

Peter Sartori und Manfred Weidenbruch

## Über die Darstellung und Eigenschaften von Perfluoracyloxy-Verbindungen der vierten Gruppe des Periodensystems\*)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 14. Dezember 1966)

Durch Umsetzung der wasserfreien Chloride oder Bromide des Siliciums mit Trifluoressigsäure, Pentafluorpropionsäure und Heptafluorbuttersäure konnten neben Trifluoracetyloxysiloxanen die flüchtigen Verbindungen  $\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_4$  und  $\text{Si}(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_4$  dargestellt werden. Die analogen Umsetzungen mit  $\text{TiCl}_4$  oder  $\text{TiBr}_4$  lieferten salzartig aufgebautes  $[\text{TiO}(\text{OCOCF}_3)_2]_n$ ,  $[\text{TiO}(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_2]_n$  und  $[\text{TiO}(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_2]_n$ . Aus  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{HfCl}_4$ ,  $\text{ThCl}_4$  und  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  konnten die entsprechenden Tetrakis-trifluoracetate dargestellt werden.  $\text{Ge}(\text{OCOCF}_3)_4$  und  $\text{Sn}(\text{OCOCF}_3)_4$  konnten aus  $\text{GeCl}_4$  bzw.  $\text{SnCl}_4$  mit  $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$  gewonnen werden.  $\text{Sn}(\text{OCOCF}_3)_4$  bildete sich auch aus  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  und  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ , die analoge Umsetzung mit  $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  lieferte  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeOCOCF}_3$ . Die chemisch sehr beständigen Verbindungen gehen bei der Thermolyse in Abhängigkeit vom Zentralelement charakteristische Abbaureaktionen ein.

Aliphatische Perfluorcarbonsäuren (als „perfluoriert“ werden Kohlenwasserstoffverbindungen bezeichnet, in denen der gesamte Wasserstoff, mit Ausnahme des an funktionellen Gruppen befindlichen, durch Fluor ersetzt ist) zeichnen sich im Vergleich zu den unsubstituierten Carbonsäuren durch eine erhebliche Erhöhung ihrer Säurestärke aus (z. B.  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $K_D = 1.8^{1)}$ ). Ihr einfachster Vertreter, die Trifluoressigsäure, wurde 1922 zum ersten Mal von Swarts<sup>2)</sup> durch Oxydation von  $\omega$ - $\omega$ - $\omega$ -Trifluor-*m*-toluidin dargestellt. In größerer Vielfalt zugänglich wurden Perfluorcarbonsäuren jedoch erst durch Anwendung des von Simons und Mitarbb.<sup>3)</sup> entwickelten Prozesses der elektrochemischen Fluorierung (Elektrofluorierung) auf die Fluorierung von Carbonsäurefluoriden. Salze der Perfluorcarbonsäuren mit stark basischen Elementen lassen sich leicht in wäßriger Lösung durch Neutralisation der Säure und Eindampfen der Lösung erhalten. In Wasser schwer- oder nichtlösliche Salze von Perfluorcarbonsäuren sind nicht bekannt. Salze mit schwächer basischen Elementen lassen sich nach Cady und Mitarbb.<sup>4)</sup> in vielen Fällen ohne hydrolytische Zersetzung erhalten, wenn

\*) 4. Mittel. über Reaktionen von Metallhalogeniden mit Perfluormonocarbonsäuren. — 3. Mittel.: P. Sartori und M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **77**, 1138 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 907 (1965).

1) G. C. Hood, O. Redlich und C. A. Reilly, *J. chem. Physics* **23**, 2229 (1955).

2) F. Swarts, *Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique* **8**, 343 (1922).

3) J. H. Simons, *Trans. electrochem. Soc.* **95**, 47 (1949); J. H. Simons, H. T. Francis und J. A. Hogg, ebenda **95**, 53 (1949); J. H. Simons und W. J. Harland, ebenda **95**, 55 (1949); J. H. Simons, W. H. Pearson, T. J. Brice, W. A. Wilson und R. D. Dresdner, ebenda **95**, 59 (1949); J. H. Simons und R. D. Dresdner, ebenda **95**, 64 (1949). Zusammenfassung s. J. H. Simons, *Fluorine Chemistry*, I, S. 414, Academic Press, New York 1950.

4) G. H. Cady und R. Hara, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 4285 (1954); G. H. Cady und S. Fujjoka, ebenda **79**, 2451 (1957).

Metallhydroxid oder -carbonat in der entsprechenden Perfluorcarbonsäure als Lösungsmittel umgesetzt und das entstehende Wasser durch Zusatz der äquivalenten Menge Säureanhydrid abgefangen wird.

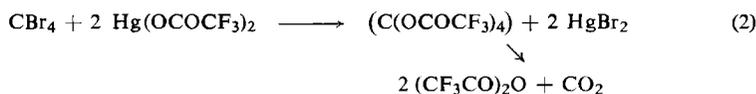
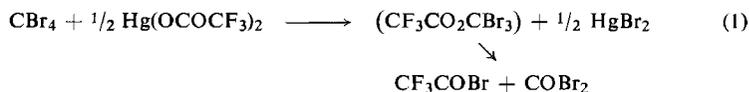
Die einfache Salzbildungsreaktion ließ sich innerhalb der vierten Gruppe des Periodensystems nicht mehr anwenden. Lediglich das dieser Gruppe nahe verwandte Thorium ist basisch genug, um nach *Cady* und Mitarbb.<sup>4)</sup> zu  $\text{Th}(\text{OCOCF}_3)_4$  umgesetzt werden zu können.

## I. Elemente der vierten Hauptgruppe

### 1. Kohlenstoff

Verbindungen der Art  $\text{C}(\text{OCOR}_f)_4$  sind sicher nicht beständig.

Umsetzungen von  $\text{CBr}_4$  und  $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$  im Molverhältnis 2:1 verliefen bereits in der festen Phase quantitativ zu  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{COBr}$ ,  $\text{COBr}_2$ ,  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  und etwas  $\text{Br}_2$ . Intermediär gebildetes  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CBr}_3$  oder  $\text{C}(\text{OCOCF}_3)_4$  zerfiel demnach sofort weiter:



Bei einem Überschuß von  $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$  wurden mit  $\text{CBr}_4$  lediglich die der Gleichung (2) entsprechenden Reaktionsprodukte erhalten.

Analog  $\text{CBr}_4$  reagierte auch  $\text{CCl}_4$ , allerdings erst bei Siedetemperatur, zu  $\text{Cl}_2$ , Phosgen und Trifluoracetanhydrid.

### 2. Silicium

Obwohl Silicium-, „Salze“ schwacher sauerstoffhaltiger Säuren (Silanolester oder gemischte Anhydride der Orthokieselsäure mit der schwachen Säure) in großer Zahl bekannt sind, existieren keine Siliciumverbindungen von starken sauerstoffhaltigen Säuren. Mit Perfluorcarbonsäuren gelang erstmals die Darstellung solcher Verbindungen.

#### a) Tetrakis-trifluoracetoxy-silan

$\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_4$  wurde durch 250stündige Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  in Benzol bei  $80^\circ$  dargestellt. Es ist das erste bekannte bei Normaltemperatur flüssige Trifluoracetat eines Metalls bzw. Halbmetalls<sup>5)</sup>. Gleichzeitig entstehen Produkte mit Siloxanstruktur, wie  $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  und  $[\text{SiO}(\text{OCOCF}_3)_2]_n$ .

#### b) Tetrakis-pentafluorpropionyloxy-silan

In gleicher Weise wie  $\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_4$  war  $\text{Si}(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_4$  aus  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2\text{H}$  darstellbar. Die hier ebenfalls entstandenen perfluorpropionyloxy-substituierten Siloxane waren destillativ nicht mehr zu trennen.

<sup>5)</sup> P. Sartori und M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* 76, 376 (1964).

c) *Tetrakis-heptafluorbutyryloxy-silan*

$\text{Si}(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_4$  entstand bei der analogen Umsetzung mit über 80% Ausbeute, da die Siloxanbildung vermutlich aus sterischen Gründen unterblieb.

**3. Germanium**

Im Gegensatz zu Siliciumhalogeniden reagieren Germaniumhalogenide weder in Anwesenheit noch in Abwesenheit von Lösungsmitteln mit Trifluoressigsäure.

*Tetrakis-trifluoracetoxo-german*

$\text{Ge}(\text{OCOCF}_3)_4$  konnte als lagerungsunbeständige Flüssigkeit durch Einwirkung von  $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$  auf  $\text{GeCl}_4$  oder  $\text{GeBr}_4$  in Trifluoressigsäure/Trifluoressigsäureanhydrid erhalten werden<sup>6)</sup>. Beim Lagern verfestigte sich die Verbindung unter Abspaltung von  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  und Bildung perfluoracyloxy-substituierter Germoxane. Die Umsetzung von  $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  verlief quantitativ, aber nur zur Stufe von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeOCOCF}_3$ .

**4. Zinn**

Während  $\text{SnCl}_4$  nicht mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  reagierte<sup>4)</sup>, wurde bei der Umsetzung mit  $\text{Sn}(\text{CF}=\text{CF}_2)_4$  eine quantitative Abspaltung von Trifluoräthylen erzielt<sup>7)</sup>. Es gelang jedoch nicht, das zu erwartende Tetrakis-trifluoracetoxo-stannan zu isolieren.

*Tetrakis-trifluoracetoxo-stannan*

$\text{Sn}(\text{OCOCF}_3)_4$  konnten wir aus  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  und  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  in Benzol in 7-proz. Ausbeute, aus  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$  in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  in 20-proz. Ausbeute neben einem Gemisch nicht trennbarer perfluoracyloxy-substituierter Stannoxane erhalten<sup>6)</sup>.

**5. Blei**

*Blei-tetrakis-trifluoracetat*,  $\text{Pb}(\text{OCOCF}_3)_4$ , entsteht in präparativ brauchbarer Menge nur aus  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  und  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ <sup>8)</sup>. Die analoge Reaktion mit  $\text{PbO}_2$  führte nicht zum Erfolg, ebensowenig die Umsetzung von  $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$  oder  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{PbCl}_6$  mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ .

**II. Elemente der vierten Nebengruppe****1. Titan**

$\text{TiCl}_4$  und  $\text{TiBr}_4$  sind starke Lewis-Säuren. Jedoch steht ihnen keine definierte Orthotitansäure  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  gegenüber<sup>9)</sup>.

a) *Titanoxid-bis-trifluoracetat*<sup>5)</sup>

$\text{TiCl}_4$  (ebenso  $\text{TiBr}_4$ ) reagierte mit siedender  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  quantitativ unter Bildung von  $\text{HCl}$  ( $\text{HBr}$ ), Trifluoracetylchlorid(bromid) und eines Addukts der Zusammensetzung  $3 \text{TiO}(\text{OCOCF}_3)_2 \cdot 2 \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ . Dieses konnte durch Erhitzen auf 60° im Hoch-

6) P. Sartori und M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **77**, 1138 (1965).

7) H. D. Kaesz, S. L. Stafford und F. G. A. Stone, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 6232 (1960).

8) E. I. du Pont de Nemours and Co. (Erf. T. R. Convery), *Amer. Pat.* 2 985 673 (1961), *C. A.* **55**, 22916 (1961).

9) F. A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, S. 666, Interscience Publishers, New York 1962.

vakuum in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  und Titanoxid-bis-trifluoracetat,  $[\text{TiO}(\text{OCOCF}_3)_2]_n$ , zerlegt werden. Bei der Umsetzung von  $\text{TiOCl}_2$  mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  entstand neben  $\text{HCl}$  das gleiche Addukt, jedoch kein  $\text{CF}_3\text{COCl}$ .

b) *Titanoxid-bis-perfluorpropionat*<sup>5)</sup>

Die Umsetzung von  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2\text{H}$  verlief prinzipiell gleichartig, jedoch ließ sich eine Adduktbildung des entstandenen  $[\text{TiO}(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_2]_n$  nicht nachweisen, da bereits die Entfernung überschüssiger Säure ein Erhitzen des Reaktionsprodukts auf über  $70^\circ$  i. Vak. erforderte, ein allenfalls entstandenes Addukt also bereits vor der Isolierung zerlegt wurde.

c) *Titanoxid-bis-heptafluorbutyrat*<sup>5)</sup>

$[\text{TiO}(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_2]_n$  entstand analog der Reaktion b) in quantitativer Ausbeute.

## 2. Zirkonium

### *Zirkonium-tetrakis-trifluoracetat*

$\text{ZrCl}_4$  reagierte bei  $50^\circ$  rasch und quantitativ mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  zu  $\text{Zr}(\text{OCOCF}_3)_4$ . Das Produkt blieb auch nach längerem Tempern amorph.

## 3. Hafnium

### *Hafnium-tetrakis-trifluoracetat*

$\text{HfCl}_4$  reagierte mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  analog zu  $\text{ZrCl}_4$  rasch unter quantitativer Bildung von amorphem  $\text{Hf}(\text{OCOCF}_3)_4$ .

## 4. Thorium

Die weitgehende Ähnlichkeit im chemischen Verhalten von Th und Hf zeigte sich auch bei der leichten Umsetzbarkeit von  $\text{ThCl}_4$  mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ .

### *Thorium-tetrakis-trifluoracetat*

Das aus  $\text{ThCl}_4$  und  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  quantitativ erhältliche  $\text{Th}(\text{OCOCF}_3)_4$  wies ein sehr linienreiches, nicht auf einfache Gittertypen indizierbares Debyeogramm auf.

## III. Chemisches Verhalten der Perfluoracyloxy-Verbindungen

Alle vorstehend erwähnten Perfluoracyloxy-Verbindungen sind hydrolyseempfindlich. Lediglich die Heptafluorbutyrate widersetzen sich — offenbar bedingt durch die Abschirmwirkung der hydrophoben  $\text{C}_3\text{F}_7$ -Reste — einige Zeit der Hydrolyse in kaltem Wasser. Die Alkoholyse in Abwesenheit von zusätzlichem Alkoholat wird mit steigender Basizität des Zentralatoms erschwert und verläuft dann unvollständig. Während  $\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_4$  durch Äthanol vollständig zersetzt wird, werden bei  $\text{Th}(\text{OCOCF}_3)_4$  lediglich zwei  $\text{CF}_3\text{CO}_2$ -Reste unter Bildung von  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  solvolytisch abgespalten. Im Gegensatz zur leicht verlaufenden nucleophilen Substitution der Carboxylgruppe ist eine Substitution des Perfluoralkyl-Restes ohne Zerstörung des Gesamt-moleküls nicht möglich. Auch die Metall—O—C-Bindung widersteht mit Ausnahme der bereits erwähnten Solvolyse normalen chemischen Umsetzungen. Selbst die auf Grund der Ti—O—Ti-Gruppierung noch am leichtesten zur Reaktion befähigten Titanoxidperfluoracyloxy-Verbindungen ließen sich weder mit  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$  noch mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  unter UV-Bestrahlung oder thermischer Anregung umsetzen.

#### IV. Spektroskopische Untersuchungen

Über die Bindungsverhältnisse innerhalb der röntgenographisch nicht charakterisierbaren Verbindungen erlaubt die IR-Spektroskopie eine Reihe von Aussagen. Dabei ist es zweckmäßig, besonders auf die Spektren der Trifluoracetate zurückzugreifen. Diese geben bereits eindeutigen Aufschluß über die Bindungen zwischen der Carboxylgruppe und dem Zentralatom, die von der Größe des an der Carboxylgruppe sitzenden Perfluoralkyl-Restes unabhängig sind. Somit würden längere Perfluoralkyl-Reste durch ihre eigenen Banden die Spektren der einzelnen Verbindungen nur unnötig komplizieren.

##### 1. Titanoxid-bis-trifluoracetat

Tab. 1 gibt die Banden von  $[\text{TiO}(\text{OCOCF}_3)_2]_n$  wieder, soweit sie zugeordnet werden konnten.

Tab. 1. IR-Banden von  $[\text{TiO}(\text{OCOCF}_3)_2]_n$  (KBr-Preßling)  
(sst = sehr stark; st = stark; m = mittel)

cm <sup>-1</sup>	Intensität	Zuordnung	cm <sup>-1</sup>	Intensität	Zuordnung
1630	sst	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	725	sst	$\delta_{\text{F}}\text{FCF}_2$
1470	st	$\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{C}-\text{O}$	540	m	$\delta_{\text{as}}\text{CF}_3$
1240	sst	$\nu_{\text{CF}_3}$	500	m	$\delta_{\text{as}}\text{FCF}_2$
1185			370	m	$\delta_{\text{C}=\text{O}}$
800	sst	$\nu_{\text{Ti}-\text{O}}$			
780					

Von besonderem Interesse ist die bei 780–800/cm als Doppelbande aufgeführte Ti–O-Valenzschwingung. Sie beweist das Vorliegen von Ti–O-Einfachbindungen, führt also zwangsläufig zur Annahme einer polymeren und, wie aus der nur geringen Aufspaltung hervorgeht, wahrscheinlich ringförmigen Struktur. Damit in Einklang steht die relativ hohe Flüchtigkeit von  $[\text{TiO}(\text{OCOCF}_3)_2]_n$ , das sich bei 180° im Hochvakuum praktisch unzersetzt sublimieren läßt.

Monomere Titanoxid-Verbindungen (Titanyl-benzoylacetat, -3-cyan-acetylacetat, -trifluorthenoylacetat und -dibenzoylmethanat) weisen in jedem Fall starke Absorptionsbanden zwischen 1000 und 1100/cm auf<sup>10,11</sup>), während die Ti–O-Absorptionsbanden der als polymer erkannten Verbindungen, wie  $\text{TiOSO}_4$ <sup>12</sup>) oder  $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ <sup>10</sup>) bei 800–900/cm und die der polymeren Titan-Peroxoverbindungen bei 615–670/cm<sup>13</sup>) liegen.

Ähnliche Überlegungen gelten auch für  $[\text{TiO}(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_2]_n$  und  $[\text{TiO}(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_2]_n$ , die ebenfalls noch im Hochvakuum bei 180° unzersetzt sublimierbar sind.

##### 2. Bindungsverhältnisse innerhalb der Struktur $\text{Me}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_f$

Von allgemeiner Aussagekraft für die Struktur aller Perfluoracyloxy-Verbindungen ist die Lage der frequenzhöchsten C=O-Valenzschwingung. Sie besitzt den höchsten Extinktionskoeffizienten aller bisher untersuchten Doppelbindungsbanden und spiegelt den Bindungszustand des Acylrestes wider, da sie auf Grund ihrer Resonanzmög-

<sup>10</sup>) M. Cox, J. Lewis und R. S. Nyholm, J. chem. Soc. [London] 1965, 2840.

<sup>11</sup>) C. G. Barraclough, J. Lewis und R. S. Nyholm, J. chem. Soc. [London] 1959, 3552.

<sup>12</sup>) G. Lundgren, Arkiv. Kem. 10, 397 (1957).

<sup>13</sup>) W. P. Griffith, J. chem. Soc. [London] 1964, 5248.

lichkeit auf die Elektronendichte des an das Metall gebundenen Sauerstoffatoms anspricht<sup>14)</sup> und von der Masse des am Sauerstoff sitzenden Metalls und der Substituenten an der Carboxylgruppe unabhängig ist<sup>15)</sup>.

Nach Tab. 2 erlauben die Carboxyl-Valenzschwingungen die Einteilung der diskutierten Perfluoracyloxy-Verbindungen in zwei Gruppen. Zur ersten Gruppe gehören die wie  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  (monomer),  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  und  $\text{CF}_3\text{COCl}$  weitgehend homöopolar aufgebauten Perfluoracyloxy-Verbindungen des Siliciums, Germaniums und Zinns mit  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  im Bereich von 1815 bis 1750/cm. Dabei kann die Frequenzlage der Zinnverbindung bereits als Übergang zur zweiten Gruppe angesehen werden, die bei den Perfluoracyloxy-Verbindungen des Titans, Zirkoniums, Hafniums und Thoriums Werte für  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  im Bereich von 1630 bis 1640/cm aufweist. Die Carbonyl-Valenzschwingung liegt hier im Bereich der für  $\text{NaOCOFCF}_3$  bzw.  $\text{AgOCOFCF}_3$  gefundenen Werte für salzartige Perfluoracyloxy-Verbindungen<sup>14)</sup>.

Tab. 2. Lage der Carbonyl-Valenzschwingungen in Perfluoracyloxy-Verbindungen

Verbindung	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Verbindung	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ [cm <sup>-1</sup> ]
$\text{Si}(\text{OCOFCF}_3)_4$	1815	$\text{Zr}(\text{Hf})(\text{OCOFCF}_3)_4$	1630
$\text{Si}(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_4$	1805	$\text{Th}(\text{OCOFCF}_3)_4$	1640
$\text{Cl}_3\text{SiOCOFCF}_3$	1800	$\text{NaOCOFCF}_3$	1689
$\text{Si}(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_4$	1785	$\text{AgOCOFCF}_3$	1660
$\text{Ge}(\text{OCOFCF}_3)_4$	1770	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	1826
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeOCOFCF}_3$	1745	$\text{CF}_3\text{COCl}$	1811 <sup>16)</sup>
$\text{Sn}(\text{OCOFCF}_3)_4$	1750	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	1818 <sup>16)</sup>
$[\text{TiO}(\text{OCOFCF}_3)_2]_n$	1630		
$[\text{TiO}(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_2]_n$	1640		
$[\text{TiO}(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_2]_n$	1640		

(Diese Unterteilung in zwei in Bezug auf ihre Bindung unterscheidbare Gruppen soll durch die Nomenklatur — Abkömmling des Silans, Germans und Stannans auf der einen Seite, Salze des Titans, Zirkoniums, Hafniums und Thoriums auf der anderen Seite — ausgedrückt werden.)

### 3. <sup>19</sup>F-NMR-Untersuchungen

Die Unabhängigkeit des  $R_F$ -Restes vom Gesamtmolekül, die bei der Diskussion der Spektren vorausgesetzt wurde, ergab sich auch aus den ohne Standard aufgenommenen <sup>19</sup>F-NMR-Spektren des flüssigen  $\text{Si}(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_4$  und  $\text{Si}(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_4$ .

$\text{Si}(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_4$  weist ein Triplett und ein Quartett im Abstand 1960 Hz auf. Die Kopplungskonstante  $J_{\text{F}-\text{F}}$  liegt mit 1.50 Hz unmittelbar beim Wert  $J_{\text{F}-\text{F}}$  der freien Pentafluorpropionsäure mit 1.48 Hz<sup>17)</sup>. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von  $\text{Si}(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_4$  zeigt ein Triplett, ein Quartett und ein Singulett. Die Kopplungskonstante  $J_{\text{ac}}$  betrug 9.3 Hz,  $J_{\text{ab}}$  und  $J_{\text{bc}}$  lag nahe Null, wie dies bereits bei vielen gesättigten Kohlenstoff-Fluorverbindungen nachgewiesen worden ist<sup>18)</sup>.

14) E. Spinner, J. chem. Soc. [London] **1964**, 4217.

15) 15a) O. Halford, J. chem. Physics **24**, 830 (1956). 15b) S. Forsén, Spectrochim. Acta [London] **18**, 595 (1962).

16) N. Fuson, M. L. Josien und E. A. Jones, J. chem. Physics **20**, 1627 (1952).

17) C. A. Reilly, J. chem. Physics **25**, 604 (1956).

18) L. Petrakis und C. H. Sederholm, J. chem. Physics **35**, 1243 (1961).

## V. Thermisches Verhalten der Perfluoracyloxy-Verbindungen

Die stabilen Bindungen innerhalb der neu dargestellten Perfluoracyloxy-Verbindungen machten chemische Umsetzungen unmöglich. Dagegen konnte deshalb die thermische Zersetzung der Verbindungen bei Bedingungen untersucht werden, die nicht nur zur Spaltung in Metalloxid und Säureanhydrid führten. Der thermische Zerfall des Moleküls setzte vielmehr innerhalb der Kohlenstoffreste, an der Kohlenstoff-Sauerstoff- und an der Metall-Sauerstoffbindung in Abhängigkeit vom Zentralatom ein. Dabei ergaben sich vom Verhalten der bisher bekannten Perfluoracyloxy-Verbindungen abweichende Ergebnisse. Trifluoracetate von Na, Ca, Ba und der Lanthaniden zerfallen unter Bildung von Trifluoracetylfluorid, CO, CO<sub>2</sub> und Metallfluorid<sup>19-21</sup>), die Pyrolyse der entsprechenden Salze längerkettiger Perfluorcarbonsäuren führt zu terminalen Perfluorolefinen<sup>22,23</sup>), wobei jedoch das gebildete Metallfluorid zur Isomerisierung des Olefins führt und somit schwer trennbare Isomerengemische auftreten. Silbersalze längerkettiger Perfluorcarbonsäuren bilden unter Abscheidung von metallischem Silber CO<sub>2</sub> und perfluorierte Alkane der doppelten Kettenlänge des ursprünglichen Perfluoralkylrestes<sup>19,24</sup>).

In den Tabellen 3 und 4 ist das Verhalten der Perfluoracyloxy-Verbindungen der vierten Haupt- und Nebengruppe zusammengefaßt.

Die salzartigen Perfluoracyloxy-Verbindungen der vierten Nebengruppe zerfielen alle unter Bildung von CO und dem Fluorid der um ein Kohlenstoffatom kettenkürzeren Carbonsäure neben wenig CO<sub>2</sub> und Anhydrid der Ausgangs-Perfluorcarbonsäure. Als Rückstand verblieb ein Gemisch von Metalldioxid und Metalltetrafluorid (Tab. 3).

Tab. 3. Pyrolyse der Perfluoracyloxy-Verbindungen der vierten Nebengruppe im Vakuum

Ausgangs- verbindung	Pyrolyse- temp.	Flüchtige Reaktionsprodukte	Rückstand
TiO(OCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	240°	(CF <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
TiO(OCOCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	275°	COF <sub>2</sub> , CF <sub>3</sub> COF, CO <sub>2</sub> , CO	TiO <sub>2</sub> , TiF <sub>4</sub> *)
TiO(OCOC <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	350° auf 500° steigend	CF <sub>3</sub> COF, CO, wenig C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> COF und COF <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> +TiF <sub>4</sub> *)
TiO(OCOC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	350°	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> COF, CO, Spuren COF <sub>2</sub> und C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> COF	TiO <sub>2</sub> +TiF <sub>4</sub> *)
Zr(OCOCF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	280°	COF <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, wenig CF <sub>3</sub> COF und (CF <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub> +ZrF <sub>4</sub>
Th(OCOCF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	275°	COF <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, wenig (CF <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O und CF <sub>3</sub> COF	ThO <sub>2</sub> , ThF <sub>4</sub>

\*) TiF<sub>4</sub> und TiO<sub>2</sub> aus TiOF<sub>2</sub> durch Dismutierung.

19) L. D. La Zerte, L. J. Hals, T. S. Reich und G. H. Smith, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2525 (1953).

20) J. H. Simons, R. L. Bond und R. Z. McArthur, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3477 (1940).

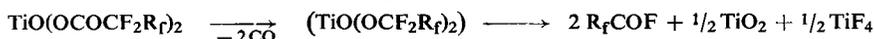
21) J. E. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1087 (1961).

22) L. J. Hals, T. S. Reich und G. H. Smith, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4054 (1951).

23) R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4259.

24) M. Hauptschein, A. D. Kirshenbaum und G. Streng, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3141 (1953).

Die Bildung des kettenkürzeren Carbonsäurefluorids läßt sich am besten über das intermediäre Auftreten des entsprechenden Perfluoralkoholates verstehen. Primäre Perfluoralkohole sind nicht stabil, sie bilden unter HF-Abspaltung Perfluorcarbonsäurefluorid<sup>25</sup>). Der Zerfall der Metallperfluoracyloxy-Verbindungen dürfte also unter Metallfluoridbildung nach folgendem Schema ablaufen, formuliert am Beispiel der Titanoxidperfluoracyloxy-Verbindungen:



Analog zerfallen die einzigen bisher bekannten Metallderivate eines perfluorierten Alkohols, die Alkalitrifluormethoxide<sup>26</sup>), unter Umkehrung der Bildungsgleichung leicht in  $\text{COF}_2$  und Alkalifluorid.

Das Auftreten von  $\text{CO}_2$  und dem Fluorid der Ausgangs-Perfluorcarbonsäure erklärt sich aus einer geringfügigen Spaltung in Metalloxid und Perfluorcarbonsäureanhydrid, das in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und Perfluorcarbonsäurefluorid zerfällt<sup>27</sup>). Beim Titan, dem Element der geringsten Basizität, läßt sich die Anhydridabspaltung im Fall von  $\text{TiO}(\text{OCOCF}_3)_2$  durch längeres Erhitzen auf  $240^\circ$  quantitativ nachweisen.

Tab. 4. Thermisches Verhalten der Perfluoracyloxy-Verbindungen der 4. Hauptgruppe

Ausgangsverbindung	Temp.	Druck	Flüchtige Reaktionsprodukte	Rückstand
$\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_4$	$200^\circ$	Normaldruck	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	$(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3\text{SiO}$ — $\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_3$
$\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_4$	$400^\circ$	Vakuum	$\text{C}_2\text{F}_4$ , $\text{CO}_2$ , $\text{SiF}_4$	— <sup>a)</sup>
$\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_4$	$600^\circ$	Vakuum	$\text{C}_2\text{F}_4$ , $\text{CO}_2$ , $\text{SiF}_4$ , wenig $\text{CF}_3\text{COF}$	— <sup>a)</sup>
$\text{Cl}_3\text{SiOCOCF}_3$	$600^\circ$	Vakuum	$\text{C}_2\text{F}_4$ , $\text{CO}_2$ , $\text{Cl}_3\text{SiF}$ , wenig $\text{C}_3\text{F}_6$ u. $\text{F}_2\text{C}=\text{CFCl}$	—
$\text{Si}(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_4$	$400^\circ$	Vakuum	$\text{C}_2\text{F}_4$ , $\text{CO}_2$ , $\text{SiF}_4$	— <sup>b)</sup>
$\text{Si}(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_4$	$300^\circ$	Normaldruck	$(\text{C}_3\text{F}_7\text{CO})_2\text{O}$	Polysiloxane
$\text{Si}(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_4$	$400^\circ$	Vakuum	$\text{C}_3\text{F}_6$ , $\text{CO}_2$ , $\text{SiF}_4$	— <sup>b)</sup>
$\text{Si}(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_4$	$300^\circ$	40 atü	n- $\text{C}_6\text{F}_{14}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{C}_3\text{F}_6$ , $\text{SiF}_4$	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeOCOCF}_3$	$300^\circ$	Normaldruck	$\text{CO}$ , $\text{CF}_3\text{COF}$ , $\text{CO}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeF}$
$\text{Sn}(\text{OCOCF}_3)_4$	$300^\circ$	Normaldruck	$\text{CO}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{CF}_3\text{COF}$	$\text{SnO}_2$ , $\text{SnF}_4$
$\text{Pb}(\text{OCOCF}_3)_4$	$310^\circ$	650 Torr	$\text{CF}_3\text{COF}$ , $\text{CO}$ , etwas $\text{CO}_2$ u. $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	$\text{PbO}_2 + \text{PbF}_4$
$\text{Pb}(\text{OCOCF}_3)_2$	$240^\circ$	Normaldruck	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	$\text{PbO}$
$\text{Pb}(\text{OCOCF}_3)_2$	$310^\circ$	650 Torr	$\text{CF}_3\text{COF}$ , $\text{CO}$ , etwas $\text{CO}_2$ u. $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	$\text{PbF}_2$ , etwas $\text{PbO}$

a) Quantitativer Umsatz in der Gasphase.

b) Geringer Umsatz.

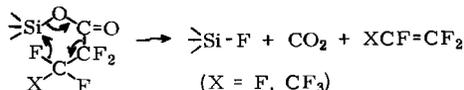
Während sich  $\text{Sn}(\text{OCOCF}_3)_4$  und  $\text{Pb}(\text{OCOCF}_3)_4$  in ihrem thermischen Verhalten den schon länger bekannten Trifluoracetaten des Natriums, Calciums, Bariums und der Lanthaniden anschlossen<sup>19–21</sup>), traten bei Siliciumverbindungen erhebliche Abweichungen auf, die sich aus ihrem unterschiedlichen Bindungsaufbau erklären. Die

<sup>25</sup>) R. N. Haszeldine, Nature [London] 168, 1028 (1951).

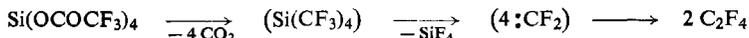
<sup>26</sup>) D. C. Bradley, M. E. Redwood und C. J. Willis, Proc. chem. Soc. [London] 1964, 416.

<sup>27</sup>) P. J. Corbett und E. Whittle, J. chem. Soc. [London] 1963, 3247.

Si-Derivate der Pentafluorpropion- und der Heptafluorbuttersäure bilden formal die gleichen Reaktionsprodukte wie die entsprechenden Alkalisalze, für die *Haszeldine*<sup>23)</sup> einen Carbanion-Mechanismus vorgeschlagen hat. Wahrscheinlich erfolgt jedoch beim  $\text{Si}(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_4$  und  $\text{Si}(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_4$  der thermische Zerfall über einen cyclischen Übergangszustand der Art:



Der Zerfall des  $\text{CF}_3\text{CF}_2$ -Restes (analoges gilt für den  $\text{C}_3\text{F}_7$ -Rest) in der angedeuteten Art setzt das Vorhandensein eines starken Fluoridacceptors voraus, da in anderem Fall die Bildung von  $\text{CF}_3\cdot$  und  $:\text{CF}_2$  gegenüber der Bildung von  $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$  und  $\text{F}\cdot$  um ca. 17 kcal/Mol begünstigt ist<sup>28)</sup>. Dieser Fluoridacceptor ist mit dem Silicium vorhanden. Dagegen kann  $\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_4$  leichter das energetisch begünstigte Difluorcarben abspalten, das auch hier wieder zur Bildung von  $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$  führt. Als unbeständiges Zwischenprodukt ist hier das durch Decarboxylierung entstehende  $\text{Si}(\text{CF}_3)_4$  anzunehmen:



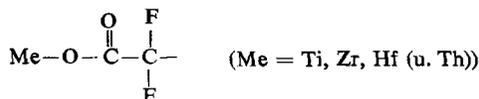
Es ist bekannt, daß Fluoralkylderivate von Silicium bei thermischer Zersetzung ab 120–200° Carbene bilden<sup>29,30)</sup>.

Das als analoge Verbindung untersuchte  $\text{Cl}_3\text{SiOCOCF}_3$  liefert durch sein Pyrolyseverhalten einen zusätzlichen Beweis für die angenommene Carbenbildung. In ihm kann sich bei der Decarboxylierung jeweils nur eine  $\text{CF}_3$ -Gruppe pro Siliciumatom bilden, jedoch entsteht auch hier überwiegend  $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$  neben wenig  $\text{C}_3\text{F}_6$  und — wohl durch Halogenaustausch gebildetem —  $\text{F}_2\text{C}=\text{CFCl}$ , bedingt durch die erforderliche hohe Pyrolysetemperatur.

Die thermische Beständigkeit aller Siliciumperfluoracyloxy-Verbindungen ist bemerkenswert groß. Sie ermöglichte es erst, den Zerfall des Gesamtmoleküls in der Gasphase zu studieren, ohne daß vorher bereits durch Säureanhydridabspaltung eine unerwünschte Zersetzung auftrat. Andererseits machte die hohe Pyrolysetemperatur den direkten Nachweis für das Auftreten von  $:\text{CF}_2$  durch eindeutiges Abfangen mit Olefinen unmöglich. Die erste Säureanhydridabspaltung ließ sich jedoch unter veränderten Bedingungen zur Gewinnung von Hexakis-trifluoracetoxy-disiloxan  $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$  ausnutzen.

## VI. Diskussion der Versuchsergebnisse

Der charakterisierende Schritt der unter Normaldruck ablaufenden thermischen Zersetzung der festen Perfluoracyloxy-Verbindungen der 4. Nebengruppe ist also gegeben durch eine Decarboxylierung. Im Bindungssystem



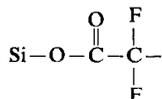
28) J. P. Fisher, J. B. Homer und E. P. Lossing, J. Amer. chem. Soc. **87**, 957 (1965).

29) R. N. Haszeldine und J. C. Young, Proc. chem. Soc. [London] **1959**, 394.

30) H. C. Clark und C. J. Willis, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1888 (1960).

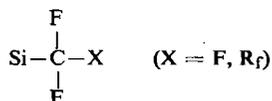
ist also die Me—O-Bindung stärker als die Bindung der Carboxylgruppe; bei der thermischen Beanspruchung des Moleküls wird CO frei.

Bei thermischer Zersetzung von Siliciumperfluoracyloxy-Verbindungen in kondensierter Phase unter Normaldruck wird Säureanhydrid abgespalten, bevor das Gesamtmolekül zerfallen kann. In der Gasphase tritt dagegen Decarboxylierung auf, ebenso bei erhöhtem Druck, d. h. im Bindungssystem



ist die Si—O-Bindung schwächer als die Bindung der Carbonylgruppe. Es kommt zur Bildung von CO<sub>2</sub>.

Die Folgereaktion ist im Fall der Nebengruppenelemente der Zerfall des unbeständigen Perfluoralkoxids MeOR<sub>F</sub> unter Bildung von Metallfluorid und des gegenüber der Ausgangsverbindung um eine CF<sub>2</sub>-Gruppe kürzeren Perfluoracylfluorids; im zweiten Fall die Difluorcarbenbildung bzw. Radikalabspaltung aus



und deren anschließende Stabilisierung durch Dimerisation (Carben bzw. R<sub>f</sub>• unter Druck) oder durch Olefinbildung unter gleichzeitiger Ausbildung von SiF<sub>4</sub> (R<sub>f</sub>• unter reduziertem Druck).

Die Bindungsenergien zwischen den einzelnen Elementen stimmen mit den vorstehenden Überlegungen überein (Si—O 108 kcal/Mol; Ti—O 160; Zr—O 183; Ti—F ca. 150; Si—F 135<sup>31)</sup>), wenn man die C—O-Bindung mit 85 und die C—F-Bindung mit 106 kcal/Mol unter Beachtung der Folgereaktionen mit ihnen in Beziehung setzt. Weitergehende Folgerungen sind wegen des Fehlens thermodynamischer Meßwerte für die Ausgangsverbindungen noch nicht möglich. Die praktisch quantitativen Ausbeuten bei der Bildung und bei der thermischen Zersetzung der Perfluoracyloxy-Verbindungen der vierten Nebengruppe bieten aber einen sehr günstigen Weg zum Kettenabbau von Perfluorcarbonsäuren, da die entstehenden Perfluorcarbonsäurefluoride leicht zur entsprechenden Perfluorcarbonsäure verseift werden können.

Unser Dank für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten gilt dem Direktor des Instituts für Anorganische Chemie und Elektrochemie, Herrn Prof. Dr. M. Schmeisser.

Herrn Dr. R. Kosfeld vom Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen danken wir für seine Hilfe bei der Aufnahme und Interpretation der <sup>19</sup>F-NMR-Spektren.

<sup>31)</sup> T. L. Cottrell, The Strength of Chemical Bonds, 2. Aufl., Butterworths Publication Ltd. London 1958.

## Beschreibung der Versuche

### 1. Ausgangsprodukte

a) *Perfluorcarbonsäuren*: Die käuflichen Produkte (Fa. Dr. Th. Schuchardt, Fa. Fluka, Fa. Minnesota Mining and Manufacturing Co.) wurden vor Gebrauch unter Zusatz von wenig Perfluorcarbonsäureanhydrid destilliert und von den letzten Feuchtigkeitsspuren befreit. (Bei Perfluorpropionsäure kann die Gegenwart von — destillativ nicht abtrennbarer — Perfluorisobuttersäure zu erheblichen Schwierigkeiten führen.)

b) Alle *Lösungsmittel* mußten in absolut wasserfreiem Zustand verwendet werden. Sie wurden nach Möglichkeit im Anschluß an die entsprechende Trocknungsoperation über dem Trockenmittel in einem an eine konventionelle Hochvakuumapparatur angeschlossenen Vorratsgefäß aufbewahrt und bei Bedarf direkt in das Umsetzungsgefäß destilliert.

c) Nach Literaturangaben wurden dargestellt:

$\text{GeBr}_4^{32}$ ,  $\text{TiOCl}_2^{33}$ ,  $\text{TiOBr}_2^{34}$ ,  $\text{AgOCOCF}_3^{35}$  und  $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2^{36}$ .

### 2. Meßmethoden

a) Die *IR-Spektroskopie* stellte das wichtigste Hilfsmittel für die qualitative Identifizierung und für die Strukturuntersuchungen der neu dargestellten Verbindungen dar. Die Spektren wurden entweder im Gaszustand, in Nujol- oder Kel-F-90-Öl-Suspension oder im KBr-Preßling aufgenommen. Zur Verfügung standen ein Prismenspektrometer der Fa. Leitz und das Gitterspektrometer 521 der Fa. Bodenseewerk Perkin-Elmer.

b) Die  *$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren* flüssiger Perfluoracyloxy-Verbindungen wurden ohne Standard mit dem Gerät HA 60 der Fa. Varian Associates aufgenommen.

c) Die *Molekulargewichte* flüchtiger Verbindungen wurden nach Dumas ermittelt.

d) *Differentialthermoanalyse*: Die Zersetzungstemperaturen der eingesetzten Substanzen wurden mit dem DTA-Gerät Typ 404 der Fa. Netsch bestimmt.

### 3. Analysenmethoden

a) *Bestimmung des Perfluorcarbonsäure-Restes*: Der hydrolytisch sehr leicht abspaltbare Perfluorcarbonsäure-Rest ist außerordentlich stabil. Deshalb konnte die bei der Hydrolyse der Perfluoracyloxy-Verbindungen mit Wasser entstehende starke Perfluorcarbonsäure direkt acidimetrisch bestimmt werden.

b) *Bestimmung von Titan, Zirkonium, Hafnium, Thorium und Zinn*: Die Metalle wurden nach Hydrolyse ihrer Verbindungen mit verd. Ammoniak in der Hitze als Oxidhydrate gefällt, bei 1000° zum Oxid geglüht und ausgewogen.

c) *Silicium* bestimmten wir nach der Molybdat-Oxin-Methode von *Brabson* und *Mattraw*<sup>37</sup>).

d) *Germanium* wurde röntgenfluoreszenzanalytisch mit Arsen als internen Standard mit dem Gerät Müller-Mikro 111 der Fa. Röntgen-Müller bestimmt.

e) Hydrolysierbares *Fluorid* wurde durch Titration mit  $\text{ZrOCl}_2$ -Lösung nach *v. Zeppelin* bestimmt<sup>38</sup>).

<sup>32</sup>) *G. Brauer*, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 2. Aufl., Band 1, Stuttgart 1960.

<sup>33</sup>) *J. Prevoo*, Dissertat., Techn. Hochschule Aachen 1964.

<sup>34</sup>) *K. Dehnicke*, Chem. Ber. **98**, 290 (1965).

<sup>35</sup>) *F. Swarts*, Bull. Soc. chim. belges **48**, 176 (1939).

<sup>36</sup>) *M. Weidenbruch*, Dissertat., Techn. Hochschule Aachen 1965.

<sup>37</sup>) *J. Brabson* und *H. Mattraw*, Analytic. Chem. **20**, 504 (1948).

<sup>38</sup>) *H. v. Zeppelin* und *J. Fuchs*, Angew. Chem. **63**, 281 (1951); **64**, 223 (1952).

Tab. 5. Bedingungen für die Darstellung von Perfluoracyloxy-Verbindungen der Elemente der 4. Nebengruppe (Ausbeuten in allen Fällen quantitativ)

Metallhalogenid (mMol) Perfluorcarbonensäure (m.Mol)	Reakt.-Zeit (Sdn.) Temp.	Trocknungs- temp.	Festes Reaktions- produkt	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. Gef.	Analyse	Flüchtige Reaktions- produkte
TiBr <sub>4</sub> (17.9)	48	25°	3 TiO(O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2 CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H <sup>a)</sup>	Ti <sub>3</sub> C <sub>16</sub> H <sub>2</sub> F <sub>24</sub> O <sub>19</sub> (1097.9)	Ti 13.08 Ti 13.0	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> 82.33 CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> 82.8	HBr CF <sub>3</sub> COBr
TiOBr <sub>2</sub> (4.0) <sup>b)</sup> CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (10)	24 71°	25°	3 TiO(O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2 CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H				HBr
TiCl <sub>4</sub> (25) C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H (150)	48 96°	60°	[TiO(O <sub>2</sub> CC <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	(TiC <sub>8</sub> F <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> (390.0) <sub>n</sub>	Ti 12.28 Ti 12.2	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> 83.61 C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> 83.7	HCl C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> COCl
TiCl <sub>4</sub> (22) C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> H (130)	80 120°	60°	[TiO(O <sub>2</sub> CC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (sublimiert 180°/10 <sup>-3</sup> Torr)	(TiC <sub>8</sub> F <sub>14</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> (490.0) <sub>n</sub>	Ti 9.78 Ti 9.8	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> 86.96 C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> 86.7	HCl C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> COCl
ZrCl <sub>4</sub> (25) CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (150)	18 50°	25°	Zr(O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Zers. 280°)	ZrC <sub>8</sub> F <sub>12</sub> O <sub>8</sub> (543.3)	Zr 16.76 Zr 16.7	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> 83.24 CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> 83.3	HCl
HfCl <sub>4</sub> (12.5) <sup>c)</sup> CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (100)	36 71°	80° (Hochvak.)	Hf(O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Zers. 275°)	HfC <sub>8</sub> F <sub>12</sub> O <sub>8</sub> (630.6)	Hf 28.3 Hf 27.9	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> 71.7 CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> 71.0	HCl
ThCl <sub>4</sub> (20) CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (100)	24 70°	25°	Th(O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Zers. 275°)	ThC <sub>8</sub> F <sub>12</sub> O <sub>8</sub> (684.1)	Th 33.86 Th 33.9	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> 66.14 CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> 66.1	HCl

a) 3TiO(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H läßt sich durch kurzes Erhitzen auf 60° i. Vak. quantitativ unter Abspaltung der formelmäßig vorhandenen Menge an freiem CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H in [TiO(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (289.9), Ti ber. 16.52, gef. 16.52; CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> ber. 77.98, gef. 77.98, sublimierbar bei 180°/10<sup>-3</sup> Torr, überführen.

b) Analog verläuft die Reaktion mit TiOCl<sub>2</sub>.

c) Mit 5% Zirkon-Gehalt.

Tab. 6. Bedingungen für die Darstellung der Perfluoracyloxy-silicium-Verbindungen

SiCl <sub>4</sub> Carbonsäure (mMol)	Reakt.-Zeit. (Std.) Temp.	Sdp./Torr	Reakt.-Produkte (% Ausb.) <sup>a)</sup>	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. Gef.	Analyse	Flüchtige Produkte
SiCl <sub>4</sub> (125)	250	50°/1.5	Si(O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (23)	Si <sub>8</sub> F <sub>12</sub> O <sub>8</sub> (480.2)	Si 5.85 Si 5.9	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> 94.15 CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> 93.7	HCl CF <sub>3</sub> COCl
CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (500)	80°	120°/1	[Si(O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> O (5)	Si <sub>2</sub> C <sub>12</sub> F <sub>18</sub> O <sub>13</sub> (750.3)	Si 7.94 Si 7.5	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> 90.38 CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> 91.0	
		Rückstand	[OSi(O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (25)	Si <sub>4</sub> F <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (270.1)	Si 10.40 Si 10.2	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> 83.61 CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> 83.3	
SiCl <sub>4</sub> (100)	150	90°/5 <sup>e)</sup>	Si(O <sub>2</sub> CC <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (25)	Si <sub>12</sub> F <sub>20</sub> O <sub>8</sub> (680.2)	Si 4.13 Si 4.2	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> 95.87 C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> 96.0	HCl C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> COCl
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H (300)	80°						
SiCl <sub>4</sub> (100)	160	51°/0.1	Si(O <sub>2</sub> CC <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> (80) <sup>d)</sup>	Si <sub>16</sub> F <sub>28</sub> O <sub>8</sub> (880.2)	Si 3.19 Si 2.8	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> 96.8 C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> 97.1	HCl
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> H (300)	80°						

a) Bezogen auf Perfluorcarbonsäure.

b) Cl Ber. 0.0 Cl Gef. 0.4.

c) Rückstand nicht trennbar.

d) Keine Siloxane.

### Darstellungsvorschriften

Alle Umsetzungen mußten unter strengem Feuchtigkeitsausschluß vorgenommen werden. Die Reaktionsgefäße wurden i. Vak. ausgeheizt, alle Umfülloperationen im Stickstoffkasten vorgenommen, soweit die Substanzen nicht i. Vak. zueinander destilliert werden konnten.

Als Schliif- und Hahnfett erwies sich nur Kel-F-90-Schmiermittel als brauchbar. Am besten bewährten sich bei Schliifverbindungen äußerst sparsam mit Kel-F-90 gefettete Teflonmanschetten.

#### 1. Allgemeines Darstellungsverfahren für Perfluoracyloxy-Verbindungen der 4. Nebengruppe

Die in Tab. 5 aufgeführten Produkte wurden folgendermaßen erhalten: In ein mit Magnetrührer versehenes Reaktionsgefäß wurde eine gewogene Menge *Metallhalogenid* bzw. *Metall-oxidhalogenid* eindestilliert bzw. im Stickstoffkasten eingefüllt. Anschließend wurde i. Vak. ein bekannter Überschuß von *Perfluorcarbonsäure* aufkondensiert, nach dem Auftauen mit trockenem Stickstoff belüftet und ein mit zwei auf  $-79$  und  $-183^\circ$  gekühlten Fallen verbundener Rückflußkühler aufgesetzt. Dann wurde unter Rühren auf Siedetemp. der Perfluorcarbonsäure erhitzt. Nach beendeter Gasentwicklung wurde auf Raumtemp. abgekühlt und der ausgefallene Festkörper unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert und i. Vak. getrocknet. Trifluoracetate und Pentafluorpropionate wurden nach dem Filtrieren mit frischer Säure gewaschen. Heptafluorbutyrate konnten wegen der Schwerflüchtigkeit der Heptafluorbuttersäure nicht gewaschen werden. Die Anwendung gängiger organischer wasserfreier und gegen Perfluorcarbonsäuren beständiger Lösungsmittel hatte keinen zusätzlichen Reinigungseffekt.

#### 2. Allgemeines Darstellungsverfahren für Perfluoracyloxy-Verbindungen des Siliciums

Die in Tab. 6 aufgeführten Komponenten wurden in etwa dem gleichen Volumen absol. Benzol unter Rühren und Rückfluß erhitzt, bis sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelte. Die nach dem Abkühlen auftretenden zwei Schichten wurden getrennt und für sich fraktioniert destilliert. Die Hauptmenge an Siliciumperfluoracyloxy-Verbindung konnte aus der unteren Schicht nach Abdestillieren von etwas Benzol und überschüss. Säure isoliert werden.  $\text{SiCl}_4$  wurde von Anfang an im Überschuß eingesetzt, da während der erforderlichen langen Reaktionszeiten ein gewisser Verlust durch Mitreißen mit Chlorwasserstoff nicht zu verhindern war.

3.  $\text{Cl}_3\text{SiOCOCF}_3$ : 0.1 Mol  $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$  und 0.4 Mol  $\text{SiCl}_4$  wurden bei  $0^\circ$  zusammengegeben und dann unter Rühren 4 Stdn. auf  $56^\circ$  gehalten. Nach Abfiltrieren von gebildetem  $\text{HgCl}_2$  wurde das Filtrat fraktioniert destilliert. Nach überschüss.  $\text{SiCl}_4$  gingen bei  $80-82^\circ/750$  Torr 40%  $\text{Cl}_3\text{SiOCOCF}_3$  (bez. auf  $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$ ) über.

$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3\text{O}_2\text{Si}$  (247.5) Ber. Cl 42.98  $\text{CF}_3\text{CO}_2$  45.67

Gef. Cl 42.9  $\text{CF}_3\text{CO}_2$  46.9 Mol.-Gew. 249.0

4.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeOCOCF}_3$ : 0.026 Mol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$  wurden in 30 ccm absol. Benzol mit 0.22 Mol  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  16 Stdn. auf  $70^\circ$  erhitzt. Nach dem Abdestillieren von Benzol und  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  verblieben 10 g farbloses, bei  $120^\circ/10^{-3}$  Torr sublimierbares  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeOCOCF}_3$ , Schmp.  $120^\circ$  (im geschlossenen Rohr), Ausb. 95% (bez. auf  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$ ).

$\text{GeC}_{20}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{O}_2$  (416.9) Ber. C 57.61 H 3.63 Ge 17.43  $\text{CF}_3\text{CO}_2$  27.13

Gef. C 57.0 H 3.6 Ge 17.4  $\text{CF}_3\text{CO}_2$  27.1

5.  $\text{Ge}(\text{OCOCF}_3)_4$ : 31 mMol  $\text{GeCl}_4$  wurden mit 10 g *Trifluoracetanhydrid* versetzt und in die bei Raumtemp. gerührte Mischung unter trockenem Stickstoff eine Lösung von 62 mMol  $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$  in 50 ccm Trifluoressigsäure getropft. Nach Abfiltrieren von ausgefallenem

HgCl<sub>2</sub> wurden alle bei 25°/15 Torr flüchtigen Stoffe abdestilliert. Anschließend konnte bei 25°/10<sup>-2</sup> Torr Ge(OCOCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> als farblose Flüssigkeit destilliert werden.

GeC<sub>8</sub>F<sub>12</sub>O<sub>8</sub> (524.7) Ber. Ge 13.84 CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> 86.16 Gef. Ge 13.6 CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> 85.9

Im geschlossenen Rohr hatte sich Ge(OCOCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> bei Raumtemp. nach einigen Tagen unter Trifluoracetanhydrid-Abspaltung verfestigt.

#### 6. Sn(OCOCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

a) Aus (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Sn und CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H: 0.04 Mol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Sn und 0.26 Mol CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H wurden 15 Stdn. auf 40° unter Rückfluß erhitzt. Nach mehrstdg. Stehenlassen der homogen gewordenen Mischung schieden sich farblose Kristalle ab. Sie wurden feuchtigkeitsfrei abfiltriert, im Ölpumpenvak. getrocknet und anschließend fraktioniert sublimiert. Bei 100°/10<sup>-3</sup> Torr konnten 2.8 mMol Sn(OCOCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> isoliert werden (7%, bez. auf (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Sn). Farblose Kristalle, Schmp. 112° (im geschlossenen Rohr).

SnC<sub>8</sub>F<sub>12</sub>O<sub>8</sub> (524.7) Ber. C 16.82 Sn 20.80 CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> 79.20

a) Gef. C 16.8 Sn 20.9 CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> 78.9

b) Gef. Sn 21.30 CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> 78.8

b) Aus SnCl<sub>4</sub> und Hg(OCOCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 23 mMol SnCl<sub>4</sub> wurden mit 30 g Trifluoracetanhydrid zusammen kondensiert und unter trockenem Stickstoff 46 mMol Hg(OCOCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 40 ccm CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H langsam zugetropft. Nach weiteren 8 Stdn. wurde HgCl<sub>2</sub> abfiltriert und die Lösung bei 25°/15 Torr bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Nach mehrstdg. Stehenlassen bei -15° wurden die Kristalle getrocknet und fraktioniert sublimiert. Bei 70–100°/10<sup>-3</sup> Torr konnten 4.6 mMol (20%) Sn(OCOCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Schmp. 110–112° (im geschlossenen Rohr), isoliert werden. Als Sublimationsrückstand verblieb ein nicht auftrennbares Gemisch verschiedener Trifluoracetoxy-polystannoxane.

### Pyrolysen

#### 1. Feststoffe

Nichtflüchtige Feststoffe, also besonders die Perfluoracyloxy-Verbindungen der vierten Nebengruppe, wurden durch rasches Aufheizen i. Vak. auf die — vorher durch Differentialthermoanalyse festgestellte — Pyrolysetemperatur (Tab. 3) zersetzt. Dem Zersetzungsgefäß waren zwei mit flüssiger Luft gekühlte Fallen nachgeschaltet, in denen die flüchtigen Produkte aufgefangen wurden. Diese wurden anschließend gaschromatographisch (Säulendurchmesser 21 mm, Säulenlänge 0.9 m, Silikonfett DC 15% auf 60/100 mesh Celite 545, -40 bis +30°, He 0.5–0.8 atü) getrennt und durch IR-Spektroskopie und Molekulargewichtsbestimmung identifiziert.

#### 2. Flüchtige Verbindungen

Bei Pyrolysen i. Vak. wurden flüchtige Verbindungen durch ein mit Quarzstücken gefülltes und von außen auf die angegebene Temperatur (Tab. 4) geheiztes Quarzrohr von 30 cm Länge destilliert, die Zersetzungsprodukte in zwei mit flüssiger Luft gekühlten Fallen aufgefangen und wie vorstehend identifiziert.

[531/66]