

Peter Sartori und Alfred Golloch

## Darstellung und Eigenschaften von Tetrafluorpthalsäure-Derivaten \*)

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

(Eingegangen am 21. Dezember 1967)

■

Durch Oxydation von Octafluornaphthalin (**2**) mit konzentrierter Salpetersäure wurde Tetrafluorpthalsäure (**1**) als mäßig starke Säure im präparativen Maßstab erhalten. Während sich die Alkali- und Erdalkalisalze von **1** thermisch rasch und ohne definierte Reaktionsprodukte zersetzen, erfolgt die thermische Zersetzung von Quecksilbertetrafluorpthalat (**3**) in zwei getrennten, isoliert durchführbaren Schritten. Bei 220° erfolgt unter Abspaltung von 1 Mol CO<sub>2</sub> pro Mol **3** die Bildung des offenbar trimeren Produktes **4**. Bei 300° bildet sich unter Abspaltung von 2 Mol CO<sub>2</sub> pro Mol **3** ein Pyrolyseprodukt der Konstitution **5**. **5** wird mit Ag zu Perfluorbiphenyl (**6**), mit J<sub>2</sub> zu 1.2 Dijod-tetrafluorbenzol (**7**) umgesetzt, während **4** mit Salzsäure zur Tetrafluorbenzoesäure **8** gespalten wird.

■

Die Vielfalt der beim thermischen Zerfall von Pentafluorbenzoesäure-Derivaten beobachteten Folgereaktionen<sup>1)</sup> veranlaßte uns, Derivate von aromatischen Perfluordicarbonsäuren in unsere Untersuchungen mit einzubeziehen. Von besonderem Interesse war das Verhalten der Tetrafluorpthalsäure (**1**). Geeignete Derivate dieser Verbindung mochten als Quelle für Tetrafluorbenz-in in Frage kommen.

Für die Darstellung von **1** waren vier prinzipielle Möglichkeiten bekannt.

- a) Oxydation von Perfluor-*o*-xylol<sup>2)</sup>
- b) Umsetzung von Tetrachlorpthalsäuredichlorid mit KF im Autoklaven<sup>3)</sup>
- c) Oxydation von Octafluornaphthalin (**2**) mit Salpetersäure im Einschlußrohr<sup>4)</sup>
- d) Austausch von Br gegen die Cyanidgruppe im *o*-Dibromtetrafluorbenzol und Verseifung des Dinitrils<sup>5)</sup>.

\*) 1. Mitteil. über Reaktionen von Perfluordicarbonsäuren.

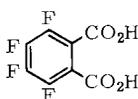
1) P. Sartori und M. Weidenbruch, Chem. Ber. **100**, 3016 (1967).

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

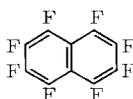
3) G. G. Jakobson, W. N. Odinkov und N. N. Voroszhov jr., J. allg. Chem. (russ.) **36**, 139 (1966), C. A. **64**, 14124 h (1966).

4) G. G. Jakobson, W. D. Scheingarts und N. N. Voroszhov jr., Ž. vzes. chim. Obsc. im. D. J. Mendeleeva **9**, 702 (1964), C. **1966**, 4—0877.

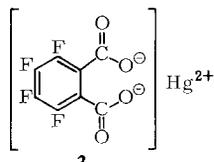
5) L. J. Belf, M. W. Buxton und G. Fuller, J. chem. Soc. [London] **1965**, 3372.



1



2



3

Reaktion a) und d) setzen das Vorhandensein definierter perfluoraromatischer Verbindungen voraus, deren gezielte Darstellung mit hohem apparativem Aufwand verbunden ist. Reaktion b) verlief mit relativ geringer Ausbeute. Dagegen ließ sich Octafluornaphthalin (2) ziemlich leicht aus Octachlornaphthalin durch Austausch von Chlor gegen Fluor mittels KF in Tetramethylensulfon (Sulfolan<sup>®</sup>) gewinnen<sup>6)</sup>. Die Beschränkung auf kleine Mengen durch die Notwendigkeit der Oxydation von 2 mit konz. Salpetersäure im Bombenrohr ließ sich umgehen. Wie wir fanden, genügte es, 2 mit konz. Salpetersäure unter Rückfluß zu erhitzen und von Zeit zu Zeit die verbrauchte Salpetersäure durch Zugabe frischer Säure zu ersetzen. Die Oxydation verläuft über das bei kurzen Reaktionszeiten leicht isolierbare Hexafluornaphthochinon-(1.4) und Hexafluornaphthochinon-(1.2).

1 ist eine nur mäßig in Wasser lösliche zweibasige Säure, deren Dissoziationsgrad noch hinreicht, um sie mit Lauge gegen Phenolphthalein zu titrieren. Mit der Bestimmung ihrer  $pK_a$ -Werte sind wir zur Zeit beschäftigt. 1 bildet sehr leicht das Anhydrid. Bei einmaliger Sublimation (150–160°/1 Torr) ist die Anhydridbildung vollständig. In wäßriger Lösung liefert das Anhydrid rasch und quantitativ 1 zurück. Das Diamid von 1 bildet beim Erhitzen auf 192–194° das Imid<sup>7)</sup>. Salze von 1 mit stärker basischen Elementen lassen sich aus wäßriger Lösung leicht darstellen, da sie auch in der Hitze nicht hydrolysiert werden. Mit Ausnahme der Alkalisalze sind sie in Wasser ziemlich schwer löslich. Der Monomethylester von 1 wird bei 130–135° zum 2.3.4.5-Tetrafluor-benzoessäure-methylester decarboxyliert<sup>3)</sup>.

Wie die Infrarotspektroskopie zeigt (vgl.<sup>1)</sup>), macht sich die Salzbildung von 1 durch eine Verschiebung der  $\nu_{C=O}$ -Frequenz nach niederen Wellenzahlen bemerkbar. Sie liegt in der freien Säure bei 1720, in 3 bei 1610, im Na-, K-, Ca- und Ba-Salz ebenfalls zwischen 1610 und 1590/cm.

Wie die systematische Untersuchung der Pyrolyse von Salzen der Tetrafluorphthalsäure bisher ergab, zersetzen sich die Alkali- und Erdalkalisalze erst ab 330°, dann aber spontan und in heftiger Reaktion, ohne daß sich definierte Thermolyseprodukte fassen lassen. Dagegen zeigen die Tetrafluorphthalate der I. und II. Nebengruppe interessante Reaktionen, die wir bei Quecksilbertetrafluorphthalat (3) näher untersucht haben.

#### Pyrolyse von Quecksilbertetrafluorphthalat (3)

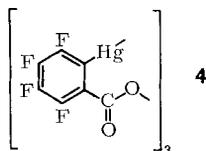
3 ist in Wasser sehr schwer löslich und fällt beim Versetzen einer wäßrigen Lösung von 1 mit einer schwach essigsauren Lösung von Quecksilber(II)-acetat aus.

Die Pyrolyse von 3 verläuft, wie sich aus der differential-thermogravimetrischen (DTG-) und differential-thermoanalytischen (DTA-)Untersuchung ergab, in zwei Schritten mit einer Differenz der beiden Pyrolysetemperaturen von ca. 80°. Präparativ

<sup>6)</sup> G. Fuller, J. chem. Soc. [London] 1965, 6264.

<sup>7)</sup> P. L. Coe, B. T. Croll und C. R. Patrick, Tetrahedron [London] 23, 505 (1967).

wird im ersten Schritt bei 220° pro Mol **3** ein Mol CO<sub>2</sub> abgespalten. Es entsteht ein nichtflüchtiges, in allen gängigen Lösungsmitteln, außer Tetrahydrofuran, unlösliches, offenbar trimeres Produkt **4**\*) der Zusammensetzung



Beim zweiten Schritt entsteht unter Abspaltung von einem weiteren Mol CO<sub>2</sub> pro Mol **3** eine flüchtige, in heißem Chloroform gut, in Benzol und Äther mäßig lösliche Verbindung, der nach Analyse, Mol.-Gewichtsbestimmung und IR-Spektrum die Struktur **5** zukommt. Wird **3** direkt auf 300° erhitzt, bildet sich als einziges Pyrolyseprodukt neben 2 Mol CO<sub>2</sub> pro Mol **3** die Verbindung **5**, da **4** nicht flüchtig ist und somit in der Pyrolysezone bleibt. **5** läßt sich beim Erhitzen mit Ag-Pulver auf 240–250° in Perfluorbiphenylen (**6**) überführen. **6** ist erst kürzlich von *Cohen* und *Massey*<sup>8)</sup> in geringer Ausbeute dargestellt worden. Mit J<sub>2</sub> in Toluol setzt sich **5** praktisch quantitativ zu HgJ<sub>2</sub> und 1,2-Dijod-tetrafluorbenzol (**7**) um. Beim Erhitzen von **4** mit konzentrierter Salzsäure bildet sich HgCl<sub>2</sub> und 2,3,4,5-Tetrafluorbenzoesäure (**8**). Damit ist der Beweis erbracht, daß während der Zersetzungsreaktionen von **3** die 3,4,5,6-Tetrafluorsubstitution des aromatischen Kerns erhalten bleibt. Der in der Größenordnung von 180° liegende Bindungswinkel des Quecksilbers erlaubt für **5** als kleinste Struktureinheit den gefundenen ebenen Ring des Perfluor-triQuecksilber-*ortho*-phenylens, das sich im Kalottenmodell spannungsfrei aufbauen läßt. Die analoge Verbindung 2,2'-Quecksilber-octafluorbiphenyl ist tetramer<sup>8)</sup>. Die thermische und chemische Stabilität von **5** ist nur wenig kleiner als die Stabilität des Quecksilber-bis-pentafluorphenyls<sup>9)</sup>.

Somit ergibt sich für die beschriebenen Umsetzungen von **3** die Reaktionsfolge (1), (2), (3).

Die im Formelschema (2) angegebene Spaltung der Verbindung **5** kann allgemein dazu benutzt werden, *ortho*-disubstituierte Derivate des 1,2,3,4-Tetrafluor-benzols darzustellen. Die gezielte Synthese dieser Verbindungen im Labormaßstab war bisher nur mit schwer zugänglichem Ausgangsmaterial möglich<sup>10)</sup>. Dagegen fällt bei der Herstellung von Perfluoraromaten durch Aromatisierung von Polyfluorocyclohexanen im Technikumsmaßstab unter anderem auch 1,2,3,4-Tetrafluor-benzol an, das mit Br<sub>2</sub> oder J<sub>2</sub> in 1,2-Dibrom- oder 1,2-Dijod-3,4,5,6-tetrafluor-benzol übergeführt werden kann<sup>11)</sup>.

\*) **4** ist in einem Vortragsreferat (Angew. Chem. **79**, 1014 (1967)) irrtümlich monomer aufgeführt worden.

8) S. C. Cohen und A. G. Massey, J. organometall. Chem. **10**, 471 (1967).

9) R. P. Chambers, G. Coates und J. G. Livingstone, J. chem. Soc. [London] **1962**, 4367.

10) W. J. Pummer, L. A. Wall und R. E. Florin, J. Res. nat. Bur. Standards **62**, 113 (1959), C. A. **53**, 21726 (1959); Amer. Pat. 2967 894 v. 10. 1. 61/13. 8. 59.

11) G. Fuller, Privatmitteil.



*Salze der Tetrafluorpthalsäure:* Die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Tetrafluorpthalate wurden durch Neutralisation von **1** mit dem entsprechenden *Metalloxid* bzw. *-hydroxid* in heißer wäbr. Lösung und anschließendes Einengen bis zur beginnenden Kristallisation erhalten:

	Zers.-Punkt	Ausb.
Na	320–325°	quantitativ
K	325°	quantitativ
Ca	350°	98%
Ba	330°	97.3%

*Quecksilbertetrafluorpthalat (3):* 26.7 g (84 mMol) *Quecksilber(II)-acetat* wurden in 200 ccm Wasser unter Zusatz von 3 ccm Eisessig gelöst, filtriert und zu einer Lösung von 20 g (84 mMol) **1** in 200 ccm Wasser gegeben. Der sofort ausfallende Niederschlag wurde mit wenig Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 33.5 g (91.5%) farblose Kristalle, Zers.-P. (visuell) 294°.

$\text{HgC}_8\text{F}_4\text{O}_4$  (436.7) Ber. C 22.00 F 17.40 Hg 45.94 Gef. C 22.20 F 17.40 Hg 46.00

#### *Pyrolyse von 3*

Als Pyrolysegefäß diente eine elektrisch beheizte Steckfalle mit wassergekühltem Sublimationsfinger, die über eine auf  $-78^\circ$  und eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle evakuiert werden konnte. Die notwendige Pyrolysetemperatur wurde vorher durch DTA und DTG festgestellt und über ein am Boden der Falle befindliches Thermolement gesteuert.

a) *Pyrolyse bei 220°:* 10.03 g (23 mMol) **3** wurden bei  $220^\circ$  4 Stdn. bei  $10^{-1}$  Torr zersetzt. Es bildeten sich 1.16 g (26 mMol)  $\text{CO}_2$  (Mol.-Gew. ber. 44.0, gef. 43.8) und 0.3 g Sublimat, das nicht näher untersucht wurde. Als Rückstand verblieben 8.50 g (7 mMol) **4**, das in Benzol, Alkohol und Chloroform unlöslich, in Tetrahydrofuran löslich war. Ausb. 94%.

$[\text{HgC}_7\text{F}_4\text{O}_2]_3$  (1178.1) Ber. C 21.40 F 19.31 Hg 51.10 Gef. C 20.90 F 20.00 Hg 51.90  
Mol.-Gew. 1063 (osmometr. in Tetrahydrofuran)

IR: 1625 sst; 1590 sst; 1490 st; 1480 st; 1405 st; 1370 sst; 1360 m; 1310 m; 1100 m; 1040 st; 1000 m; 920 m; 800 m; 780 m; 755 st; 740 m; 635 sch; 580 sch; 400/cm sch.

b) *Pyrolyse bei 300°:* Wie vorstehend beschrieben, wurden 10.13 g (23 mMol) **3** bei  $300^\circ/10^{-1}$  Torr in 3 Stdn. zersetzt. Neben 2.0 g (45 mMol)  $\text{CO}_2$  wurden 7.5 g sublimierbares Rohprodukt und 0.1 g unsublimierbarer Rückstand gefunden. Nach Resublimation bei  $300^\circ/10^{-1}$  Torr (bis  $200^\circ/10^{-1}$  Torr sublimierende geringe Anteile wurden verworfen) wurden 6.71 g (6.4 mMol) reines **5** als farblose, in  $\text{CHCl}_3$ , Aceton und Alkohol lösliche Nadeln vom Zers.-Punkt  $340^\circ$  erhalten. Ausb. 83%.

$\text{Hg}_3\text{C}_{18}\text{F}_{12}$  (1045.9) Ber. C 20.67 F 21.80 Hg 57.54 Gef. C 20.60 F 21.40 Hg 57.60  
Mol.-Gew. 1048 (osmometr. in Aceton)

IR: 1610 m; 1580 m; 1470 sst; 1420 sst; 1380 m; 1360 m; 1325 st; 1310 st; 1290 st; 1250 st; 1210 m; 1090 sst; 1050 m; 1005 sst; 940 m; 815 st; 770 m; 640 m; 470 m; 400 m; 370/cm st.

#### *Umsetzungen von 5*

a) *Mit Silberpulver:* 1.50 g (1.44 mMol) **5** wurden mit 4.00 g (37 mg-Atom) *Ag-Pulver* in einer Pyrolysefalle 1 Stde. bei  $10^{-1}$  Torr auf  $250\text{--}260^\circ$  erhitzt. Das durch mitgerissenes Hg

noch grau gefärbte Sublimat wurde bei  $35-45^{\circ}/10^{-1}$  Torr resublimiert und lieferte 0.25 g (0.84 mMol) *Perfluorbiphenylen* (**6**) in farblosen Kristallen mit Schmp.  $95-96^{\circ}$  (Lit.<sup>8)</sup>:  $100^{\circ}$ ), Ausb. 39%.

$C_{12}F_8$  (296.1) Ber. C 48.64 Gef. C 48.00 Mol.-Gew. 303.1 (osmometr. in Benzol)

Das IR-Spektrum stimmt mit dem in l. c.<sup>8)</sup> beschriebenen überein. Der Sublimationsrückstand enthielt 0.13 g in Hexan lösliches, leicht gelb gefärbtes Produkt.

b) *Mit J<sub>2</sub>*: 1.00 g (1 mMol) **5** wurde mit 1.46 g (5.7 mMol)  $J_2$  in 60 ccm Toluol 11 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen des Toluols bis auf ca. 20 ccm schieden sich beim Erkalten 1.16 g (2.5 mMol)  $HgJ_2$  (entspr. 84% d. Th.) als rote Kristalle ab. Das Filtrat wurde zur Trockene eingedampft, der noch etwas  $J_2$  und  $HgJ_2$  enthaltende Rückstand mit wäbr.  $Na_2S_2O_3$ -Lösung behandelt und ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand bei  $80-90^{\circ}/740$  Torr sublimiert. Es resultierten 1.08 g (2.7 mMol) **7** (90%) in farblosen Nadeln vom Schmp.  $50-51^{\circ}$  (Lit.<sup>10</sup>):  $50.5-51.5^{\circ}$ ).

$C_6F_4J_2$  (401.7) Ber. C 17.92 J 63.17 Gef. C 18.50 J 63.10

*Umsetzung von 4 mit Salzsäure*: 3.00 g (7.75 mMol) **4** wurden mit 80 ccm 20proz. *Salzsäure* 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Die Salzsäure-Lösung wurde mit Äther extrahiert, die äther. Lösung mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und der Äther abdestilliert. Es verblieben 1.06 g fester Rückstand, der bei  $85-90^{\circ}/1$  Torr sublimiert wurde und 0.70 g farblose Kristalle vom Schmp.  $80.5-81.5^{\circ}$  (Lit.<sup>14</sup>):  $79-80^{\circ}$ ) lieferte: 47% *2.3.4.5-Tetrafluor-benzoessäure* (**8**).

$C_7H_2F_4O_2$  (194.1) Ber. C 43.29 H 1.03 Äquiv.-Gew. 194.1  
Gef. C 43.00 H 1.30 Äquiv.-Gew. 194.0

Die wäbr. Lösung enthielt  $HgCl_2$ .

<sup>14)</sup> N. N. Voroszhsov, V. A. Barkhash, N. G. Ivanova und A. K. Petrov, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 3575.