

Martin Schmeißer und Manfred Weidenbruch

Über Pentafluorphenylverbindungen, I

## Darstellung und Reaktionen des Bis-pentafluorphenyl-cadmiums

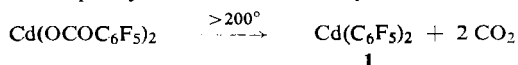
Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule Aachen  
(Eingegangen am 23. Januar 1967)

■  
Bis-pentafluorphenyl-cadmium (**1**) wird durch Umsetzung von Pentafluorphenyllithium mit Cadmiumchlorid oder besser durch thermische Decarboxylierung von Cadmium-bis-pentafluorbenzoat erhalten und durch Komplexbildungsreaktionen charakterisiert. Die Reaktionen von **1** mit Carbonsäurehalogeniden in verschiedenen Lösungsmitteln werden beschrieben.

■  
Die thermische Decarboxylierung von Derivaten der Pentafluorbenzoesäure ermöglicht die Darstellung polyfluorierter aromatischer, heterocyclischer und metallorganischer Verbindungen in teilweise ausgezeichneten Ausbeuten.

Pentafluorbenzoesäure<sup>1)</sup> selbst decarboxyliert oberhalb 340° nahezu quantitativ zu Pentafluorbenzol. Pentafluorbenzoesäureanhydrid<sup>1)</sup> bildet bei dieser Temperatur das thermisch außerordentlich stabile Decafluorbenzophenon, das auch durch Pyrolyse des Silicium-tetrakis-pentafluorbenzoats<sup>2)</sup> in guten Ausbeuten zugänglich ist. Natrium-pentafluorbenzoat<sup>2)</sup> zerfällt über ionische Zwischenstufen zum Octafluor-xanthon. Dagegen muß die Bildung von Decafluorbiphenyl bei der Thermolyse des Silber-pentafluorbenzoats über einen radikalischen Zerfallsmechanismus formuliert werden.

Wir fanden nun, daß sich Cadmium-bis-pentafluorbenzoat, wie auch die entsprechenden Verbindungen des Zinks<sup>1)</sup> und Quecksilbers<sup>3)</sup>, in ausgezeichneter Ausbeute zum Bis-pentafluorphenyl-cadmium decarboxylieren läßt.



Die außerordentlich feuchtigkeitsempfindliche Verbindung reagiert mit Wasser spontan unter Bildung von Pentafluorbenzol, thermisch ist sie dagegen bis zum Schmelzpunkt (156°) stabil.

Nach Aussage des Massenspektrums liegt die Verbindung monomer vor. Neben dem Molekül-Ion 448 [(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cd<sup>114</sup>] treten nur das Ion C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cd<sup>114</sup> (M = 281) und die Fragmentierungsprodukte des C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ringes auf. Das IR-Spektrum von **1** weist alle

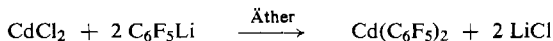
1) P. Sartori und M. Weidenbruch, unveröffentlicht.

2) P. Sartori und M. Weidenbruch, Angew. Chem. 77, 1076 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1072 (1965).

3) J. E. Connert, A. G. Davies, G. B. Deacon und J. H. S. Green, J. chem. Soc. [London] 1966, 106.

für die Pentafluorphenylgruppe charakteristischen Absorptionen<sup>4)</sup> bei 1644, 1509, 1470, 1368, 1268, 1074, 1015, 956 und 605/cm auf. Nach Lage und Intensität der Banden ist es fast identisch mit den Spektren von  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ <sup>1)</sup> und von  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ <sup>5)</sup>.

Ein weiterer Zugang zum  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  besteht in der Umsetzung von  $\text{CdCl}_2$  mit Pentafluorphenyllithium.



Diese Methode ist präparativ jedoch ungleich aufwendiger und liefert auch nicht die bei der Decarboxylierung erzielbaren Ausbeuten.

Mit zweizähligen Liganden, wie z. B. 2.2'-Bipyridyl und 2.2'-Bichinoly, bildet **1** thermisch stabile 1:1-Komplexe, die vermutlich tetraedrische Konfiguration aufweisen. In seinem Komplexbildungsverhalten schließt es sich damit eng den Pentafluorphenyl-Verbindungen des Zinks und Quecksilbers an, von denen eine Anzahl von Addukten mit verschiedenen Chelatbildnern<sup>3,6,7)</sup> dargestellt werden konnte. Der Komplex **1**-Bipyridyl kann auch unmittelbar durch schonende Decarboxylierung des 2.2'-Bipyridyl-cadmium-bis-pentafluorbenzoats gewonnen werden.

### Umsetzungen des Bis-pentafluorphenyl-cadmiums mit Säurechloriden

Die Umsetzungen von **1** mit Säurehalogeniden sind unter mehreren Gesichtspunkten von Interesse. Bei der in weitem Rahmen angewandten Ketonsynthese mit Cadmiumorganen wird üblicherweise das Reaktionsgemisch aus dem Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogenid und dem Cadmiumhalogenid ohne vorherige Isolierung der Organocadmium-Verbindung umgesetzt. Die bei diesen Reaktionen gleichzeitig vorhandenen  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen vermögen eine nicht unwesentliche katalytische Funktion und eine Steigerung der Reaktivität auszuüben, da bei der Verwendung reiner, destillierter Cadmiumorganyle erheblich verringerte Ausbeuten resultieren<sup>8)</sup>.

Die Verwendung des freisalzfreien und in guten Ausbeuten zugänglichen  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  zur Ketondarstellung schien uns jedoch nicht nur unter diesen Aspekten von Bedeutung, sondern sie sollte auch Pentafluorphenyl-alkyl- oder -arylketone leicht zugänglich machen. Die bisher angewandte Methode<sup>9)</sup> der Umsetzung von Säurehalogeniden mit Pentafluorphenylmagnesiumbromid und nachfolgende Oxydation des Carbinols mit Chromsäure hatte zwar zur Darstellung einer Reihe pentafluorphenylsubstituierter Ketone geführt, bedingt durch den mehrstufigen Reaktionsweg resultierten jedoch in vielen Fällen nur geringe Ausbeuten.

Benzoylchlorid und Acetylchlorid setzten sich mit **1** erwartungsgemäß zu 2.3.4.5.6-Pentafluor-benzophenon und 2.3.4.5.6-Pentafluor-acetophenon um. Dagegen reagierte Pentafluorbenzoylchlorid auch in Benzol nicht, wie erwartet, zum Decafluorbenzophenon. Vielmehr wurde unter Acylierung des Benzols wiederum 2.3.4.5.6-

4) R. D. Chambers und T. Chivers, J. chem. Soc. [London] 1964, 4782.

5) R. D. Chambers, G. E. Coates, J. G. Livingstone und W. K. R. Musgrave, J. chem. Soc. [London] 1962, 4367.

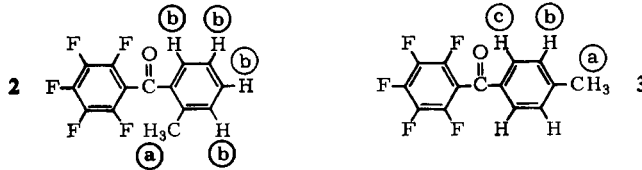
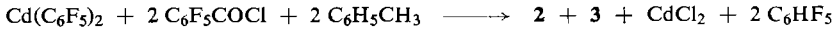
6) J. G. Noltes und J. W. G. van den Hurk, J. organometal. Chem. 1, 377 (1964).

7) J. G. Noltes und J. W. G. van den Hurk, J. organometal. Chem. 3, 222 (1965).

8) J. Kollonitsch, J. chem. Soc. [London] 1966, 453.

9) J. C. Tatlow, Engl. Pat. 923 115 (1963), C. A. 59, 9902 g (1963).

Pentafluor-benzophenon gebildet. Dieses bei Organocadmium-Verbindungen bisher nicht beobachtete Reaktionsverhalten konnte bei der Umsetzung von Pentafluorbenzoylchlorid mit  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  in Toluol sichergestellt werden. Auch hier resultierte in nahezu quantitativer Ausbeute das Acylierungsprodukt [2.3.4.5.6-Pentafluorphenyl]-tolyl-ke-ton als Isomergemisch mit *ortho*- und *para*-ständiger Methylgruppe.



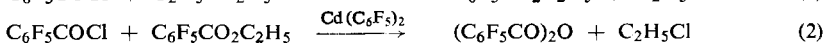
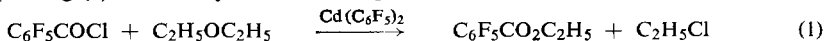
Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Isomeren **2** und **3** in  $\text{CCl}_4$  mit TMS als innerem Standard; chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz

Formel	a	b	c	$J_{bc}$
<b>2</b>	2.63	7.26	—	—
<b>3</b>	2.45	7.17	7.62	8

Die durch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermittelte und durch präparative Gaschromatographie sichergestellte Isomerenverteilung betrug 15% **2** und 85% **3**. Das Nichtauftreten des *meta*-Isomeren stützt den vorgeschlagenen Reaktionstyp.

Die außergewöhnliche Reaktivität von **1** erklärt sich aus der hohen Elektronegativität der Pentafluorphenylgruppe, deren Zahlenwert nach Mössbauer<sup>-10)</sup> und UV-Daten<sup>11)</sup> zwischen denen des Chlors und Broms liegt. Vermutlich bewirkt die starke Polarität des Moleküls den bevorzugten Ablauf der Acylierungsreaktion gegenüber der konkurrierenden normalen Ketonbildung. Allerdings übt das  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  nicht eine rein katalytische Funktion aus, sondern greift nach der oben angeführten Gleichung mit in die Reaktion ein.

Bei der Durchführung der Umsetzungen von  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Pentafluorbenzoylchlorid in Äther wurden überwiegend die Produkte der eingetretenen Ätherspaltung isoliert. Bei der zuletzt angeführten Reaktion wurde zusätzlich in völlig überraschender Weise Pentafluorbenzoesäureanhydrid gebildet. Obleich der Bildungsmechanismus bisher nicht gesichert werden kann, muß angenommen werden, daß analog zur Ätherspaltung (1) bereits gebildeter Pentafluorbenzoesäure-äthylester mit dem Primäraddukt aus  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  und  $\text{C}_6\text{F}_5\text{COCl}$  unter Esterspaltung (2) zum Anhydrid weiterreagiert:



Wir danken Herrn Dr. R. Kosfeld für die Aufnahme und die Hilfe bei der Auswertung der NMR-Spektren sowie Herrn Dr. W. Meise von den Farbenfabriken Bayer für die Aufnahme des Massenspektrums.

10) J. M. Holmes, R. D. Peacock und J. C. Tatlow, Proc. chem. Soc. [London] 1963, 108.

11) A. G. Massey, E. W. Randall und D. Shaw, Chem. and Ind. 1963, 1244.

## Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter Feuchtigkeits- und zum Teil unter Sauerstoffausschluß durchgeführt; ausgenommen war lediglich die Handhabung der Pentafluorphenylketone.

Die IR-Spektren in Nujol oder KBr wurden im Perkin-Elmer Gitterspektrometer 521, die  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  in  $\text{CCl}_4$  mit TMS als innerem Standard im Varian A 60 und die Massenspektren im Atlas-Gerät CH 4 vermessen. Die präparative gaschromatographische Trennung erfolgte mit dem Beckman-Gerät GC 2 an einer 4-m-Siliconölsäule bei einer Säulentemp. von  $130^\circ$ . Als Trägergas diente Helium bei einem Druck von 3 at.

### 1) *Bis-pentafluorphenyl-cadmium* (1)

a) *Durch Pyrolyse von Cadmium-bis-pentafluorbenzoat*: In einem Gefäß mit eintauchendem wassergekühlten Sublimationsfinger wurden 10.7 g *Cadmium-bis-pentafluorbenzoat* (20 mMol) 4 Stdn. i. Hochvak. auf  $220^\circ$  erhitzt. Das lebhaft aus der Schmelze entwickelte  $\text{CO}_2$  wurde in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle aufgefangen. Nach Beendigung der Reaktion hatten sich am Kühlfinger 7.6 g (85%) farblose Kristalle von **1**, Schmp.  $156-158^\circ$ , abgeschieden.

$\text{C}_{12}\text{F}_{10}\text{Cd}$  (446.4) Ber. C 32.28 Cd 25.17

Gef. C 32.27 Cd 25.24 Mol.-Gew. 446 (Massenspektrum)

b) *Aus Pentafluorphenyllithium und Cadmiumchlorid*: 24.7 g *Pentafluorbrombenzol* (0.1 Mol) in 50 ccm Äther wurden im Verlauf einer halben Stde. unter ständigem Durchleiten von Argon in eine auf  $-78^\circ$  gekühlte Lösung von 6.4 g *n-Butyllithium*<sup>12)</sup> (0.1 Mol) in 200 ccm Äther und 50 ccm Hexan getropft. Zu der gerührten Lösung wurden 9.17 g (0.05 Mol) festes *Cadmiumchlorid* gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemp. aufgetaut. Nach dieser Zeit war der Gilman-Farbstest I<sup>13)</sup> negativ. Das gebildete Lithiumchlorid wurde abfiltriert, das Lösungsmittelgemisch abdestilliert, und aus dem verbleibenden viskosen Öl wurden bei  $100^\circ$  i. Hochvak. alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Die Sublimation des dabei resultierenden gelben Festkörpers bei  $150^\circ/10^{-2}$  Torr lieferte 11.4 g (51%) farbloses, kristallines **1** vom Schmp.  $158-160^\circ$ .

Gef. C 31.95 Cd 24.90

Das IR-Spektrum stimmte mit dem des nach Methode a) gewonnenen Produktes überein.

### 2) *2,2'-Bipyridyl-bis-pentafluorphenyl-cadmium*

a) Zu einer Lösung von 2.01 g **1** (4.5 mMol) in 30 ccm Benzol wurde eine Lösung von 0.7 g (4.5 mMol) *2,2'-Bipyridyl* in 40 ccm Petroläther ( $40-60^\circ$ ) getropft und noch 1 Stde. unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die ausgefallene farblose Kristallmasse abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und i. Hochvak. auf der Fritte getrocknet. Ausb. 2.5 g (92%).

$\text{CdC}_{22}\text{H}_8\text{F}_{10}\text{N}_2$  (602.5) Ber. C 43.83 H 1.33 Cd 18.66 N 4.65

Gef. C 43.87 H 1.30 Cd 18.67 N 4.80

b) 2.0 g *2,2'-Bipyridyl-cadmium-bis-pentafluorbenzoat* (2.9 mMol) (aus *Cadmium-bis-pentafluorbenzoat* und *Bipyridyl* in Äthanol/Wasser) wurden, wie unter 1a) beschrieben, bei  $170^\circ$  i. Hochvak. decarboxyliert. Ausb. 1.45 g (83%) farblose Kristalle, die nach dem IR-Spektrum mit dem nach a) gewonnenen Produkt identisch waren.

Gef. C 45.0 H 1.6 Cd 18.5 N 5.2

<sup>12)</sup> Das verwendete *n-Butyllithium* wurde von der Firma Degussa als 20-proz. Lösung in Hexan bezogen.

<sup>13)</sup> H. Gilman und F. Schulze, J. Amer. chem. Soc. 47, 2002 (1925).

2.2'-Bichinoly-bis-pentafluorphenyl-cadmium: Analog 2a) wurden 2.6 g **1** (5.8 mMol) mit 1.49 g (5.8 mMol) 2.2'-Bichinoly in 50 ccm Benzol umgesetzt. Ausb. 3.9 g (95%), die aus Benzol umkristallisiert wurden.

$\text{CdC}_{30}\text{H}_{12}\text{F}_{10}\text{N}_2$  (702.5) Ber. C 51.27 H 1.72 Cd 16.00 N 3.99  
Gef. C 51.48 H 1.74 Cd 15.84 N 4.20

Tab. 2. Umsetzungen des Bis-pentafluorphenyl-cadmiums (**1**) mit Carbonsäurehalogeniden

Nr.	Eingesetztes Carbonsäurechlorid	Lösungsmittel	Reaktionszeit (Std.n.)	Reaktionsprodukte	% Ausb.
1	Acetylchlorid	Benzol	1	2.3.4.5.6-Pentafluoracetophenon	33
2	Benzoylchlorid	Benzol	4	2.3.4.5.6-Pentafluorbenzophenon	89
3	Pentafluorbenzoylchlorid	Benzol	24	2.3.4.5.6-Pentafluorbenzophenon	86
4	Pentafluorbenzoylchlorid	Toluol	4	2.3.4.5.6-Pentafluor-2'-methylbenzophenon ( <b>2</b> )	14
				2.3.4.5.6-Pentafluor-4'-methylbenzophenon ( <b>3</b> )	82
5	Acetylchlorid	Äther	1	Essigsäureäthylester	a)
				2.3.4.5.6-Pentafluoracetophenon	10
6	Benzoylchlorid	Äther	12	Benzoessäureäthylester	67 <sup>b)</sup>
				2.3.4.5.6-Pentafluorbenzophenon	17
7	Pentafluorbenzoylchlorid	Äther	24	Pentafluorbenzoessäureäthylester	37 <sup>c)</sup>
				Pentafluorbenzoessäureanhydrid	40 <sup>c)</sup>

a) Ausbeute nicht bestimmt.

b) Bezogen auf eingesetztes Säurechlorid.

c) Bei dieser Reaktion variieren die Ausbeuten in weitem Rahmen.

*Pentafluorbenzoessäureanhydrid*: Die Darstellung dieser und der nachstehenden, bisher nicht beschriebenen Verbindungen und die Ermittlung ihrer physikalischen Daten erwies sich als notwendig, um eine sichere Identifizierung der bei den nachstehenden Reaktionen gebildeten Substanzen zu gewährleisten.

Zu einer Suspension von 5.8 g Silberpentafluorbenzoat (18 mMol) in 50 ccm Benzol wurden 4.2 g Pentafluorbenzoylchlorid (18 mMol) gegeben und die Mischung 2 Std.n. unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene AgCl wurde abfiltriert, mit Benzol gewaschen und der nach dem

Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand bei 104–106°/10<sup>-2</sup> Torr fraktioniert. Ausb. 6.1 g (85%) farblose Kristalle, Schmp. 69–69.5°.

IR: 1810 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1750, 1650, 1530, 1500 (aromat. Ring), 1410, 1325, 1270, 1200, 1180, 1080, 1000, 980, 920, 890, 825, 770, 710, 645, 610, 580 und 492/cm.

$\text{C}_{14}\text{F}_{10}\text{O}_3$  (406.1) Ber. C 41.40

Gef. C 41.45 Mol.-Gew. 398 (osmometr. in Benzol)

*Pentafluorbenzoesäure-äthylester*: 10 g *Pentafluorbenzoesäure* (47 mMol) wurden mit 15 g absol. *Äthanol* (0.326 Mol) und 2 g konz. *Schwefelsäure* 10 Stdn. unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüss. Äthanol wurden bei 56°/2 Torr 10 g (88%) farblose Flüssigkeit isoliert.  $n_D^{20}$  1.4263.

IR: 2990, 2940, 1740 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1650, 1520, 1505, 1495 (aromat. Ring), 1420, 1367, 1325, 1230, 1097, 1015, 990, 932, 922, 860, 800, 765 und 742/cm.

$\text{C}_9\text{H}_5\text{F}_5\text{O}_2$  (240.1) Ber. C 45.00 H 2.10 Gef. C 45.37 H 2.16

#### Umsetzungen von 1 mit Carbonsäurehalogeniden

*Allgemeine Vorschrift*: Jeweils 5 mMol 1 wurden mit 10 mMol *Säurehalogenid* in 30 ccm Lösungsmittel unter Rühren und Rückfluß erhitzt, bis kein weiteres  $\text{CdCl}_2$  mehr ausfiel. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels wurden die Umsetzungsprodukte durch fraktionierende Hochvakuumdestillation bzw. -sublimation isoliert. Die Umsetzungsbedingungen sind in Tab. 2, die analytischen Daten der Reaktionsprodukte in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Eigenschaften und analytische Daten der nach Tab. 2, 1–7, dargestellten Verbindungen

Nr.	Verbindung	Sdp./Torr (Schmp.)	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse		Mol.- Gew. <sup>d)</sup>
				C	H	
1	2.3.4.5.6-Pentafluor-acetophenon	33°/0.01	$\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_5\text{O}$ (210.1)	Ber. 45.71 Gef. 45.24	1.43 1.48	220
2	2.3.4.5.6-Pentafluor-benzophenon	65°/0.01 93°/0.2 (34–36° <sup>a)</sup> )	$\text{C}_{13}\text{H}_5\text{F}_5\text{O}$ (272.2)	Ber. 57.35 Gef. 57.72	1.84 1.90	264
3	2.3.4.5.6-Pentafluor-benzophenon	63–65°/0.01 (34–36°)	$\text{C}_{13}\text{H}_5\text{F}_5\text{O}$ (272.2)	Ber. 57.35 Gef. 57.41	1.84 1.83	
4	2.3.4.5.6-Pentafluor-2-methyl-benzophenon (2)	85°/0.01b) (52–54°)	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{F}_5\text{O}$ (286.2)	Ber. 58.71 Gef. 58.52	2.45 2.60	281b)
	2.3.4.5.6-Pentafluor-4'-methyl-benzophenon (3)	85°/0.01b) (47–49°)	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{F}_5\text{O}$ (286.2)	Ber. 58.71 Gef. 58.3	2.45 2.4	
7	Pentafluorbenzoesäure-äthylester <sup>c)</sup>	31–33°/0.01	$\text{C}_9\text{H}_5\text{F}_5\text{O}_2$ (240.1)	Ber. 45.00 Gef. 44.80	2.10 2.00	
	Pentafluorbenzoesäureanhydrid <sup>c)</sup>	104°/0.01 (66–67°)	$\text{C}_{14}\text{F}_{10}\text{O}_3$ (406.1)	Ber. 41.40 Gef. 41.25	0.00 0.00	394

a) Lit.<sup>9)</sup> Schmp. 33–34°.

b) Diese Werte beziehen sich auf das Isomerengemisch.

c) Die Verbindungen waren nach Sdp. (Schmp.) und IR-Spektrum mit den vorstehend beschriebenen Vergleichs-substanzen identisch.

d) Osmometrisch in Benzol.