.002 (2)	-0.001 (2)
F8	0.043 (4)	0.030 (3)	0.019 (3)	-0.003 (3)	0.001 (3)	-0.002 (2)
F1	0.038 (4)	0.010 (2)	0.024 (3)	-0.003 (2)	0.000 (3)	-0.001 (2)
F5	0.038 (3)	0.019 (3)	0.021 (3)	-0.001 (3)	0.005 (3)	0.009 (2)
F4	0.028 (3)	0.023 (3)	0.027 (3)	-0.003 (3)	0.000 (3)	0.009 (2)
F2	0.024 (3)	0.024 (3)	0.021 (3)	0.005 (2)	-0.003 (2)	0.006 (2)
C3	0.027 (5)	0.022 (5)	0.014 (4)	-0.002 (4)	-0.002 (4)	0.001 (4)
C2	0.023 (5)	0.019 (4)	0.017 (4)	-0.005 (4)	-0.002 (4)	0.002 (4)
C1	0.015 (4)	0.016 (4)	0.011 (4)	-0.001 (3)	0.008 (3)	0.000 (3)
C5	0.024 (5)	0.017 (4)	0.020 (4)	-0.004 (4)	-0.006 (4)	-0.003 (4)
C4	0.023 (5)	0.012 (4)	0.014 (4)	0.001 (3)	-0.002 (4)	-0.002 (3)
C6	0.024 (5)	0.018 (4)	0.017 (4)	0.001 (4)	-0.004 (4)	-0.001 (4)
F9	0.028 (3)	0.026 (3)	0.028 (3)	0.005 (3)	-0.005 (3)	0.001 (3)

Geometric Parameters (Å, °):

I1—F7	1.900 (7)	S2—F1	1.601 (6)
I1—F6	1.927 (6)	S2—C4	1.815 (9)
I1—F9	1.952 (6)	C3—C4	1.375 (14)
I1—F8	1.954 (6)	C3—C2	1.385 (13)
I1—C1	2.096 (9)	C2—C1	1.390 (13)
S2—F3	1.569 (6)	C1—C6	1.366 (13)
S2—F5	1.574 (6)	C5—C4	1.387 (13)
S2—F2	1.587 (6)	C5—C6	1.398 (14)
S2—F4	1.589 (7)		
F7—I1—F6	87.6 (3)	F2—S2—F1	89.0 (3)
F7—I1—F9	169.9 (3)	F4—S2—F1	89.8 (4)
F6—I1—F9	86.8 (3)	F3—S2—C4	92.0 (4)
F7—I1—F8	91.9 (3)	F5—S2—C4	179.7 (4)
F6—I1—F8	167.9 (2)	F2—S2—C4	91.6 (4)
F9—I1—F8	91.8 (3)	F4—S2—C4	92.3 (4)
F7—I1—C1	87.1 (3)	F1—S2—C4	91.9 (4)
F6—I1—C1	84.5 (3)	C4—C3—C2	119.9 (9)
F9—I1—C1	84.1 (3)	C3—C2—C1	116.9 (9)
F8—I1—C1	83.4 (3)	C6—C1—C2	124.4 (9)
F3—S2—F5	88.1 (3)	C6—C1—I1	117.4 (7)

F3—S2—F2	90.4 (3)	C2—C1—I1	118.2 (7)
F5—S2—F2	88.2 (3)	C4—C5—C6	118.5 (9)
F3—S2—F4	90.6 (3)	C3—C4—C5	122.4 (9)
F5—S2—F4	88.0 (3)	C3—C4—S2	119.1 (7)
F2—S2—F4	176.0 (3)	C5—C4—S2	118.5 (7)
F3—S2—F1	176.1 (3)	C1—C6—C5	117.9 (9)
F5—S2—F1	88.0 (3)		

Kristallographische Daten von *p*-CF₃C₆H₄IF₃AsF₆

Crystal Data:

C ₇ H ₄ F ₁₂ AsI	<i>Z</i> = 8
<i>M_r</i> = 517.92	<i>F</i> (000) = 1920
Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>D_x</i> = 2.757 Mg m ⁻³
Hall symbol: - <i>P</i> 2ybc	Mo <i>K</i> α radiation, λ = 0.71073 Å
<i>a</i> = 14.8762 (13) Å	Cell parameters from 0 reflections
<i>b</i> = 8.2187 (6) Å	θ = 2–22°
<i>c</i> = 20.7314 (18) Å	μ = 5.34 mm ⁻¹
β = 100.030 (3)°	<i>T</i> = 143 K
<i>V</i> = 2495.9 (4) Å ³	0.45 × 0.25 × 0.2 mm

Data Collection:

82647 measured reflections	θ _{max} = 27.6°, θ _{min} = 2.6°
5754 independent reflections	<i>h</i> = -19→19
5376 reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>k</i> = -10→10
<i>R</i> _{int} = 0.037	<i>l</i> = -27→26

Refinement:

Refinement on <i>F</i> ²	Secondary atom site location: direct - structure invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: difference Fourier map
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)] = 0.017	All H-atom parameters refined
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) = 0.038	<i>w</i> = 1/[σ ² (<i>F</i> _o ²) + (0.0155 <i>P</i>) ² + 3.0157 <i>P</i>] where <i>P</i> = (<i>F</i> _o ² + 2 <i>F</i> _c ²)/3

$S = 1.10$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.003$
5754 reflections	$\Delta)_{\max} = 1.08 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
412 parameters	$\Delta)_{\min} = -0.83 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $Fc^* = kFc[1 + 0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$)
0 constraints	Extinction coefficient: 0.00101 (5)
Primary atom site location: direct - structure invariant direct methods	

Special Details:

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional Atomic Coordinates and Isotropic or Equivalent Isotropic Displacement Parameters (Å^2):

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
F16	0.38428 (8)	0.63762 (15)	0.35904 (6)	0.0153 (3)
F18	0.41558 (8)	1.06822 (15)	0.30825 (6)	0.0148 (3)
F15	0.74067 (9)	0.66547 (18)	0.66528 (6)	0.0215 (3)
F17	0.34846 (9)	0.81487 (17)	0.26524 (6)	0.0180 (3)
F14	0.72249 (9)	0.6933 (2)	0.48288 (7)	0.0270 (3)
C3	0.65863 (14)	0.6160 (3)	0.34289 (10)	0.0126 (4)
C4	0.71045 (14)	0.7338 (3)	0.31824 (10)	0.0117 (4)
C5	0.67532 (15)	0.8872 (3)	0.30005 (10)	0.0138 (4)
F12	0.93793 (9)	0.11290 (18)	0.69309 (7)	0.0239 (3)
F21	0.85602 (9)	0.82030 (18)	0.30035 (7)	0.0238 (3)
F19	0.81075 (9)	0.58242 (18)	0.26535 (7)	0.0239 (3)
F23	1.19925 (9)	0.7707 (2)	0.65991 (7)	0.0286 (3)
F24	1.16863 (10)	0.94253 (19)	0.58082 (8)	0.0297 (3)
F20	0.85067 (9)	0.6230 (2)	0.36861 (7)	0.0289 (4)
F22	1.19011 (9)	0.6906 (2)	0.56011 (8)	0.0291 (3)
C8	0.87057 (14)	0.6984 (3)	0.58341 (10)	0.0120 (4)
C7	0.80728 (14)	0.6911 (3)	0.31283 (10)	0.0155 (4)

C10	1.01312 (15)	0.7523 (3)	0.65007 (11)	0.0181 (5)
C14	1.15258 (15)	0.7910 (3)	0.59900 (11)	0.0198 (5)
C9	0.92039 (15)	0.7204 (3)	0.64540 (11)	0.0176 (5)
C11	1.05194 (14)	0.7579 (3)	0.59458 (11)	0.0151 (4)
C12	0.99997 (17)	0.7346 (4)	0.53301 (12)	0.0298 (6)
C13	0.90725 (17)	0.7040 (4)	0.52665 (12)	0.0276 (6)
I1	0.40664 (2)	0.86313 (2)	0.34880 (2)	0.00881 (4)
I2	0.73154 (2)	0.64673 (2)	0.57334 (2)	0.01060 (4)
As3	0.55671 (2)	0.24671 (2)	0.45903 (2)	0.00837 (5)
As4	0.86907 (2)	0.23411 (3)	0.63909 (2)	0.01156 (5)
F13	0.69171 (9)	0.85776 (16)	0.57538 (8)	0.0247 (3)
F2	0.64730 (9)	0.14327 (16)	0.50163 (7)	0.0208 (3)
F11	0.79382 (9)	0.36066 (16)	0.58464 (7)	0.0200 (3)
F4	0.46095 (8)	0.34670 (15)	0.41858 (6)	0.0158 (3)
F5	0.60286 (9)	0.24929 (16)	0.38899 (6)	0.0168 (3)
F7	0.77334 (8)	0.12665 (16)	0.65233 (7)	0.0196 (3)
F1	0.50287 (8)	0.06306 (15)	0.43482 (6)	0.0130 (2)
F6	0.60699 (9)	0.42999 (15)	0.48274 (6)	0.0181 (3)
F9	0.95831 (9)	0.34671 (17)	0.62204 (8)	0.0256 (3)
F3	0.50657 (9)	0.24472 (15)	0.52911 (6)	0.0173 (3)
F10	0.85412 (10)	0.36533 (18)	0.70050 (7)	0.0273 (3)
F8	0.87648 (10)	0.10723 (17)	0.57522 (7)	0.0241 (3)
C1	0.53740 (13)	0.8059 (3)	0.33303 (9)	0.0100 (4)
C2	0.56984 (14)	0.6512 (3)	0.35084 (10)	0.0118 (4)
C6	0.58724 (15)	0.9262 (3)	0.30793 (10)	0.0134 (4)
H2	0.5359 (16)	0.574 (3)	0.3687 (12)	0.010 (6)*
H6	0.5627 (18)	1.023 (3)	0.2981 (13)	0.018 (7)*
H5	0.7128 (17)	0.965 (3)	0.2839 (12)	0.015 (6)*
H10	1.047 (2)	0.766 (4)	0.6886 (15)	0.027 (8)*
H3	0.6820 (16)	0.514 (3)	0.3554 (11)	0.011 (6)*
H9	0.8933 (19)	0.714 (3)	0.6827 (14)	0.025 (7)*
H12	1.029 (2)	0.740 (4)	0.4954 (17)	0.045 (10)*
H13	0.871 (2)	0.686 (4)	0.4845 (16)	0.043 (9)*

Atomic Displacement Parameters (\AA^2):

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
F16	0.0114 (6)	0.0116 (6)	0.0227 (7)	-0.0021 (5)	0.0022 (5)	0.0008 (5)
F18	0.0170 (6)	0.0123 (6)	0.0147 (6)	0.0026 (5)	0.0016 (5)	0.0051 (5)
F15	0.0150 (6)	0.0371 (8)	0.0136 (6)	-0.0038 (6)	0.0053 (5)	-0.0041 (6)
F17	0.0159 (6)	0.0253 (7)	0.0104 (6)	-0.0008 (5)	-0.0039 (5)	-0.0036 (5)
F14	0.0193 (7)	0.0462 (9)	0.0137 (7)	-0.0119 (6)	-0.0024 (5)	0.0034 (6)
C3	0.0130 (10)	0.0150 (11)	0.0097 (10)	0.0028 (8)	0.0013 (8)	0.0000 (8)
C4	0.0102 (9)	0.0184 (11)	0.0067 (9)	-0.0015 (8)	0.0017 (7)	-0.0044 (8)
C5	0.0156 (10)	0.0147 (11)	0.0124 (10)	-0.0042 (8)	0.0060 (8)	-0.0019 (8)
F12	0.0165 (7)	0.0275 (8)	0.0253 (7)	0.0020 (6)	-0.0031 (6)	0.0092 (6)
F21	0.0135 (6)	0.0290 (8)	0.0315 (8)	-0.0051 (6)	0.0107 (6)	-0.0020 (6)
F19	0.0211 (7)	0.0289 (8)	0.0239 (7)	0.0038 (6)	0.0106 (6)	-0.0087 (6)
F23	0.0140 (7)	0.0485 (10)	0.0210 (7)	-0.0058 (6)	-0.0033 (5)	0.0047 (7)
F24	0.0216 (7)	0.0299 (9)	0.0374 (9)	-0.0111 (6)	0.0050 (6)	0.0065 (7)
F20	0.0126 (6)	0.0547 (11)	0.0191 (7)	0.0076 (6)	0.0019 (5)	0.0104 (7)
F22	0.0152 (7)	0.0418 (9)	0.0317 (8)	0.0003 (6)	0.0083 (6)	-0.0043 (7)
C8	0.0088 (9)	0.0130 (10)	0.0139 (10)	-0.0021 (7)	0.0015 (8)	-0.0004 (8)
C7	0.0127 (10)	0.0227 (12)	0.0117 (10)	-0.0003 (8)	0.0032 (8)	-0.0009 (9)
C10	0.0126 (10)	0.0289 (13)	0.0114 (10)	-0.0036 (9)	-0.0019 (8)	-0.0021 (9)
C14	0.0135 (10)	0.0273 (13)	0.0184 (11)	-0.0037 (9)	0.0020 (9)	0.0018 (9)
C9	0.0150 (10)	0.0278 (13)	0.0101 (10)	-0.0017 (9)	0.0023 (8)	-0.0015 (9)
C11	0.0121	0.0172	0.0155	-0.0020	0.0012 (8)	0.0022 (8)

	(10)	(11)	(11)	(8)		
C12	0.0179 (12)	0.060 (2)	0.0127 (11)	-0.0089 (12)	0.0059 (9)	0.0001 (12)
C13	0.0152 (11)	0.0564 (18)	0.0109 (11)	-0.0105 (11)	0.0014 (9)	-0.0024 (11)
I1	0.00748 (6)	0.01045 (7)	0.00824 (6)	0.00039 (4)	0.00066 (4)	0.00007 (5)
I2	0.00891 (7)	0.01076 (7)	0.01180 (7)	-0.00188 (5)	0.00086 (5)	-0.00077 (5)
As3	0.00970 (10)	0.00713 (10)	0.00803 (10)	-0.00101 (7)	0.00089 (7)	0.00019 (7)
As4	0.00755 (10)	0.01232 (11)	0.01491 (11)	-0.00030 (8)	0.00221 (8)	0.00034 (8)
F13	0.0171 (7)	0.0104 (7)	0.0460 (9)	0.0015 (5)	0.0038 (6)	0.0013 (6)
F2	0.0149 (6)	0.0190 (7)	0.0254 (7)	0.0027 (5)	-0.0048 (5)	0.0056 (6)
F11	0.0157 (6)	0.0169 (7)	0.0249 (7)	0.0015 (5)	-0.0033 (5)	0.0052 (5)
F4	0.0125 (6)	0.0135 (6)	0.0211 (7)	0.0033 (5)	0.0018 (5)	0.0060 (5)
F5	0.0201 (7)	0.0175 (7)	0.0154 (6)	-0.0025 (5)	0.0105 (5)	-0.0005 (5)
F7	0.0101 (6)	0.0211 (7)	0.0281 (7)	-0.0024 (5)	0.0045 (5)	0.0049 (6)
F1	0.0174 (6)	0.0095 (6)	0.0118 (6)	-0.0030 (5)	0.0016 (5)	-0.0016 (5)
F6	0.0251 (7)	0.0110 (6)	0.0171 (6)	-0.0081 (5)	0.0006 (5)	-0.0015 (5)
F9	0.0119 (6)	0.0235 (8)	0.0420 (9)	-0.0038 (5)	0.0067 (6)	0.0082 (6)
F3	0.0279 (7)	0.0135 (7)	0.0129 (6)	-0.0009 (5)	0.0105 (5)	-0.0001 (5)
F10	0.0327 (8)	0.0248 (8)	0.0243 (8)	-0.0001 (6)	0.0045 (6)	-0.0111 (6)
F8	0.0345 (8)	0.0203 (7)	0.0198 (7)	0.0040 (6)	0.0108 (6)	-0.0024 (6)
C1	0.0077 (9)	0.0152 (10)	0.0074 (9)	0.0000 (7)	0.0020 (7)	-0.0035 (8)
C2	0.0124 (10)	0.0134 (10)	0.0099 (9)	-0.0003 (8)	0.0025 (8)	-0.0003 (8)
C6	0.0162 (10)	0.0104 (11)	0.0141 (10)	0.0003 (8)	0.0039 (8)	-0.0006 (8)

Geometric Parameters (Å, °):

F16—I1	1.9015 (12)	C10—H10	0.87 (3)
F18—I1	1.8985 (12)	C14—C11	1.509 (3)
F15—I2	1.8935 (13)	C9—H9	0.93 (3)
F17—I1	1.8398 (12)	C11—C12	1.386 (3)
F14—I2	1.8958 (14)	C12—C13	1.386 (3)
C3—C4	1.389 (3)	C12—H12	0.96 (3)
C3—C2	1.390 (3)	C13—H13	0.95 (3)
C3—H3	0.93 (2)	I1—C1	2.0817 (19)
C4—C5	1.391 (3)	I2—F13	1.8357 (13)
C4—C7	1.506 (3)	As3—F2	1.7041 (13)
C5—C6	1.386 (3)	As3—F5	1.7110 (12)
C5—H5	0.94 (3)	As3—F6	1.7152 (13)
F12—As4	1.7018 (13)	As3—F4	1.7298 (12)
F21—C7	1.336 (3)	As3—F1	1.7412 (12)
F19—C7	1.337 (3)	As3—F3	1.7449 (12)
F23—C14	1.341 (3)	As4—F8	1.7040 (14)
F24—C14	1.335 (3)	As4—F9	1.7050 (13)
F20—C7	1.344 (3)	As4—F10	1.7124 (14)
F22—C14	1.342 (3)	As4—F7	1.7377 (13)
C8—C9	1.379 (3)	As4—F11	1.7802 (13)
C8—C13	1.381 (3)	C1—C2	1.387 (3)
C8—I2	2.086 (2)	C1—C6	1.390 (3)
C10—C11	1.375 (3)	C2—H2	0.93 (3)
C10—C9	1.391 (3)	C6—H6	0.88 (3)
C4—C3—C2	119.9 (2)	F13—I2—F15	82.35 (7)
C4—C3—H3	121.8 (15)	F13—I2—F14	82.20 (7)
C2—C3—H3	118.3 (15)	F15—I2—F14	163.68 (7)
C3—C4—C5	121.66 (19)	F13—I2—C8	97.11 (7)
C3—C4—C7	117.7 (2)	F15—I2—C8	89.23 (7)
C5—C4—C7	120.66 (19)	F14—I2—C8	87.49 (7)
C6—C5—C4	119.7 (2)	F2—As3—F5	92.76 (7)
C6—C5—H5	120.9 (16)	F2—As3—F6	91.35 (6)
C4—C5—H5	119.3 (16)	F5—As3—F6	90.74 (6)
C9—C8—C13	124.2 (2)	F2—As3—F4	176.78 (6)
C9—C8—I2	118.85 (16)	F5—As3—F4	90.06 (6)

C13—C8—I2	116.96 (16)	F6—As3—F4	90.17 (6)
F21—C7—F19	107.25 (17)	F2—As3—F1	89.97 (6)
F21—C7—F20	107.58 (18)	F5—As3—F1	89.92 (6)
F19—C7—F20	106.31 (19)	F6—As3—F1	178.49 (6)
F21—C7—C4	112.81 (19)	F4—As3—F1	88.47 (6)
F19—C7—C4	111.76 (17)	F2—As3—F3	88.74 (7)
F20—C7—C4	110.80 (17)	F5—As3—F3	178.36 (6)
C11—C10—C9	120.3 (2)	F6—As3—F3	89.89 (6)
C11—C10—H10	120.1 (19)	F4—As3—F3	88.43 (6)
C9—C10—H10	119.6 (19)	F1—As3—F3	89.42 (6)
F24—C14—F22	106.91 (19)	F12—As4—F8	92.29 (7)
F24—C14—F23	107.04 (19)	F12—As4—F9	93.03 (7)
F22—C14—F23	106.74 (19)	F8—As4—F9	90.75 (7)
F24—C14—C11	112.1 (2)	F12—As4—F10	91.19 (7)
F22—C14—C11	111.40 (19)	F8—As4—F10	175.98 (7)
F23—C14—C11	112.34 (19)	F9—As4—F10	91.08 (8)
C8—C9—C10	117.1 (2)	F12—As4—F7	90.83 (7)
C8—C9—H9	121.7 (18)	F8—As4—F7	88.71 (7)
C10—C9—H9	121.3 (18)	F9—As4—F7	176.12 (7)
C10—C11—C12	121.2 (2)	F10—As4—F7	89.22 (7)
C10—C11—C14	120.8 (2)	F12—As4—F11	177.77 (7)
C12—C11—C14	118.0 (2)	F8—As4—F11	89.05 (7)
C13—C12—C11	120.0 (2)	F9—As4—F11	88.73 (7)
C13—C12—H12	121 (2)	F10—As4—F11	87.41 (7)
C11—C12—H12	119 (2)	F7—As4—F11	87.42 (6)
C8—C13—C12	117.3 (2)	C2—C1—C6	124.62 (19)
C8—C13—H13	122 (2)	C2—C1—I1	117.17 (15)
C12—C13—H13	121 (2)	C6—C1—I1	118.16 (16)
F17—I1—F18	80.34 (6)	C1—C2—C3	116.9 (2)
F17—I1—F16	80.34 (6)	C1—C2—H2	123.0 (15)
F18—I1—F16	160.38 (6)	C3—C2—H2	120.0 (15)
F17—I1—C1	95.90 (7)	C5—C6—C1	117.1 (2)
F18—I1—C1	89.52 (7)	C5—C6—H6	122.9 (17)
F16—I1—C1	89.07 (7)	C1—C6—H6	119.9 (17)

Kristallographische Daten von *p*-CF₃C₆H₄F₃SbF₆

Crystal Data:

C ₇ H ₄ F ₁₂ ISb	Z = 8
<i>M_r</i> = 564.75	<i>F</i> (000) = 2064
Monoclinic, <i>P</i> 1 ₂ 1/ <i>c</i> 1	<i>D_x</i> = 2.887 Mg m ⁻³
Hall symbol: - <i>P</i> 2ybc	Mo <i>K</i> α radiation, λ = 0.71073 Å
<i>a</i> = 15.067 (2) Å	Cell parameters from 0 reflections
<i>b</i> = 8.3704 (12) Å	θ = 2–24°
<i>c</i> = 20.919 (3) Å	μ = 4.63 mm ⁻¹
β = 99.912 (5)°	<i>T</i> = 143 K
<i>V</i> = 2598.9 (6) Å ³	0.15 × 0.2 × 0.4 mm

Data Collection:

Bruker APEX-II CCD diffractometer	<i>R</i> _{int} = 0.084
Graphite monochromator	θ _{max} = 27.6°, θ _{min} = 2.6°
φ and ω scans	<i>h</i> = -18→19
24529 measured reflections	<i>k</i> = -10→10
5985 independent reflections	<i>l</i> = -26→27
4283 reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	

Refinement:

Refinement on <i>F</i> ²	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)] = 0.067	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) = 0.149	<i>w</i> = 1/[σ ² (<i>F</i> _o ²) + (0.010 <i>P</i>) ²] where <i>P</i> = (<i>F</i> _o ² + 2 <i>F</i> _c ²)/3
<i>S</i> = 1.98	(Δ/σ) _{max} < 0.001
5985 reflections	Δ _{max} = 2.90 e Å ⁻³
375 parameters	Δ _{min} = -1.80 e Å ⁻³
0 restraints	Extinction correction: <i>SHELXL</i> , <i>F</i> _c [*] = <i>kFc</i> [1+0.001 <i>xFc</i> ² λ ³ /sin(2θ)] ^{-1/4}
0 constraints	Extinction coefficient: 0.00015 (8)

Primary atom site location: structure-
invariant direct methods

Special Details:

Geometry. All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional Atomic Coordinates and Isotropic or Equivalent Isotropic
Displacement Parameters (\AA^2):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
I1	-0.09151 (5)	0.86462 (9)	0.34324 (3)	0.0199 (2)
F13	-0.1109 (4)	0.6399 (7)	0.3469 (3)	0.0139 (13)*
F14	-0.1449 (5)	0.8265 (8)	0.2591 (3)	0.0292 (17)
F15	-0.0788 (5)	1.0705 (8)	0.3065 (3)	0.0280 (17)
F19	0.3475 (5)	0.6303 (10)	0.3691 (3)	0.047 (2)
F20	0.3557 (5)	0.8215 (9)	0.3023 (3)	0.0374 (19)
F21	0.3109 (5)	0.5925 (9)	0.2663 (3)	0.042 (2)
C1	0.0394 (8)	0.8112 (14)	0.3301 (5)	0.018 (3)
C2	0.0710 (9)	0.6595 (15)	0.3490 (5)	0.027 (3)
H2	0.0343	0.5853	0.3649	0.032*
C3	0.1593 (8)	0.6221 (15)	0.3432 (5)	0.026 (3)
H3	0.1833	0.5222	0.3555	0.031*
C4	0.2114 (8)	0.7390 (13)	0.3183 (5)	0.018 (3)
C5	0.1763 (8)	0.8883 (15)	0.2996 (5)	0.024 (3)
H5	0.2114	0.964	0.283	0.029*
C6	0.0893 (8)	0.9234 (14)	0.3058 (5)	0.025 (3)
H6	0.0649	1.023	0.2935	0.03*
C7	0.3069 (9)	0.7012 (15)	0.3151 (5)	0.028 (3)
I2	0.22955 (5)	0.84489 (9)	0.07334 (3)	0.0225 (2)

F16	0.2419 (5)	0.8443 (8)	0.1646 (3)	0.0319 (17)
F17	0.1980 (6)	0.6406 (7)	0.0816 (3)	0.038 (2)
F18	0.2177 (5)	0.7763 (8)	-0.0152 (3)	0.0339 (18)
F22	0.6637 (5)	0.5631 (10)	0.0813 (4)	0.047 (2)
F23	0.6930 (5)	0.7375 (9)	0.1580 (3)	0.045 (2)
F24	0.6825 (5)	0.8103 (10)	0.0582 (4)	0.045 (2)
C8	0.3690 (9)	0.7997 (14)	0.0825 (5)	0.024 (3)
C9	0.4034 (9)	0.7889 (17)	0.0253 (6)	0.039 (4)
H9	0.3671	0.799	-0.0152	0.047*
C10	0.4956 (10)	0.7619 (15)	0.0325 (5)	0.038 (4)
H10	0.5225	0.757	-0.0043	0.046*
C11	0.5488 (8)	0.7421 (14)	0.0934 (5)	0.024 (3)
C12	0.5084 (8)	0.7487 (14)	0.1489 (5)	0.023 (3)
H12	0.543	0.7332	0.1897	0.028*
C13	0.4158 (9)	0.7788 (15)	0.1425 (5)	0.030 (3)
H13	0.3877	0.7841	0.1787	0.036*
C14	0.6459 (10)	0.7139 (17)	0.0984 (6)	0.034 (3)
Sb1	0.37098 (5)	0.26336 (9)	0.14221 (3)	0.0201 (2)
F1	0.4459 (5)	0.3964 (8)	0.1984 (3)	0.0352 (18)
F2	0.4667 (5)	0.1495 (9)	0.1186 (3)	0.0407 (19)
F3	0.3721 (5)	0.4003 (8)	0.0721 (3)	0.0339 (18)
F4	0.3618 (5)	0.1234 (8)	0.2095 (3)	0.0348 (19)
F5	0.2890 (4)	0.1252 (7)	0.0867 (3)	0.0278 (16)
F6	0.2677 (5)	0.3731 (8)	0.1595 (3)	0.0312 (17)
Sb2	0.06422 (5)	0.24670 (9)	0.45745 (3)	0.0168 (2)
F7	0.1612 (5)	0.1295 (8)	0.4988 (4)	0.041 (2)
F8	0.0203 (5)	0.2467 (7)	0.5370 (3)	0.0311 (18)
F9	0.1236 (5)	0.4383 (7)	0.4803 (3)	0.0283 (17)
F10	0.1037 (5)	0.2517 (7)	0.3778 (3)	0.0279 (17)
F11	0.0007 (4)	0.0533 (8)	0.4330 (3)	0.0259 (16)
F12	-0.0403 (5)	0.3580 (8)	0.4206 (3)	0.0302 (17)

Atomic Displacement Parameters (\AA^2):

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
I1	0.0201 (4)	0.0258 (5)	0.0128 (3)	-0.0002 (3)	-0.0001 (3)	-0.0004 (3)
F14	0.028 (4)	0.043 (4)	0.012 (3)	-0.003 (3)	-0.008 (3)	-0.004 (3)

F15	0.035 (5)	0.034 (4)	0.015 (3)	0.003 (3)	0.003 (3)	0.006 (3)
F19	0.030 (5)	0.086 (6)	0.025 (4)	0.015 (4)	0.000 (3)	0.024 (4)
F20	0.026 (5)	0.052 (5)	0.036 (4)	0.002 (4)	0.008 (3)	0.005 (4)
F21	0.043 (5)	0.048 (5)	0.036 (4)	0.003 (4)	0.014 (4)	-0.008 (4)
C1	0.015 (6)	0.028 (7)	0.012 (5)	-0.003 (5)	0.004 (5)	0.000 (5)
C2	0.029 (8)	0.034 (8)	0.018 (6)	-0.004 (6)	0.004 (5)	-0.003 (5)
C3	0.028 (8)	0.039 (8)	0.010 (5)	0.005 (6)	0.003 (5)	0.004 (5)
C4	0.023 (7)	0.025 (7)	0.006 (5)	0.000 (6)	0.007 (4)	-0.005 (5)
C5	0.018 (7)	0.039 (8)	0.017 (6)	-0.004 (6)	0.009 (5)	0.005 (5)
C6	0.024 (7)	0.031 (8)	0.022 (6)	0.004 (6)	0.006 (5)	-0.011 (5)
C7	0.037 (9)	0.027 (8)	0.013 (6)	0.007 (6)	-0.009 (5)	0.010 (5)
I2	0.0221 (5)	0.0271 (5)	0.0166 (4)	0.0019 (4)	-0.0016 (3)	0.0015 (3)
F16	0.030 (4)	0.049 (5)	0.017 (3)	0.000 (4)	0.004 (3)	0.003 (3)
F17	0.068 (6)	0.008 (4)	0.026 (4)	0.005 (4)	-0.022 (4)	-0.002 (3)
F18	0.031 (5)	0.052 (5)	0.015 (3)	0.011 (4)	-0.008 (3)	-0.008 (3)
F22	0.040 (5)	0.054 (6)	0.048 (5)	0.019 (4)	0.007 (4)	0.001 (4)
F23	0.020 (4)	0.081 (6)	0.032 (4)	0.008 (4)	-0.002 (3)	-0.001 (4)
F24	0.024 (5)	0.074 (6)	0.038 (4)	0.000 (4)	0.008 (4)	0.010 (4)
C8	0.024 (7)	0.029 (7)	0.018 (6)	0.007 (6)	0.001 (5)	-0.002 (5)
C9	0.024 (8)	0.073 (11)	0.018 (6)	0.009 (7)	-0.005 (5)	0.014 (6)
C10	0.042 (9)	0.066 (11)	0.007 (5)	0.007 (8)	0.007 (6)	0.007 (6)
C11	0.012 (6)	0.042 (8)	0.019 (6)	0.007 (6)	0.002 (5)	-0.002 (5)
C12	0.018 (7)	0.039 (8)	0.012 (5)	0.004 (6)	0.002 (5)	0.007 (5)
C13	0.024 (7)	0.053 (9)	0.013 (6)	0.018 (7)	0.003 (5)	0.013 (6)
C14	0.033 (9)	0.044 (9)	0.024 (7)	0.010 (7)	0.004 (6)	0.006 (6)
Sb1	0.0159 (4)	0.0281 (5)	0.0155 (4)	0.0001 (4)	0.0001 (3)	-0.0013 (3)
F1	0.027 (4)	0.042 (5)	0.034 (4)	-0.003 (4)	-0.001 (3)	-0.004 (3)
F2	0.030 (5)	0.049 (5)	0.044 (4)	0.003 (4)	0.007 (4)	-0.021 (4)
F3	0.044 (5)	0.037 (5)	0.022 (3)	-0.006 (4)	0.009 (3)	0.001 (3)
F4	0.058 (6)	0.025 (4)	0.018 (3)	0.006 (4)	-0.002 (3)	0.004 (3)
F5	0.025 (4)	0.029 (4)	0.027 (4)	-0.005 (3)	0.000 (3)	-0.003 (3)
F6	0.019 (4)	0.041 (4)	0.032 (4)	0.010 (3)	0.001 (3)	-0.013 (3)
Sb2	0.0192 (4)	0.0203 (5)	0.0096 (3)	-0.0014 (3)	-0.0009 (3)	-0.0001 (3)
F7	0.037 (5)	0.026 (4)	0.056 (5)	0.007 (4)	-0.007 (4)	0.019 (4)
F8	0.055 (5)	0.029 (4)	0.012 (3)	-0.003 (4)	0.015 (3)	-0.004 (3)

F9	0.034 (4)	0.031 (4)	0.016 (3)	-0.021 (3)	-0.007 (3)	-0.004 (3)
F10	0.045 (5)	0.025 (4)	0.017 (3)	-0.007 (3)	0.013 (3)	-0.004 (3)
F11	0.026 (4)	0.033 (4)	0.019 (3)	-0.015 (3)	0.003 (3)	-0.008 (3)
F12	0.032 (5)	0.026 (4)	0.031 (4)	0.001 (3)	0.001 (3)	0.001 (3)

Geometric Parameters (Å, °):

I1—F14	1.833 (6)	F24—C14	1.350 (14)
I1—F13	1.907 (6)	C8—C13	1.341 (16)
I1—F15	1.910 (6)	C8—C9	1.386 (16)
I1—C1	2.086 (11)	C9—C10	1.391 (19)
F19—C7	1.328 (12)	C9—H9	0.93
F20—C7	1.301 (14)	C10—C11	1.393 (17)
F21—C7	1.376 (13)	C10—H10	0.93
C1—C6	1.356 (15)	C11—C12	1.400 (15)
C1—C2	1.389 (17)	C11—C14	1.469 (17)
C2—C3	1.392 (17)	C12—C13	1.402 (17)
C2—H2	0.93	C12—H12	0.93
C3—C4	1.409 (16)	C13—H13	0.93
C3—H3	0.93	Sb1—F4	1.855 (6)
C4—C5	1.388 (15)	Sb1—F1	1.854 (7)
C4—C7	1.485 (17)	Sb1—F3	1.865 (6)
C5—C6	1.370 (16)	Sb1—F2	1.865 (7)
C5—H5	0.93	Sb1—F6	1.894 (6)
C6—H6	0.93	Sb1—F5	1.928 (6)
I2—F17	1.791 (7)	Sb2—F7	1.847 (7)
I2—F16	1.887 (6)	Sb2—F9	1.859 (6)
I2—F18	1.917 (6)	Sb2—F10	1.863 (6)
I2—C8	2.111 (12)	Sb2—F12	1.877 (7)
F22—C14	1.351 (14)	Sb2—F8	1.894 (6)
F23—C14	1.338 (14)	Sb2—F11	1.905 (6)
F14—I1—F13	79.7 (3)	C10—C11—C12	119.4 (11)
F14—I1—F15	80.1 (3)	C10—C11—C14	119.5 (10)
F13—I1—F15	158.8 (2)	C12—C11—C14	121.1 (11)
F14—I1—C1	96.1 (4)	C11—C12—C13	119.7 (10)
F13—I1—C1	87.0 (4)	C11—C12—H12	120.2
F15—I1—C1	88.8 (4)	C13—C12—H12	120.2

C6—C1—C2	123.7 (11)	C8—C13—C12	117.8 (11)
C6—C1—I1	119.9 (9)	C8—C13—H13	121.1
C2—C1—I1	116.4 (8)	C12—C13—H13	121.1
C1—C2—C3	117.8 (11)	F23—C14—F24	106.5 (11)
C1—C2—H2	121.1	F23—C14—F22	106.7 (10)
C3—C2—H2	121.1	F24—C14—F22	105.8 (10)
C4—C3—C2	118.6 (11)	F23—C14—C11	113.9 (10)
C4—C3—H3	120.7	F24—C14—C11	111.6 (10)
C2—C3—H3	120.7	F22—C14—C11	111.8 (12)
C3—C4—C5	121.3 (11)	F4—Sb1—F1	90.9 (3)
C3—C4—C7	118.4 (11)	F4—Sb1—F3	176.1 (3)
C5—C4—C7	120.3 (10)	F1—Sb1—F3	92.4 (3)
C6—C5—C4	119.4 (11)	F4—Sb1—F2	92.3 (3)
C6—C5—H5	120.3	F1—Sb1—F2	93.5 (3)
C4—C5—H5	120.3	F3—Sb1—F2	89.6 (3)
C1—C6—C5	119.2 (12)	F4—Sb1—F6	89.5 (3)
C1—C6—H6	120.4	F1—Sb1—F6	91.0 (3)
C5—C6—H6	120.4	F3—Sb1—F6	88.3 (3)
F20—C7—F19	109.0 (11)	F2—Sb1—F6	175.1 (3)
F20—C7—F21	105.1 (9)	F4—Sb1—F5	87.4 (3)
F19—C7—F21	105.2 (10)	F1—Sb1—F5	177.2 (3)
F20—C7—C4	115.5 (10)	F3—Sb1—F5	89.2 (3)
F19—C7—C4	111.4 (10)	F2—Sb1—F5	88.7 (3)
F21—C7—C4	110.0 (10)	F6—Sb1—F5	86.8 (3)
F17—I2—F16	83.2 (3)	F7—Sb2—F9	91.8 (3)
F17—I2—F18	79.9 (3)	F7—Sb2—F10	94.7 (3)
F16—I2—F18	162.4 (3)	F9—Sb2—F10	89.9 (3)
F17—I2—C8	95.6 (4)	F7—Sb2—F12	174.9 (3)
F16—I2—C8	89.1 (4)	F9—Sb2—F12	90.6 (3)
F18—I2—C8	87.7 (4)	F10—Sb2—F12	89.8 (3)
C13—C8—C9	125.8 (12)	F7—Sb2—F8	87.5 (3)
C13—C8—I2	117.6 (9)	F9—Sb2—F8	89.9 (3)
C9—C8—I2	116.6 (9)	F10—Sb2—F8	177.8 (3)
C8—C9—C10	115.6 (11)	F12—Sb2—F8	88.0 (3)
C8—C9—H9	122.2	F7—Sb2—F11	89.7 (3)
C10—C9—H9	122.2	F9—Sb2—F11	178.5 (3)
C11—C10—C9	121.6 (11)	F10—Sb2—F11	90.1 (3)

C11—C10—H10	119.2	F12—Sb2—F11	87.9 (3)
C9—C10—H10	119.2	F8—Sb2—F11	90.0 (3)
F14—I1—C1—C6	82.5 (9)	F17—I2—C8— C13	-80.0 (10)
F13—I1—C1—C6	161.9 (9)	F16—I2—C8— C13	3.1 (10)
F15—I1—C1—C6	2.6 (9)	F18—I2—C8— C13	-159.6 (10)
F14—I1—C1—C2	-99.0 (8)	F17—I2—C8—C9	97.9 (10)
F13—I1—C1—C2	-19.6 (8)	F16—I2—C8—C9	-179.0 (10)
F15—I1—C1—C2	-178.9 (8)	F18—I2—C8—C9	18.3 (10)
C6—C1—C2—C3	0.9 (17)	C13—C8—C9— C10	-3 (2)
I1—C1—C2—C3	-177.6 (8)	I2—C8—C9—C10	178.9 (10)
C1—C2—C3—C4	-0.4 (16)	C8—C9—C10— C11	2 (2)
C2—C3—C4—C5	-0.2 (16)	C9—C10—C11— C12	0 (2)
C2—C3—C4—C7	177.3 (10)	C9—C10—C11— C14	180.0 (13)
C3—C4—C5—C6	0.4 (16)	C10—C11— C12—C13	-1.5 (18)
C7—C4—C5—C6	-177.0 (10)	C14—C11— C12—C13	178.8 (12)
C2—C1—C6—C5	-0.6 (17)	C9—C8—C13— C12	2 (2)
I1—C1—C6—C5	177.7 (8)	I2—C8—C13— C12	180.0 (9)
C4—C5—C6—C1	0.0 (16)	C11—C12— C13—C8	0.3 (18)
C3—C4—C7— F20	-168.7 (9)	C10—C11— C14—F23	163.7 (12)
C5—C4—C7— F20	8.7 (15)	C12—C11— C14—F23	-16.6 (18)
C3—C4—C7— F19	-43.7 (15)	C10—C11— C14—F24	43.1 (17)
C5—C4—C7— F19	133.8 (11)	C12—C11— C14—F24	-137.2 (12)
C3—C4—C7— F21	72.5 (12)	C10—C11— C14—F22	-75.3 (15)
C5—C4—C7—	-110.1 (11)	C12—C11—	104.4 (13)

Kristallographische Daten von $[\text{NMe}_4]^+[\text{p-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2-\mu^2\text{F-p-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IOF}_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Crystal Data:

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_1\text{F}_{11}\text{I}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$	$F(000) = 816$
$M_r = 830.09$	$D_x = 2.15 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P1_21/m1$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Hall symbol: $-P 2yb$	Cell parameters from 0 reflections
$a = 6.919 (7) \text{ \AA}$	$\theta = 2-23^\circ$
$b = 19.932 (14) \text{ \AA}$	$\mu = 2.7 \text{ mm}^{-1}$
$c = 9.938 (8) \text{ \AA}$	$T = 143 \text{ K}$
$\beta = 106.20 (6)^\circ$	Needle, colorless
$V = 1316 (2) \text{ \AA}^3$	$0.15 \times 0.2 \times 0.5 \text{ mm}$
$Z = 4$	

Data Collection:

CCD area detector diffractometer	$R_{\text{int}} = 0.024$
Graphite monochromator	$\theta_{\text{max}} = 30.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.1^\circ$
phi and ω scans	$h = -9 \rightarrow 9$
21213 measured reflections	$k = -26 \rightarrow 28$
4092 independent reflections	$l = -11 \rightarrow 14$
3806 reflections with $I > 2\sigma(I)$	

Refinement:

Refinement on F^2	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.043$	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$wR(F^2) = 0.097$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$S = 1.11$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0283P)^2 + 9.6551P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

4092 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
204 parameters	$\Delta)_{\max} = 4.34 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 restraints	$\Delta)_{\min} = -2.93 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 constraints	

Special Details:

Geometry. All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional Atomic Coordinates and Isotropic or Equivalent Isotropic Displacement Parameters (\AA^2):

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
I1	0.20239 (4)	0.439258 (12)	0.93490 (2)	0.01770 (8)
C6	0.1491 (6)	0.4346 (2)	0.6258 (4)	0.0176 (7)
C4	0.4041 (6)	0.40996 (19)	0.5106 (4)	0.0179 (7)
C3	0.5504 (6)	0.4068 (2)	0.6388 (4)	0.0187 (7)
C2	0.4981 (6)	0.4176 (2)	0.7625 (4)	0.0177 (7)
C1	0.2976 (5)	0.43097 (18)	0.7526 (4)	0.0149 (6)
C5	0.2049 (6)	0.4243 (2)	0.5028 (4)	0.0195 (7)
F6	0.3593 (4)	0.35595 (14)	0.9911 (3)	0.0277 (5)
F4	0.0548 (5)	0.52036 (15)	0.8497 (3)	0.0333 (6)
F3	0.4539 (5)	0.32746 (15)	1.3541 (3)	0.0367 (7)
F2	0.6497 (5)	0.41237 (18)	1.3861 (3)	0.0393 (7)
O1	-0.0215 (4)	0.38977 (16)	0.8711 (3)	0.0244 (6)
F1	0.3410 (6)	0.4230 (2)	1.2672 (3)	0.0520 (10)
F7	0.5	0.5	1	0.070 (2)
C7	0.4619 (7)	0.3938 (2)	1.3799 (4)	0.0240 (8)
Cl2	0.2789 (3)	0.25	0.6302 (3)	0.0442 (5)

C11	-0.1576 (3)	0.25	0.5801 (2)	0.0495 (5)
N1	0.8532 (7)	0.25	0.1025 (5)	0.0211 (9)
C9	0.7386 (11)	0.25	-0.0490 (7)	0.0286 (13)
C11	0.0785 (11)	0.25	0.7072 (7)	0.0301 (13)
C8	0.8046 (10)	0.3117 (3)	0.1714 (6)	0.0494 (16)
H8A	0.8786	0.3115	0.2687	0.074*
H8B	0.663	0.3128	0.1629	0.074*
H8C	0.8409	0.3506	0.1269	0.074*
C10	1.0728 (10)	0.25	0.1161 (10)	0.0369 (16)
H9A	0.774 (9)	0.287 (3)	-0.089 (7)	0.04*
H9B	0.596 (14)	0.25	-0.056 (9)	0.04*
H10A	1.107 (9)	0.293 (3)	0.075 (7)	0.04*
H10B	1.142 (14)	0.25	0.212 (10)	0.04*
H11	0.090 (9)	0.288 (3)	0.759 (6)	0.04*
H4	0.018 (10)	0.443 (3)	0.624 (7)	0.04*
H3	0.108 (10)	0.426 (3)	0.415 (7)	0.04*
H1	0.580 (9)	0.416 (3)	0.844 (7)	0.04*
H2	0.689 (9)	0.393 (3)	0.644 (6)	0.04*

Atomic Displacement Parameters (\AA^2):

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
I1	0.01917 (12)	0.02058 (12)	0.01422 (11)	0.00444 (9)	0.00609 (8)	-0.00001 (9)
C6	0.0168 (15)	0.0183 (17)	0.0166 (16)	0.0020 (13)	0.0029 (13)	0.0003 (13)
C4	0.0237 (17)	0.0160 (16)	0.0149 (16)	-0.0002 (13)	0.0071 (14)	-0.0007 (13)
C3	0.0159 (16)	0.0233 (18)	0.0176 (17)	0.0005 (13)	0.0057 (13)	-0.0014 (14)
C2	0.0167 (16)	0.0217 (17)	0.0141 (16)	-0.0001 (13)	0.0035 (13)	-0.0008 (13)
C1	0.0174 (15)	0.0135 (15)	0.0141 (15)	-0.0004 (12)	0.0047 (12)	-0.0014 (12)
C5	0.0203 (17)	0.0222 (18)	0.0140 (16)	0.0002 (14)	0.0013 (13)	-0.0005 (13)
F6	0.0328 (13)	0.0270 (13)	0.0257 (12)	0.0104 (11)	0.0118 (11)	0.0088 (10)
F4	0.0427 (16)	0.0302 (14)	0.0303 (14)	0.0182 (12)	0.0154 (12)	0.0044 (11)

F3	0.0528 (18)	0.0288 (15)	0.0351 (15)	-0.0071 (13)	0.0231 (14)	-0.0137 (12)
F2	0.0401 (16)	0.0516 (19)	0.0355 (15)	-0.0150 (14)	0.0261 (13)	-0.0109 (14)
O1	0.0153 (12)	0.0291 (16)	0.0277 (15)	-0.0101 (11)	0.0040 (11)	-0.0053 (12)
F1	0.066 (2)	0.077 (3)	0.0155 (13)	0.034 (2)	0.0155 (14)	0.0119 (15)
F7	0.046 (3)	0.117 (5)	0.058 (3)	-0.054 (3)	0.033 (3)	-0.059 (3)
C7	0.030 (2)	0.027 (2)	0.0169 (17)	0.0015 (16)	0.0087 (15)	-0.0009 (15)
C12	0.0501 (11)	0.0262 (8)	0.0661 (13)	0	0.0324 (10)	0
C11	0.0415 (10)	0.0588 (13)	0.0425 (11)	0	0.0024 (8)	0
N1	0.020 (2)	0.022 (2)	0.021 (2)	0	0.0058 (18)	0
C9	0.032 (3)	0.033 (3)	0.020 (3)	0	0.005 (2)	0
C11	0.042 (4)	0.023 (3)	0.026 (3)	0	0.011 (3)	0
C8	0.052 (3)	0.055 (4)	0.037 (3)	0.026 (3)	0.006 (2)	-0.017 (3)
C10	0.019 (3)	0.039 (4)	0.054 (5)	0	0.012 (3)	0

Geometric Parameters (Å, °):

I1—O1	1.796 (3)	F1—C7	1.330 (5)
I1—F4	1.972 (3)	F7—I1	2.3198 (19)
I1—F6	1.977 (3)	C7—C4	1.497 (5)
I1—C1	2.100 (4)	C12—C11	1.760 (8)
I1—F7	2.3198 (19)	C11—C11	1.764 (8)
C6—C1	1.388 (5)	N1—C10	1.488 (8)
C6—C5	1.397 (5)	N1—C8	1.491 (6)
C6—H4	0.92 (6)	N1—C8	1.491 (6)
C4—C5	1.388 (6)	N1—C9	1.493 (8)
C4—C3	1.390 (5)	C9—H9A	0.91 (6)
C4—C7	1.497 (5)	C9—H9B	0.97 (9)
C3—C2	1.391 (5)	C11—H11	0.90 (6)
C3—H2	0.98 (6)	C8—H8A	0.96
C2—C1	1.389 (5)	C8—H8B	0.96
C2—H1	0.85 (7)	C8—H8C	0.96
C5—H3	0.95 (6)	C10—H10A	1.01 (6)

F3—C7	1.345 (5)	C10—H10B	0.94 (10)
F2—C7	1.336 (5)		
O1—I1—F4	90.36 (16)	I1—F7—I1	180.000 (11)
O1—I1—F6	89.43 (15)	F1—C7—F2	107.0 (4)
F4—I1—F6	170.84 (11)	F1—C7—F3	106.7 (4)
O1—I1—C1	95.71 (15)	F2—C7—F3	105.6 (4)
F4—I1—C1	86.77 (13)	F1—C7—C4	112.3 (4)
F6—I1—C1	84.15 (13)	F2—C7—C4	113.1 (4)
O1—I1—F7	174.90 (10)	F3—C7—C4	111.7 (4)
F4—I1—F7	90.29 (12)	C10—N1—C8	108.3 (4)
F6—I1—F7	89.13 (11)	C10—N1—C8	108.3 (4)
C1—I1—F7	79.28 (11)	C8—N1—C8	111.2 (7)
C1—C6—C5	118.1 (4)	C10—N1—C9	109.5 (6)
C1—C6—H4	120 (4)	C8—N1—C9	109.8 (4)
C5—C6—H4	121 (4)	C8—N1—C9	109.8 (4)
C5—C4—C3	121.2 (4)	N1—C9—H9A	108 (4)
C5—C4—C7	119.8 (4)	N1—C9—H9B	108 (5)
C3—C4—C7	118.9 (4)	H9A—C9—H9B	111 (5)
C4—C3—C2	120.0 (4)	Cl2—C11—Cl1	111.9 (4)
C4—C3—H2	121 (4)	Cl2—C11—H11	107 (4)
C2—C3—H2	119 (4)	C11—C11—H11	109 (4)
C1—C2—C3	117.9 (3)	N1—C8—H8A	109.5
C1—C2—H1	118 (4)	N1—C8—H8B	109.5
C3—C2—H1	124 (4)	H8A—C8—H8B	109.5
C6—C1—C2	123.2 (3)	N1—C8—H8C	109.5
C6—C1—I1	116.6 (3)	H8A—C8—H8C	109.5
C2—C1—I1	120.1 (3)	H8B—C8—H8C	109.5
C4—C5—C6	119.6 (4)	N1—C10—H10A	108 (4)
C4—C5—H3	120 (4)	N1—C10—H10B	108 (6)
C6—C5—H3	120 (4)	H10A—C10— H10B	107 (4)

Kristallographische Daten von [(*p*-CF₃C₆H₄)₂IF₂][BF₄]

Crystal Data:

C ₁₄ H ₈ BF ₁₂ I	$F(000) = 2064$
$M_r = 541.91$	$D_x = 2.052 \text{ Mg m}^{-3}$
Orthorhombic, <i>Pbca</i>	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Hall symbol: -P 2ac 2ab	Cell parameters from 0 reflections
$a = 15.33 (6) \text{ \AA}$	$\theta = 2-22^\circ$
$b = 10.28 (4) \text{ \AA}$	$\mu = 1.94 \text{ mm}^{-1}$
$c = 22.27 (6) \text{ \AA}$	$T = 293 \text{ K}$
$V = 351 \text{ E1} (2) \text{ \AA}^3$	$0.3 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}$
$Z = 8$	

Data Collection:

33301 measured reflections	$\theta_{\max} = 28.0^\circ$, $\theta_{\min} = 1.8^\circ$
4218 independent reflections	$h = -19 \rightarrow 20$
2464 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$k = -13 \rightarrow 13$
$R_{\text{int}} = 0.093$	$l = -26 \rightarrow 29$

Refinement:

Refinement on F^2	0 constraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.073$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.219$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1094P)^2 + 35.9135P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.03$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
4218 reflections	$\Delta_{\max} = 2.42 \text{ e \AA}^{-3}$
253 parameters	$\Delta_{\min} = -1.80 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	

Special Details:

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for

estimating esds involving l.s. planes.

Fractional Atomic Coordinates and Isotropic or Equivalent Isotropic Displacement Parameters (\AA^2):

	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
F7	0.7615 (5)	0.1708 (9)	0.0398 (4)	0.075 (2)
F5	1.1015 (7)	-0.7495 (8)	0.0457 (4)	0.088 (3)
F8	0.7018 (5)	0.0015 (11)	0.0715 (5)	0.096 (3)
F4	0.9926 (7)	-0.7532 (8)	0.1019 (6)	0.113 (4)
F6	0.7166 (6)	0.1676 (14)	0.1291 (4)	0.130 (5)
C14	0.7561 (8)	0.0995 (15)	0.0894 (6)	0.058 (4)
F3	0.9843 (11)	-0.6652 (9)	0.0174 (6)	0.178 (8)
C7	1.0338 (10)	-0.6779 (12)	0.0621 (7)	0.063 (4)
I1	1.12392 (4)	-0.12391 (6)	0.16660 (2)	0.0298 (2)
F2	1.1620 (4)	-0.0876 (5)	0.0846 (3)	0.0360 (13)
F1	1.0705 (4)	-0.1708 (6)	0.2414 (2)	0.0436 (15)
C8	1.0009 (6)	-0.0480 (9)	0.1408 (4)	0.0273 (18)
C5	1.0028 (7)	-0.4943 (11)	0.1309 (5)	0.040 (2)
H5	0.9524	-0.538	0.1424	0.048*
C12	0.8699 (7)	0.0599 (15)	0.1672 (5)	0.053 (3)
H12	0.8345	0.1018	0.1951	0.064*
C2	1.1573 (6)	-0.3682 (10)	0.0964 (5)	0.036 (2)
H2	1.2089	-0.3256	0.0864	0.043*
C1	1.0971 (6)	-0.3152 (9)	0.1352 (4)	0.0282 (19)
C3	1.1359 (7)	-0.4891 (10)	0.0731 (5)	0.040 (2)
H3	1.1733	-0.529	0.0459	0.048*
C10	0.8942 (6)	-0.0198 (10)	0.0660 (5)	0.038 (2)
H10	0.8738	-0.031	0.027	0.046*
C9	0.9749 (6)	-0.0667 (9)	0.0823 (4)	0.031 (2)
H9	1.0106	-0.1093	0.0549	0.037*
C6	1.0206 (7)	-0.3714 (11)	0.1550 (4)	0.038 (2)
H6	0.9837	-0.3307	0.1823	0.046*
C4	1.0591 (7)	-0.5516 (9)	0.0901 (5)	0.039 (2)
C11	0.8428 (7)	0.0450 (11)	0.1090 (5)	0.040 (2)
C13	0.9505 (7)	0.0120 (11)	0.1840 (4)	0.042 (3)
H13	0.9702	0.02	0.2233	0.051*
F12	1.1370 (7)	0.1028 (11)	0.2470 (6)	0.120 (4)

F10	1.2564 (4)	0.2222 (8)	0.2323 (3)	0.065 (2)
F11	1.1644 (8)	0.1582 (12)	0.1578 (5)	0.102 (3)
F9	1.1218 (6)	0.3050 (11)	0.2309 (8)	0.146 (6)
B1	1.1728 (8)	0.2128 (18)	0.2156 (6)	0.056 (4)

Atomic Displacement Parameters (\AA^2):

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
F7	0.066 (5)	0.088 (6)	0.070 (5)	0.025 (4)	0.000 (4)	0.019 (5)
F5	0.116 (7)	0.062 (5)	0.086 (6)	0.010 (5)	-0.017 (6)	-0.032 (5)
F8	0.038 (4)	0.127 (8)	0.122 (8)	-0.005 (5)	-0.031 (5)	0.019 (6)
F4	0.115 (8)	0.047 (5)	0.177 (11)	-0.032 (5)	0.007 (8)	0.005 (6)
F6	0.086 (7)	0.242 (14)	0.062 (6)	0.100 (8)	-0.010 (5)	-0.043 (7)
C14	0.037 (6)	0.095 (11)	0.043 (7)	0.007 (7)	-0.003 (5)	-0.013 (7)
F3	0.284 (17)	0.048 (5)	0.201 (13)	0.026 (7)	-0.210 (13)	-0.027 (6)
C7	0.070 (9)	0.033 (6)	0.085 (10)	-0.008 (6)	-0.036 (8)	0.013 (6)
I1	0.0259 (3)	0.0399 (3)	0.0235 (3)	-0.0042 (3)	0.0012 (2)	-0.0017 (3)
F2	0.033 (3)	0.042 (3)	0.033 (3)	-0.010 (2)	0.008 (2)	0.001 (2)
F1	0.047 (4)	0.062 (4)	0.021 (3)	0.002 (3)	0.001 (3)	0.003 (3)
C8	0.022 (4)	0.031 (4)	0.028 (4)	-0.007 (4)	0.003 (4)	-0.003 (4)
C5	0.030 (5)	0.048 (6)	0.040 (5)	-0.004 (5)	-0.002 (5)	0.024 (5)
C12	0.039 (6)	0.087 (9)	0.034 (6)	0.016 (6)	0.003 (5)	-0.011 (6)
C2	0.023 (4)	0.039 (5)	0.046 (6)	-0.005 (4)	0.000 (4)	-0.004 (5)
C1	0.029 (5)	0.034 (5)	0.022 (4)	-0.005 (4)	-0.006 (4)	0.004 (4)
C3	0.038 (6)	0.044 (6)	0.038 (5)	0.009 (5)	-0.003 (5)	-0.003 (4)
C10	0.032 (5)	0.041 (6)	0.042 (6)	0.002 (4)	-0.001 (4)	-0.010 (5)
C9	0.033 (5)	0.031 (5)	0.028 (5)	-0.006 (4)	0.000 (4)	-0.008 (4)
C6	0.031 (5)	0.049 (6)	0.034 (5)	-0.004 (5)	0.004 (4)	0.013 (5)
C4	0.040 (6)	0.023 (5)	0.056 (7)	-0.003 (4)	-0.019 (5)	0.008 (5)
C11	0.036 (5)	0.051 (6)	0.034 (5)	0.009 (5)	-0.007 (4)	-0.002 (5)
C13	0.043 (6)	0.062 (7)	0.023 (5)	0.010 (5)	0.005 (4)	-0.009 (5)
F12	0.099 (8)	0.098 (8)	0.162 (12)	-0.038 (6)	0.018 (8)	-0.038 (7)
F10	0.043 (4)	0.076 (5)	0.075 (5)	-0.008 (4)	0.004 (4)	0.018 (4)
F11	0.093 (7)	0.124 (9)	0.089 (7)	0.003 (7)	-0.005 (6)	-0.017 (6)
F9	0.081 (8)	0.092 (8)	0.266 (17)	0.043 (6)	-0.010 (8)	-0.057 (10)

B1 0.026 (6) 0.098 (12) 0.045 (8) 0.022 (7) 0.006 (6) -0.002 (8)

Geometric Parameters (Å, °):

F7—C14	1.330 (16)	C12—C13	1.381 (16)
F5—C7	1.324 (17)	C12—H12	0.93
F8—C14	1.366 (16)	C2—C1	1.377 (14)
F4—C7	1.335 (17)	C2—C3	1.386 (15)
F6—C14	1.279 (15)	C2—H2	0.93
C14—C11	1.506 (16)	C1—C6	1.379 (14)
F3—C7	1.258 (15)	C3—C4	1.393 (15)
C7—C4	1.492 (16)	C3—H3	0.93
I1—F1	1.918 (7)	C10—C9	1.377 (14)
I1—F2	1.953 (7)	C10—C11	1.406 (15)
I1—C8	2.120 (11)	C10—H10	0.93
I1—C1	2.128 (11)	C9—H9	0.93
C8—C9	1.374 (13)	C6—H6	0.93
C8—C13	1.379 (13)	C13—H13	0.93
C5—C4	1.384 (16)	F12—B1	1.44 (2)
C5—C6	1.400 (16)	F10—B1	1.338 (16)
C5—H5	0.93	F11—B1	1.411 (17)
C12—C11	1.371 (15)	F9—B1	1.274 (17)
F6—C14—F7	107.6 (13)	C2—C1—C6	127.3 (10)
F6—C14—F8	108.5 (12)	C2—C1—I1	116.2 (7)
F7—C14—F8	101.6 (10)	C6—C1—I1	116.5 (8)
F6—C14—C11	114.9 (11)	C2—C3—C4	120.8 (10)
F7—C14—C11	113.0 (10)	C2—C3—H3	119.6
F8—C14—C11	110.3 (12)	C4—C3—H3	119.6
F3—C7—F5	108.1 (15)	C9—C10—C11	119.3 (10)
F3—C7—F4	107.5 (14)	C9—C10—H10	120.3
F5—C7—F4	103.4 (11)	C11—C10—H10	120.3
F3—C7—C4	113.5 (10)	C8—C9—C10	117.5 (9)
F5—C7—C4	113.2 (11)	C8—C9—H9	121.3
F4—C7—C4	110.5 (13)	C10—C9—H9	121.3
F1—I1—F2	171.0 (2)	C1—C6—C5	114.9 (10)
F1—I1—C8	87.1 (3)	C1—C6—H6	122.6
F2—I1—C8	86.6 (3)	C5—C6—H6	122.6

F1—I1—C1	88.4 (3)	C5—C4—C3	120.5 (10)
F2—I1—C1	85.8 (3)	C5—C4—C7	118.8 (11)
C8—I1—C1	94.5 (4)	C3—C4—C7	120.5 (11)
C9—C8—C13	124.1 (9)	C12—C11—C10	121.8 (10)
C9—C8—I1	117.6 (7)	C12—C11—C14	119.9 (10)
C13—C8—I1	118.3 (7)	C10—C11—C14	118.3 (10)
C4—C5—C6	121.0 (10)	C8—C13—C12	118.1 (10)
C4—C5—H5	119.5	C8—C13—H13	120.9
C6—C5—H5	119.5	C12—C13—H13	120.9
C11—C12—C13	119.2 (10)	F9—B1—F10	117.3 (15)
C11—C12—H12	120.4	F9—B1—F11	118.9 (14)
C13—C12—H12	120.4	F10—B1—F11	111.7 (11)
C1—C2—C3	115.5 (9)	F9—B1—F12	102.8 (12)
C1—C2—H2	122.3	F10—B1—F12	106.6 (12)
C3—C2—H2	122.3	F11—B1—F12	95.6 (13)

Literaturverzeichnis

- [1] A. Wurtz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1855**, 96, 364-375.
- [2] A. W. Williamson, *Q. J. Chem. Soc.* **1852**, 4, 229-239.
- [3] C. J. Willgerodt, *J. Prakt. Chem.* **1886**, 33, 154-160.
- [4] R. Criegee, H. Beucker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1939**, 541, 218-238.
- [5] a)V. V. Zhadkin, C. J. Kuehl, J. T. Bolz, M. S. Formaneck, A. J. Simonsen, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7323-7326; b)T. Kitamura, K. Napata, H. Taniguchi, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7975-7978.
- [6] G. Pohnert, *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, 731-734.
- [7] E. A. Merritt, B. Olofsson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9052-9070.
- [8] a)T. Kitamura, M. Todaka, Y. Fujiwara, *Org. Synth.* **2002**, 78; b)T. Kitamura, Z. Meng, Y. Fujiwara, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 6611-6614; c)T. Kitamura, Y. Aoki, S. Isshiki, K. Wasai, Y. Fujiwara, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 1709-1712.
- [9] a)V. K. Aggarwal, B. Olofsson, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5652-5655; b)V. K. Aggarwal, B. Olofsson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5516-5519.
- [10] J. V. Crivello, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, 47, 866-875.
- [11] K. Stanek, R. Koller, A. Togni, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7678-7685.
- [12] R. Koller, K. Stanek, D. Stolz, R. Aardoom, K. Niedermann, A. Togni, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4396-4400.
- [13] A. T. Parsons, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 9286-9289.
- [14] G. Wittig, K. Clauß, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1952**, 577, 26-39.
- [15] G. Wittig, K. Clauß, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1952**, 578, 136-142.
- [16] A. M. Bienfait, P. Kubella, B. Mueller, K. Seppelt, *Heteroatom Chem.* **2011**, 22, 576-578.
- [17] M. Minoura, T. Sagami, K. Akiba, C. Modrakowski, A. Sudau, K. Seppelt, S. Wallenhauer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2827-2829.
- [18] A. Varvoglis, *The Organic Chemistry of polycordinated Iodine*, VCH-Verlag, New York, **1992**.
- [19] C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. A. III., W. Law, A. Alegria, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7753-7759.
- [20] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 539-560.
- [21] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindungen*, VCH-Verlag, Weinheim, **1962**.
- [22] a)J. I. Musher, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 68-83; b)W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 262-286; c)A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1434-1445.
- [23] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Dekker, New York, **1985**.
- [24] W. Bockmüller, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1931**, 64, 522-530.
- [25] H. Schmidt, H. Meinert, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 109-110.
- [26] W. Carpenter, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 2688-2689.
- [27] V. V. Lyalin, V. V. Orda, L. A. Alekseeva, L. M. Yagupol'skii, *Zh. Org. Khim.* **1970**, 6, 329-332.

- [28] I. I. Maletina, V. V. Orda, N. N. Aleinikov, B. L. Korsunskii, L. M. Yagupol'skii, *Zh. Org. Khim.* **1976**, *12*, 1371-1372.
- [29] M. Schmeisser, K. Dahmen, P. Sartori, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 307-311.
- [30] F. Bailly, P. Barthen, W. Breuer, H.-J. Frohn, M. Giesen, J. Helber, G. Henkel, A. Priwitzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1406-1413.
- [31] S. Hoyer, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1448-1449.
- [32] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896.
- [33] K. O. Christe, W. W. Wilson, G. W. Drake, D. A. Dixon, J. A. Boatz, R. Z. Gnann, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4711-4716.
- [34] K. H. Boswijk, E. H. Wiebenga, *Acta Cryst.* **1954**, *7*, 417-423.
- [35] T. Birchall, R. D. Myers, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1751-1756.
- [36] J. E. Davies, E. K. Nunn, *Chem. Comm.* **1969**, 1374.
- [37] L. Bedrač, J. Iskra, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 5555-5558.
- [38] R. J. Gillespie, R. Kapoor, R. Faggiani, C. J. L. Lock, M. Murchie, J. Passmore, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 8-9.
- [39] M. Schmeisser, K. Dahmen, P. Sartori, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1633-1636.
- [40] a) S. Spyroudis, A. Varvoglis, *Synthesis* **1975**, *7*, 445-447; b) J. D. White, G. Caravatti, T. B. Kline, E. Edstrom, K. C. Rice, A. Brossi, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2393-2397.
- [41] E. B. Merkushev, *Synthesis* **1988**, *12*, 923-937.
- [42] M. D. Hossain, T. Kitamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 142-144.
- [43] A. A. Zagulyaeva, M. S. Yusubov, V. V. Zhdankin, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2119-2122.
- [44] D. Macikenas, E. Skrzypczak-Jankun, J. D. Protasiewicz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2007-2010.
- [45] J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1032-1033.
- [46] a) M.-J. Kang, W. J. Song, A.-R. Han, Y. S. Choi, H. G. Jang, W. Nam, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6301-6304; b) G. d. F. Silva, D. C. d. Silva, A. S. Guimarães, E. d. Nascimento, J. S. Rebouças, M. P. d. Araujo, M. E. M. D. d. Carvalho, Y. M. Idemori, *J. Mol. Cat. A* **2007**, *266*, 274-283; c) J. R. L. Smith, Y. Iamamoto, F. S. Vinhado, *J. Mol. Cat. A* **2006**, *252*, 23-30.
- [47] a) Y. Murakami, K. Konishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14401-14407; b) C. M. M. Santos, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, A. Lévai, T. Patonay, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 2877-2887; c) O. Poralimardan, A.-C. Chamayou, C. Janiak, H. Hosseini-Monfared, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1599-1608; d) S. Lee, D. W. C. MacMillan, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 11413-11421.
- [48] a) N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1997**, *15*, 1-58; b) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597-636.
- [49] a) G. A. Landrum, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1989-1992; b) G. A. Landrum, N. Goldberg, R. Hoffmann, R. M. Minyaev, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 883-890.
- [50] a) T. Wirth, U. H. Hirt, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 23-26; b) U. H. Hirt, B. Spingler, T. Wirth, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7674-7679.
- [51] C. J. Willgerodt, *Chem. Ber.* **1892**, *25*, 3494-3502.
- [52] a) F. D. Hager, *Org. Synth.* **1928**, *8*, 116-119; b) I. Goldberg, M. Nimerovsky, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **1967**, *40*, 2448-2452.

- [53] a)J. Dodonov, H. Medox, *Ber. dtsch. Chem. Ges. B* **1928**, 61B, 907-911; b)K. Yamamoto, M. Oku, K. Sato, *Zh. Obshch. Khim.* **1952**, 22, 792-797.
- [54] W. J. Pope, E. E. Turner, *J. Am. Chem. Soc., Trans.* **1920**, 117, 1447-1452.
- [55] G. S. Hiers, *Org. Synth.* **1927**, 7, 80-82.
- [56] F. Challenger, C. F. Allpress, *J. Am. Chem. Soc., Trans.* **1921**, 119, 913-926.
- [57] S. Ogawa, S. Sato, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7925-7928.
- [58] G. Wittig, H. Fritz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1952**, 577, 39-46.
- [59] G. Wittig, M. Rieber, *Liebigs Ann. Chem.* **1949**, 562, 187-192.
- [60] S. Hoyer, K. Seppelt, *J. Fluorine Chem.* **2004**, 125, 989-996.
- [61] H.-J. Frohn, S. Görg, G. Henkel, M. Läge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1251-1256.
- [62] R. Minkwitz, R. Bröchler, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1247-1250.
- [63] D. H. R. Barton, B. Charpiot, D. J. Lester, W. B. Motherwell, M. T. B. Papoula, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 827-829.
- [64] aM. Minoura, T. Sagami, M. Miyasato, K. Akiba, *Tetrahedron* **1997**, 53, 12195-12202; bM. Miyasato, T. Sagami, M. Minoura, Y. Yamamoto, K. Akiba, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2590-2600.
- [65] D. H. R. Barton, D. Crich, *Tetrahedron* **1985**, 41, 4359-4364.
- [66] R. Barret, M. Daudon, *Synth. Commun.* **1990**, 20, 1543-1549.
- [67] H. J. Lucas, E. R. Kennedy, *Org. Synth.* **1942**, 22, 72-75.
- [68] aP. Kazmierczak, L. Skulski, L. Kraszkiewicz, *Molecules* **2001**, 6, 881-891; bL. Kraszkiewicz, L. Skulski, *ARKIVOC* **2003**, 2003, 120-125.
- [69] N. Soldatova, P. Postnikov, A. A. Troyan, A. Yoshimura, M. S. Yusubov, V. V. Zhdankin, *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 4254-4256.
- [70] aP. J. Stang, V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1123-1178; bV. V. Zhdankin, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2523-2584.
- [71] R. F. Weinland, W. Stille, *Chem. Ber.* **1901**, 34, 2631-2333.
- [72] S. Hoyer, Freie Universität Berlin (Strukturchemie von Iodverbindungen in den Oxidationsstufen +1/7 bis +5), **2003**.
- [73] R. J. Gillespie, B. Landa, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1256-1263.
- [74] A. J. Edwards, P. Taylor, *J. Fluorine Chem.* **1974**, 4, 173-179.
- [75] R. Minkwitz, M. Berkei, M. Studentkowski, R. Ludwig, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4766-4768.
- [76] V. V. Lyalin, V. V. Orda, L. A. Alekseeva, L. M. Yagupol'skii, *Zh. Obshch. Khim.* **1968**, 38, 2813.
- [77] J. A. Berry, G. Oates, J. M. Winfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 509-511.
- [78] H.-J. Frohn, *Chem.-Ztg.* **1984**, 108, 146-147.
- [79] H. Braune, P. Pinnow, *Z. Phys. Chem.* **1937**, B35, 239-255.
- [80] K. O. Christe, X. Zhang, J. A. Sheehy, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6338-6348.
- [81] M. D. Lind, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 608-612.
- [82] A. J. Edwards, P. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2174-2177.

- [83] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7619-7625.
- [84] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, H. P. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *112*, 3359-3361.
- [85] K. O. Christe, D. A. Dixon, A.-R. Mahjoub, H. P. Mercier, J. C. P. Sanders, K. Seppelt, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *1993*, 2695-2705.
- [86] A.-R. Mahjoub, T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1047-1050.
- [87] K. O. Christe, D. A. Dixon, H. P. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2850-2858.
- [88] aR. Link, R. Schwesinger, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 864; bR. Schwesinger, R. Link, G. Thiele, H. Rotter, D. Honert, H. H. Limbach, F. Männle, *Angew. Chem.* **19991**, *103*, 1376-1378.
- [89] A.-R. Mahjoub, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 309-311.
- [90] A.-R. Mahjoub, X. Zhang, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 261-265.
- [91] H.-J. Frohn, A. Wenda, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 764-770.
- [92] J. Yu, j. Liu, G. Shi, C. Shao, Y. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4079-4082.
- [93] H.-J. Frohn, M. Giesen, A. Klose, A. Lewin, V. V. Bardin, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 155-164.
- [94] R. Damrauer, R. A. Simon, *Organometallics* **1998**, *7*, 1161-1164.
- [95] M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2010**, *29*, 1421-1427.
- [96] H.-J. Frohn, H. Franke, P. Fritzen, V. V. Bardin, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 127-135.
- [97] H. Minami, X. Wang, C. Wang, M. Uchiyama, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 7891-7894.
- [98] D. R. Aris, C. Knapp, J. Passmore, X. Wang, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1368-1372.
- [99] a)M. R. S.L., *Vol. MestRe Nova*, Mestrelab Research S.L., Santiago de Compostela (Spain), **2009**; b)M. R. Willcott, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13180-13180.
- [100] Bruker Optik GmbH, *OPUS*, Ettlingen (Germany), **2004**.
- [101] T. Kottge, D. Stalke, *J. Appl. Crsytallogr.* **1993**, *26*, 615-619.
- [102] A. BRUKER, SAINT, SADABS, APEX2, Bruker AXS Inc., Wisconsin (USA), **2014/15**.
- [103] G. M. Sheldrick, *SHELXL*, Acta Cryst. A64, 112-122, **2008**.
- [104] K. Brandenburg, *DIAMOND*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **1999**.
- [105] S. P. Westrip, *J. Appl. Crsyt.* **2010**, *43*, 920-925.