

Peter Sartori und Manfred Weidenbruch

Darstellung und Eigenschaften von Pentafluorbenzoesäure-Derivaten*)

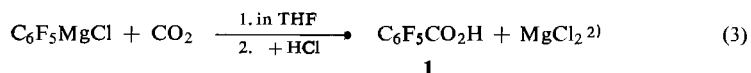
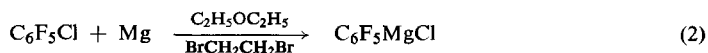
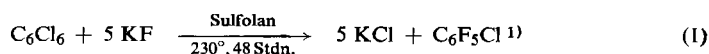
Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 3. April 1967)

Pentafluorbenzoesäure (1) läßt sich aus leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien im Laboratoriumsmaßstab darstellen. Während die Säure selbst thermisch zum Pentafluorbenzol decarboxyliert wird, tritt bei ihren Salzen in Abhängigkeit vom Kation eine Reihe von Pyrolyseprodukten auf. Neben Octafluorxanthon (2) wurden hochpolymere Perfluorphenylidene (3), Pentafluorbenzoesäureanhydrid (4), Decafluorbenzophenon (5), Decafluorbiphenyl (6), Bis-pentafluorphenyl-zink (7) und Bis-pentafluorphenyl-cadmium (8) isoliert und charakterisiert.

In den letzten Jahren ist es gelungen, Methoden zu entwickeln, durch die perfluorierte aromatische Verbindungen relativ leicht zugänglich geworden sind.

So erfolgt die Darstellung von Pentafluorbenzoesäure (1) im Laboratoriumsmaßstab vorteilhaft in folgenden schematisch dargestellten Schritten:



Mit der so relativ leicht zugänglichen Säure haben wir unsere Untersuchungen über das Verhalten von Perfluormonocarbonsäuren fortgesetzt. 1 selbst ist eine in Wasser schwer lösliche, mäßig starke Säure, die in ihrer Acidität ($\text{p}K = 0.8^3$) die unsubstituierte Benzoesäure jedoch weit übertrifft. Anorganische Verbindungen von 1 sind bisher noch nicht eingehend untersucht worden. Im Gegensatz dazu steht die Vielzahl von Untersuchungen über Pentafluorphenyl-Metallverbindungen (Zusammenfassung siehe z. B. 1. c.⁴).

*) 5. Mitteil. über Reaktionen von Perfluormonocarbonsäuren. 4. Mitteil.: P. Sartori und M. Weidenbruch, Chem. Ber. 100, 2049 (1967).

1) G. Fuller, J. chem. Soc. [London] 1965, 6264.

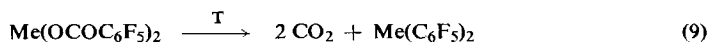
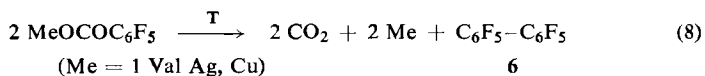
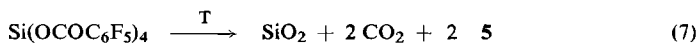
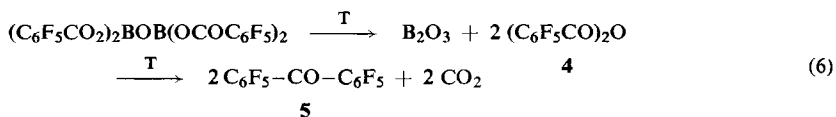
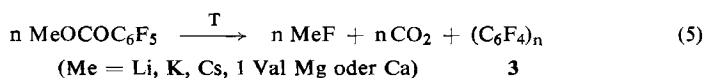
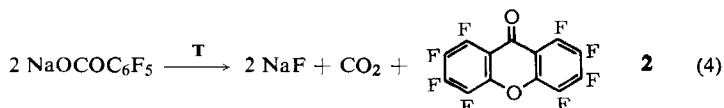
2) N. N. Voroszhov jr., V. A. Barkash, N. G. Jvanova, S. A. Anichkina und O. I. Andrevskaja, Dokl. Akad. Nauk SSSR 159, 125 (1964), C. A. 62, 4045 a (1965).

3) B. Gething, C. R. Patrick und J. C. Tatlow, J. chem. Soc. [London] 1961, 1574.

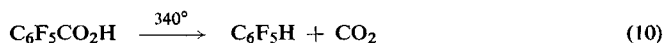
4) R. D. Chambers, Organometal. Chem. Rev. 1, 279 (1966).

Wasserfreie Salze von **1** mit stärkeren Basen sind auch aus wäßrigem Reaktionsmedium darstellbar, da sie nicht hydrolysiert werden und im allgemeinen ohne Kristallwasser auskristallisieren.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über das thermische Verhalten von Perfluorcarbonsäurederivaten⁵⁾ fanden wir in Abhängigkeit vom Kation bzw. Substituenten am Sauerstoff der Carboxylgruppe sieben verschiedene Reaktionsmöglichkeiten für den thermischen Zerfall von Pentafluorbenzoaten:



7 : Me = Zn
8 : Me = Cd⁶⁾
9 : Me = Hg⁷⁾



Maßgebend für die verschiedenartigen Zerfallsreaktionen der Pentafluorbenzoate, die sich alle im Temperaturbereich von 200–340° abspielen, ist offensichtlich die Basizität des Substituenten und die Bildungsenergie des von ihm bei der Pyrolyse gebildeten Fluorids bzw. Oxids.

Stark basische Elemente mit hoher Fluorid-Bildungsenergie greifen nach der Decarboxylierung den Pentafluorphenylrest an. Eine Sonderstellung nimmt das Natrium ein. Hauptprodukt der Thermolyse von NaOCOC₆F₅ ist **2**, das nach Elementaranalyse, IR-, UV- und Massenspektrum als Octafluoranthon identifiziert wurde⁸⁾.

Alle anderen Alkali- und sämtliche Erdalkalipentafluorbenzoate bilden hingegen unter vollständiger CO₂-Eliminierung und Fluoridbildung hochpolymere Körper,

⁵⁾ Vgl. 4. Mittel.: P. Sartori und M. Weidenbruch, Chem. Ber. **100**, 2049 (1967).

⁶⁾ M. Schmeisser und M. Weidenbruch, Chem. Ber. **100**, 2306 (1967).

⁷⁾ Die Hg-Verbindung wurde zuerst untersucht von J. E. Connett, A. G. Davies, G. B. Deacon und J. H. S. Green, Chem. and Ind. **1965**, 512; J. chem. Soc. [London] C **1966**, 106.

⁸⁾ P. Sartori und M. Weidenbruch, Angew. Chem. **77**, 1076 (1965); Angew. Chem., internat. Edit. **4**, 1072 (1965).

die vermutlich als polymere Perfluorphenylidene unbekannter Struktur anzusprechen sind. Ähnliche Polymere werden auch bei der Thermolyse des Pentafluorphenyllithiums beobachtet⁹⁾.

Schwächer basische Elemente mit hoher Bildungsenthalpie der Oxide, wie z. B. Bor, zeigen einen primären Zerfall des Pentafluorbenzoats in Oxid und Säureanhydrid. Dieser Zerfall erfolgt langsam, durch rasches Aufheizen auf die Zersetzungstemperatur von **4** kann die Thermolyse direkt zu **5** und CO₂ führen. Die erhöhte Basizität des Aluminiums bedingt eine höhere Temperatur, bei der die Spaltung in Oxid und **4** eintritt. Beim Erhitzen im Bombenrohr auf 350° kann **4** in **5** übergeführt werden. Den besten Zugang zu **5** eröffnet die Zersetzung des Siliciumderivats von **1**⁸⁾.

Eine primäre Abspaltung von **4** aus Si(OCOC₆F₅)₄ war dagegen nicht zu beobachten. Offensichtlich ist hier die innermolekulare Ketonbildung begünstigt durch die nach Aussage des IR-Spektrums weitgehend homöopolar vorliegende Silicium-Sauerstoffbindung. Der Zerfall des Moleküls verläuft dann in einer Radikalreaktion.

Leicht reduzierbare Elemente, bei denen sowohl die Bildungsenthalpie des Fluorids als auch des Oxids klein ist, scheinen primär unter Decarboxylierung zu unbeständigen Pentafluorphenyl-Metallverbindungen zu reagieren, die weiter in Metall und Decafluorbiphenyl (**6**) zerfallen. Besonders deutlich tritt dies beim Silberpentafluorbenzoat in Erscheinung. Bei den Metallen der zweiten Nebengruppe mit der Fähigkeit zur Ausbildung stabiler Metall-Kohlenstoffbindungen bleibt dagegen die Stufe der Pentafluorphenyl-Metallverbindungen [Zn(C₆F₅)₂ (**7**), Cd(C₆F₅)₂ (**8**)] nach der Decarboxylierung erhalten, ohne daß das besonders bei Zn und Cd energetisch günstige Metall-oxid oder -fluorid entsteht. Wird die Pyrolyse in einem hochsiedenden Alkohol, wie Glycerin, vorgenommen, so liefern die Pentafluorbenzoate ohne Rücksicht auf das Kation das entsprechende Metallalkoholat, CO₂ und Pentafluorbenzol C₆F₅H.

Die Infrarotspektroskopie

Charakteristisch für den Aufbau der röntgenographisch noch nicht untersuchten Pentafluorbenzoate ist die Lage der $\nu_{as}C=O$ -Frequenz im IR-Spektrum, die den Bindungszustand des Acylatrestes widerspiegelt. Sie spricht auf Grund der Resonanzmöglichkeit auf die Elektronendichte am zweiten Sauerstoffatom an¹⁰⁾. Sie ist aber von der Masse der Substituenten an diesem Sauerstoffatom bzw. am Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe unabhängig^{11, 12)}.

Damit sind auch hier wie bei den bereits beschriebenen Derivaten der perfluorierten aliphatischen Carbonsäuren⁵⁾ zwei deutlich voneinander abgesetzte Substanzklassen zu unterscheiden: Die salzartig aufgebauten Pentafluorbenzoate der stärker basischen Metalle mit $\nu_{as}C=O$ zwischen 1600 und 1630/cm und die homöopolar aufgebauten Verbindungen Si(OCOC₆F₅)₄, (C₆F₅CO)₂O und die Pentafluorbenzoesäure selbst

9) P. L. Coe, 3. Internat. Symposium über Fluorchemie, München 1965.

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

11) J. O. Halford, J. chem. Physics 24, 830 (1956).

12) S. Forsen, Spectrochim. Acta [London] 18, 595 (1962).

Tab. 1. CO-Valenzschwingungen der Pentafluorbenzoesäure und einiger ihrer Derivate

Verbindung	$\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$ [cm^{-1}]	Verbindung	$\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$ [cm^{-1}]
$\text{NaOCOC}_6\text{F}_5$	1600	$\text{Cd}(\text{OCOC}_6\text{F}_5)_2$	1620 ⁶⁾
$\text{Ca}(\text{OCOC}_6\text{F}_5)_2$	1600	$\text{Hg}(\text{OCOC}_6\text{F}_5)_2$	1615 ⁷⁾
$\text{Cu}(\text{OCOC}_6\text{F}_5)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	1600 (OH-Valenzschwingung bei 3465, 3565, 3585 u. 3600)	$(\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}_2)_2\text{BOB}(\text{OCOC}_6\text{F}_5)_2$	1740
$\text{AgOCOC}_6\text{F}_5$	1610	$\text{Si}(\text{OCOC}_6\text{F}_5)_4$	1755
$\text{Zn}(\text{OCOC}_6\text{F}_5)_2$	1630	$\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}_2\text{H}$	1740
		$\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	1740 ⁶⁾
		$(\text{C}_6\text{F}_5\text{CO})_2\text{O}$	1810 ⁶⁾

mit $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$ zwischen 1740 und 1830/cm. (In der Nomenklatur wird dies durch die unterschiedliche Bezeichnungsweise – Pentafluorbenzoate und Pentafluorbenzoyloxyverbindungen – zum Ausdruck gebracht.)

Charakterisierung von **2**¹³⁾ und **5**

2 verhält sich chemisch weitgehend analog dem Xanthon. Es ist in kalten organischen Lösungsmitteln wenig löslich, in wäßr. Laugen unlöslich und unzersetzt löslich in 70-proz. Perchlorsäure und in konz. Schwefelsäure. Aus diesen Lösungen läßt es sich mit Wasser wieder ausfällen. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt grüne Fluoreszenz. Die im Vergleich zu Xanthon abgeschwächte Basizität von **2** zeigt sich in der geringeren Neigung zur Adduktbildung mit Lewis-Säuren. Stabile 1:1-Addukte waren nur erhältlich mit AlBr_3 (mit 1 Mol Benzol auskristallisierend) und mit SbCl_5 . Das Addukt mit BF_3 wies einen starken Dissoziationsdruck auf und war nur in BF_3 -Atmosphäre haltbar. Auch das BBr_3 -Addukt zersetzte sich rasch unter Braunfärbung. Während $\nu\text{C}=\text{O}$ in Xanthon (1663/cm) durch Adduktbildung mit Lewis-Säuren in Abhängigkeit von der Säurenstärke um bis zu 263/cm (Xanthon· BJ_3) verschoben sein kann¹⁴⁾, tritt beim Addukt **2**· SbCl_5 nur eine Verschiebung von 1670 nach 1650/cm auf. (Entsprechende Verschiebung bei Xanthon· SbCl_5 252/cm¹⁴⁾.)

5 ist in organischen Lösungsmitteln mäßig löslich und ist chemisch soweit inert, daß die Bildung der normalen Ketonderivate (z. B. 2,4-Dinitro-phenylhydrazon) unterbleibt. Weder mit heißen konzentrierten Säuren noch Laugen tritt eine Veränderung ein. Die Verbindung war bisher nur in geringer Ausbeute aus Bis-pentafluorphenyl-methanol durch Chromsäureoxydation erhältlich¹⁵⁾.

Zur Polymorphie von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Zn}$ (**7**)

7 vermag offensichtlich in mehreren Modifikationen aufzutreten. Bei der Umsetzung von ZnCl_2 mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches unter vollkommen wasserfreien Bedingungen entsteht zunächst ein einheitliches Produkt (**a**, Schmp. 106°), das in offensichtlich nicht ganz reiner Form (Schmp. 91–93°) zunächst

¹³⁾ Experimentell mitbearbeitet von A. Grevels.

¹⁴⁾ D. Cook, Canad. J. Chem. **41**, 522 (1963).

¹⁵⁾ The National Smelting Co. Ltd. (Erf. J. C. Tatlow), Engl. Pat. 923115 (1963), D. A. S. 1 192 177 vom 21. 10. 61/11. 5. 65, C. A. **59**, 9902 g (1963).

von *Noltes* und *van den Hurk*¹⁶⁾ beschrieben worden ist. Das durch Decarboxylierung von $\text{Zn}(\text{OCOC}_6\text{F}_5)_2$ erhaltene **7** schmilzt zum überwiegenden Teil ebenfalls bei 105 bis 106°, vollständiges Schmelzen wird jedoch erst bei 232° erreicht. Aus dem durch Decarboxylierung von $\text{Zn}(\text{OCOC}_6\text{F}_5)_2$ erhaltenen Produkt (**b**) lassen sich zwei Komponenten isolieren. Komponente 1 sublimiert bei 90°/10⁻² Torr und besitzt den Schmp. 106–107°. Komponente 2 ist unsublimierbar und unschmelzbar (Zers.-P. 375°). Komponente 1 geht beim Lagern bei Raumtemperatur innerhalb 65 Stdn. in Komponente 2 über. Ebenso geht Produkt **a** in Komponente 2 über. Bei kürzeren Lagerzeiten lassen sich stets Komponente 1 und Komponente 2 durch Sublimation voneinander trennen. Ihr Vorliegen macht sich auch im DTA-Diagramm bemerkbar. Nach Analyse und IR-Spektrum sind alle Produkte identisch.

Eine dem Produkt **b** gleiche Substanz läßt sich auch durch Umsetzung von ZnCl_2 mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ gewinnen.

Dem Direktor des Instituts für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen, Herrn Professor Dr. *M. Schmeißer*, danken wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

Für die Aufnahme des Massenspektrums von **2** und **8** danken wir den Herren Dr. *Jonas*, Dr. *Meise* und Dr. *Walz* von den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen. Der *Shell-Grundlagenforschung-GmbH*, Birlinghoven, und der *Deutschen Shell Chemie-GmbH* danken wir für die Überlassung von Tetramethylensulfon (Sulfolan).

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden in Kel-F-90-Öl, Nujol oder KBr mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 521 oder dem Leitz Prismenspektrographen, UV-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer 350 aufgenommen. Zersetzungstemperaturen wurden durch Differentialthermoanalyse im DTA-Gerät Typ 404 der Firma Netsch bestimmt. Kohlenstoffbestimmungen in den perfluorierten Verbindungen wurden nach *Campbell* et al.¹⁷⁾ ausgeführt. Als Verbrennungskatalysator und Fluoridfänger diente eisenarmer Sintermagnetit (Fa. Continentale Erz GmbH, Düsseldorf).

*Pentafluorbenzoesäure (1)*¹⁸⁾

a) *Pentafluorchlorbenzol*¹¹⁾: 1392 g (24 Mol) *KF* wurden mit einem Ultraturrax-Gerät unter 600 ccm Benzol und 3070 g frisch dest. Sulfolan (Sdp.₁₅ 154°) feinst zerkleinert und in ein 5-l-Edelstahlgefäß mit Ankerrührer, aufgesetzter 80-cm-Kolonne und elektrischer Außenheizung gegeben. Nach sofortiger Inbetriebnahme des Rührers (er muß bis zum Ende der Reaktion in Betrieb bleiben, um das Zusammenbacken von *KF* zu vermeiden) wurde durch Abdestillieren des Benzols azeotrop entwässert und dann 688 g (2.42 Mol) C_6Cl_6 zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 220–230° erhitzt. Nachdem die Kopf-Temp. von ca. 145° auf > 117° gefallen war, wurde das zwischen 116,5 und 120° siedende Produkt intermittierend abgenommen (Frakt. I, Gesamtmenge 240 g). Gegen Ende der Reaktion (nach etwa vier Tagen) begann sich das Sulfolan leicht zu zersetzen. Nun wurden alle i. Vak. bei 110° Sumpftemperatur flüchtigen Bestandteile (Sdp._{30–50} 50–85°) abdestilliert (Frakt. II). Aus dem Sumpf konnten anschließend bei 160° i. Vak. etwa 75–80% des eingesetzten Sulfolans zurückge-

¹⁶⁾ *J. G. Noltes* und *J. W. G. van den Hurk*, J. organometall. Chem. **1**, 377 (1964).

¹⁷⁾ *A. D. Campbell* und *A. M. G. Macdonald*, Analytica chim. Acta [Amsterdam] **26**, 275 (1962).

¹⁸⁾ Experimentell bearbeitet von *A. Gollock*.

wonnen werden. Durch fraktionierte Destillation der vereinigten Frakt. I und II waren 135.0 g (0.83 Mol) C_6F_5Cl (27.8%, bez. auf C_6Cl_6), 111.0 g (0.5 Mol) $C_6F_4Cl_2$ (20.8%, bez. auf C_6Cl_6) und geringe Anteile 2.4.6-Trifluor-1.3.5-trichlor-benzol¹⁹⁾ erhältlich.

C_6F_5Cl (202.5): Sdp.₇₅₀ 117°, n_D^{20} 1.4245.

$C_6F_4Cl_2$ (219.0): Sdp.₇₅₀ 150–155°, n_D^{20} 1.4677.

$C_6F_3Cl_3$ (234.1): Sdp.₂₀ 120°, Schmp. 62°.

b) Pentafluorbenzoesäure (1)²⁾: 7.92 g (326 mg-Atom) Mg wurden mit Jod aktiviert, in 45 ccm absol. Äther suspendiert und unter Eiskühlung und Stickstoff-Atmosphäre ein Gemisch von 27.8 g (148 mMol) 1.2-Dibrom-äthan und 30 g (148 mMol) C_6F_5Cl zugetropft. Nach Umsetzung des Mg wurde der Äther bei Raumtemperatur i. Vak. soweit wie möglich abdestilliert. (Erwärmen ist wegen der Gefahr einer explosionsartigen kräftigen Zersetzung zu vermeiden.) Dann wurden unter Stickstoff 100 ccm trockenes Tetrahydrofuran zugesetzt. Nach Abklingen der heftigen Solvatisierungsreaktion wurde 20 Stdn. ein trockener CO_2 -Strom eingeleitet, das Reaktionsgemisch mit 10-proz. Salzsäure zersetzt und mit Äther perforiert. Aus der Ätherlösung wurden 20.7 g (99 mMol) **1** (66.0%, bez. auf C_6F_5Cl) gewonnen und durch Sublimation bei 100°/10⁻³ Torr gereinigt. Schmp. 106°.

Salze der Pentafluorbenzoesäure

Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Pentafluorbenzoate wurden durch sorgfältige Neutralisation von **1** mit dem entsprechenden Metalloxid, -hydroxid oder -carbonat in siedender wäbr. Lösung und anschließendes Einengen bis zur beginnenden Kristallisation in der Hitze erhalten:

	Zers.-P.	Ausb.		Zers.-P.	Ausb.
LiOCOC ₆ F ₅	298°	Quantitat.	Ca(OCOC ₆ F ₅) ₂	275°	Quantitat.
NaOCOC ₆ F ₅	275°	Quantitat.	Zn(OCOC ₆ F ₅) ₂	220°	97.5%
KOCOC ₆ F ₅	175°	Quantitat.	Cd(OCOC ₆ F ₅) ₂	225°	93.7%
CsOCOC ₆ F ₅	210°	Quantitat.	[Hg(OCOC ₆ F ₅) ₂	210°	87.0%]

Silberperfluorbenzoat, AgOCOC₆F₅, wurde durch Umsetzung von NaOCOC₆F₅ und AgNO₃ in wäbr. Lösung als schwerlösliche Verbindung in 84.7-proz. Ausb. erhalten. Das gut kristallisierte Salz ist lichtempfindlich. Zers.-P. 210°.

Kupfer-hydroxid-pentafluorbenzoat, Cu(OCOC₆F₅)₂ · Cu(OH)₂: 5.8 g (25 mMol) NaOCOC₆F₅ wurden in der Hitze in Wasser gelöst und mit 2.4 g (12 mMol) Kupferacetat versetzt. Der sich langsam bildende Niederschlag wurde nach dem Abkühlen abfiltriert und bei 90° getrocknet. Ausb. 3.9 g (54%).

C₁₄H₂Cu₂F₁₀O₆ (583.2) Ber. C 28.8 H 0.35 Cu 21.8 Gef. C 28.7 H 0.45 Cu 22.5

Tetrakis-pentafluorbenzoyl-diborat (Tetrakis-pentafluorbenzoyloxy-diboroxan)²⁰⁾: Unter abso- lutem Feuchtigkeitsausschluß wurden zu 4.24 g **1** (20 mMol) in 30 ccm absol. Benzol 1.85 g (7 mMol) BBr₃ in 30 ccm Benzol getropft und bei Raumtemperatur bis zum Ende der HBr-Entwicklung (3 Stdn.) gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Ausb. 3.2 g (98%) farbloses Festprodukt, Schmp. 93°.

C₂₈B₂F₂₀O₉ (881.9) Ber. C 38.13 B 2.45 4C₆F₅CO₂ 95.72
Gef. C 37.0 B 2.53 C₆F₅CO₂ 95.75

¹⁹⁾ G. C. Finger, F. H. Reed, E. W. Maynert und A. M. Weiner, J. Amer. chem. Soc. 73, 149 (1951).

²⁰⁾ F. B. Meier, Wissenschaftl. Arbeit f. d. Gewerbelehramt, Aachen 1966.

Tetrakis-pentafluorbenzoyloxy-silan: Zu 20.0 g (0.94 Mol) **1** wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 40 ccm absol. Benzol und 4.9 g (29 mMol) $SiCl_4$ kondensiert und nach Erwärmen 24 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die während der Reaktion ausgefallenen Kristalle wurden nach Abkühlen unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und mit kaltem Benzol gewaschen. Es wurden 20.5 g (100%) vom Schmp. 200° (im geschlossenen Rohr) erhalten.

$C_{28}F_{20}O_8Si$ (872.4) Ber. Si 3.21 $4C_6F_5CO_2$ 96.8 Gef. Si 3.23 $C_6F_5CO_2$ 96.6

Pyrolysen: Als Pyrolysegefäß diente eine Steckfalle mit eintauchendem wassergekühltem Sublimationsfinger, die über zwei mit flüssiger Luft gekühlte Fallen mit der Ölpumpe verbunden war und mit trockenem Stickstoff belüftet werden konnte. Die Pyrolysebedingungen sind in Tab. 2 angegeben.

Tab. 2. Pyrolysebedingungen der Pentafluorbenzoesäureverbindungen

Substanz	Temperatur (Druck, Torr)	Flüchtige Produkte Schmp., Sdp., Subl.-P. (Ausb. %)	Gasförmige Produkte	Rückstand
$LiOCOC_6F_5$	220° (10 ⁻²)	—	CO ₂	LiF, 3
$NaOCOC_6F_5$	275° (740)	2 ^{a)} , Schmp. 250° (geschl. Rohr); Subl.-P.-0.001 150° (35%)	CO ₂	NaF
$KOCOC_6F_5$	175° (10 ⁻²)	—	CO ₂	KF, 3
$CsOCOC_6F_5$	210–240° (10 ⁻²)	—	CO ₂	CsF, 3
$AgOCOC_6F_5$	200° (10 ⁻²)	6 ^{b)} , Schmp. 68°; Subl.-P.-0.01 60° (56%)	CO ₂	Ag
$Cu(OCOC_6F_5)_2 \cdot Cu(OH)_2$	240° (10 ⁻²)	6 (8.2%)	CO ₂ , H ₂ O	nicht untersucht
$Ca(OCOC_6F_5)_2$	280° (10 ⁻²)	—	CO ₂	CaF ₂ , 3
$Zn(OCOC_6F_5)_2$	220° (10 ⁻²)	7 ^{c)} , Schmp. 106–108°; Subl.-P.-0.01 90° (62%)	CO ₂	—
$Cd(OCOC_6F_5)_2$ ⁷⁾	220° (10 ⁻²)	8 ^{d)} , Schmp. 156–158° (85%)	CO ₂	—
$(C_6F_5CO_2)_2BOB(OCOC_6F_5)_2$	40–100° (10 ⁻²)	4 ^{e)} , Schmp. 69°; Sdp.-0.01 104° (100%)	—	B ₂ O ₃
$Si(OCOC_6F_5)_4$	275° (740)	5 ^{f)} , Schmp. 94°; Subl.-P.-0.001 80° (78%)	CO ₂	SiO ₂
4	350° (Bombenrohr)	5 (75%)	CO ₂	—
1	340° (Bombenrohr)	C_6F_5H ⁸⁾ (98%)	CO ₂	—

a) $C_{13}F_8O_2$ (340.0) Ber. C 45.88 F 44.7
Gef. C 46.04 F 44.3 Mol.-Gew. (Massenspekt.) 340
UV-Absorption bei 2630, 3420 u. 4200 Å (10^{-4} Mol/l in H_2SO_4); 2650, 2835 u. 3310 Å (in CCl_4)

b) $C_{12}F_{10}$ (334.1) Ber. C 43.13
Gef. C 42.94 Mol.-Gew. (osmometr. in Benzol) 333

c) $ZnC_{12}F_{10}$ (399.5) Ber. C 36.08 Zn 16.37 Gef. C 36.1 Zn 16.35

d) $CdC_{12}F_{10}$ (446.4) Ber. C 32.28 Cd 25.17
Gef. C 32.27 Cd 25.24 Mol.-Gew. (Massenspekt.) 446

e) $C_{14}F_{10}O_3$ (406.1) Ber. C 41.64
Gef. C 41.45 Mol.-Gew. (osmometr. in Benzol) 398

f) $C_{13}F_{10}O$ (362.1) Ber. C 43.09 F 52.48
Gef. C 43.04 F 51.05 Mol.-Gew. (osmometr. in Benzol) 361

g) C_6F_5H (168.1) Identifizierung durch IR-Spektrogramm.

Komplexe von Octafluorxanthon (**2**) mit Lewis-Säuren

a) $C_{13}F_8O_2 \cdot AlBr_3 \cdot C_6H_6$: 200 mg (0.59 Mol) **2** in 25 ccm absol. Benzol wurden in eine Lösung von 250 mg $AlBr_3$ in Benzol eingetropft; nach einigen Stunden Rühren wurde der

gebildete Niederschlag abgesaugt, mit wenig Benzol gewaschen und i. Hochvak. bei Raumtemperatur getrocknet. Gelbe Plättchen, ab 125° Abgabe von Benzol, Schmp. 210–215° (Zers.).

$C_{13}F_8O_2 \cdot AlBr_3 \cdot C_6H_6$ (684.7) Ber. C 33.30 H 0.88 Br 35.0

Gef. C 32.98 H 1.09 Br 34.6

b) $C_{13}F_8O_2 \cdot SbCl_5$: In eine Lösung von 200 mg (0.59 mMol) **2** in trockenem Chloroform wurden 303 mg (1.01 mMol) $SbCl_5$ eingetropf. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde abgesaugt, mit etwas Chloroform gewaschen und getrocknet. Ausb. 299 mg (0.47 mMol) = 79%.

$C_{13}F_8O_2 \cdot SbCl_5$ (639.0) Ber. C 24.40 Cl 27.74 Gef. C 24.25 Cl 27.6

$(C_6F_5)_2Zn$ (**7**) aus $ZnCl_2$ und C_6F_5Li : Zu 24.7 g (0.1 Mol) C_6F_5Br in 60 ccm absol. Äther wurden bei -78° in Argon-Atmosphäre 6.4 g (0.1 Mol) *n*-Butyllithium (12.5-proz. Lösung in Hexan, verdünnt mit 180 ccm absol. Äther) und anschließend eine Suspension von 6.82 g (0.05 Mol) $ZnCl_2$ in 150 ccm Äther getropft. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur und negativem Ausfall des Farbtestes II nach *Gilman*²¹⁾ wurde die filtrierte Lösung destilliert und anschließend das Äther-Addukt von **7** bei 140–160° i. Vak. zersetzt. Aus 6.2 g Rohprodukt wurden durch Umkristallisieren aus Petroläther 2.5 g (12.5%) farblose Kristalle, Schmp. 104–106° (teilweise; vollständige Verflüssigung bei 232°), erhalten.

$C_{12}F_{10}Zn$ (399.5) Ber. C 36.08 Zn 16.37 Gef. C 36.12 Zn 16.35

²¹⁾ *H. Gilman und J. Swiss, J. Amer. chem. Soc.* **62**, 1847 (1940).