

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 CO₂ pro Mol **3** die Bildung des offenbar trimeren Produktes **4**. Bei 300° bildet sich unter Abspaltung von 2 Mol CO₂ pro Mol **3** ein Pyrolyseprodukt der Konstitution **5**. **5** wird mit Ag zu Perfluorbiphenylen (**6**), mit J₂ 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 Folgereaktionen¹⁾ 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.

- Oxydation von Perfluor-*o*-xylol²⁾
- Umsetzung von Tetrachlorpthalsäuredichlorid mit KF im Autoklaven³⁾
- Oxydation von Octafluornaphthalin (**2**) mit Salpetersäure im Einschlußrohr⁴⁾
- Austausch von Br gegen die Cyanidgruppe im *o*-Dibromtetrafluorbenzol und Verseifung des Dinitrils⁵⁾.

*) 1. Mitteil. über Reaktionen von Perfluordicarbonsäuren.

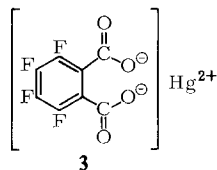
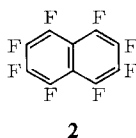
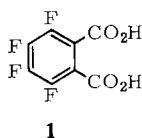
1) P. Sartori und M. Weidenbruch, Chem. Ber. **100**, 3016 (1967).

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.



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[®]) gewinnen⁶⁾. 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 Imid⁷⁾. 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 decarboxyliert³⁾.

Wie die Infrarotspektroskopie zeigt (vgl.¹⁾), 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**)

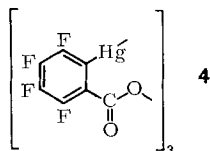
3 ist in Wasser sehr schwer löslich und fällt beim Versetzen einer wäßrigen Lösung von **1** mit einer schwach essigsauren Lösung von Quecksilber(II)-acetat aus.

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

⁶⁾ G. Fuller, J. chem. Soc. [London] 1965, 6264.

⁷⁾ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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*⁸⁾ in geringer Ausbeute dargestellt worden. Mit J₂ in Toluol setzt sich **5** praktisch quantitativ zu HgJ₂ und 1.2-Dijod-tetrafluorbenzol (**7**) um. Beim Erhitzen von **4** mit konzentrierter Salzsäure bildet sich HgCl₂ 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 tetramer⁸⁾. Die thermische und chemische Stabilität von **5** ist nur wenig kleiner als die Stabilität des Quecksilber-bis-pentafluorphenyls⁹⁾.

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 möglich¹⁰⁾. 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 Br₂ oder J₂ in 1.2-Dibrom- oder 1.2-Dijod-3.4.5.6-tetrafluor-benzol übergeführt werden kann¹¹⁾.

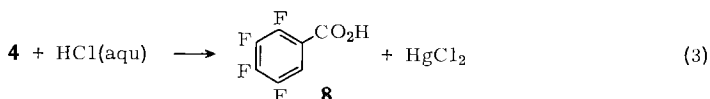
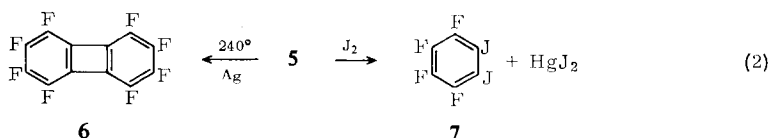
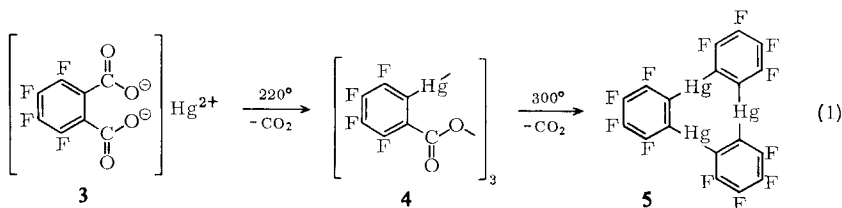
*) **4** ist in einem Vortragsreferat (Angew. Chem. **79**, 1014 (1967)) irrtümlich monomer aufgeführt worden.

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.



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

Beschreibung der Versuche

Die *IR-Spektren* wurden in KBr-Preßlingen oder Nujol-Suspension mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 521 aufgenommen. Zersetzungstemperaturen und Gewichtsverluste wurden mit dem kombinierten DTA-DTG-Gerät Typ 404 der Fa. Netsch bestimmt. *Kohlenstoffbestimmungen* in den perfluorierten Verbindungen wurden nach *Campbell* und *Macdonald*¹²⁾ ausgeführt. Als Verbrennungskatalysator und Fluoridfänger diente eisenarmer Sintermagnesit (Fa. Continentale Erz GmbH, Düsseldorf).

Zur *Fluoridbestimmung* wurde die Substanz nach *Schöniger*¹³⁾ aufgeschlossen, die Verbrennungsprodukte wurden in Natronlauge absorbiert und mit Thoriumnitratlösung gegen Methyleneblau-Alizarin-S titriert. *Hg* wurde komplexometrisch bestimmt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Tetrafluorphthalsäure (1): In 236 ccm unter Rückfluß siedender konz. *Salpetersäure* (*d* 1.52) wurden im Verlauf einiger Stdn. 90 g (0.33 Mol) C_{10}F_8 (2) (dargestellt nach l. c.⁶⁾) eingetragen. Nach Zusatz von 2 wurden weitere 100 ccm HNO_3 zugegeben und 20 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Anschließend wurde der Kolbeninhalt auf etwa 500 g Eis gegossen und die wäßr. Lösung filtriert. Die wäßr. Lösung wurde eingedampft und der Rückstand i. Vak. bei 50° über NaOH getrocknet. Die rohe Säure wurde bei 150–160°/10⁻¹ Torr sublimiert. Das dabei gebildete Anhydrid (Schmp. 90°) wurde mit Wasser wieder in die Säure übergeführt, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 55.9 g (71.0%) farblose Kristalle, Schmp. 155–156° (Lit.: 152°⁴⁾, 154°²⁾).

$\text{C}_8\text{H}_2\text{F}_4\text{O}_4$ (238.1) Ber. C 40.32 H 0.84 Äquiv.-Gew. 119.05
Gef. C 40.2 H 0.96 Äquiv.-Gew. 119.0

¹²⁾ A. D. Campbell und A. M. Macdonald, *Analytica chim. Acta* [Amsterdam] **26**, 275 (1962).

¹³⁾ W. Schöniger, *Mikrochim. Acta* **1955**, 123.

Salze der Tetrafluorphthalsäure: Die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Tetrafluorphthalate wurden durch Neutralisation von **1** mit dem entsprechenden *Metalloxid* bzw. *-hydroxid* in heißer wäßr. 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%

Quecksilbertetrafluorphthalat (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°.

HgC₈F₄O₄ (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° 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 Thermoelement gesteuert.

a) *Pyrolyse bei 220°:* 10.03 g (23 mMol) **3** wurden bei 220° 4 Stdn. bei 10⁻¹ Torr zersetzt. Es bildeten sich 1.16 g (26 mMol) CO₂ (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%.

[HgC₇F₄O₂]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°/10⁻¹ Torr in 3 Stdn. zersetzt. Neben 2.0 g (45 mMol) CO₂ wurden 7.5 g sublimierbares Rohprodukt und 0.1 g unsublimierbarer Rückstand gefunden. Nach Resublimation bei 300°/10⁻¹ Torr (bis 200°/10⁻¹ Torr sublimierende geringe Anteile wurden verworfen) wurden 6.71 g (6.4 mMol) reines **5** als farblose, in CHCl₃, Aceton und Alkohol lösliche Nadeln vom Zers.-Punkt 340° erhalten. Ausb. 83%.

Hg₃C₁₈F₁₂ (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 250–260° 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.⁸⁾: 100°), 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.⁸⁾ beschriebenen überein. Der Sublimationsrückstand enthielt 0.13 g in Hexan lösliches, leicht gelb gefärbtes Produkt.

b) *Mit J₂*: 1.00 g (1 mMol) **5** wurde mit 1.46 g (5.7 mMol) *J₂* 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) *HgJ₂* (entspr. 84% d. Th.) als rote Kristalle ab. Das Filtrat wurde zur Trockene eingedampft, der noch etwas *J₂* und *HgJ₂* 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.¹⁰): $50.5-51.5^{\circ}$).

$C_6F_4J_2$ (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.¹⁴): $79-80^{\circ}$) 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 *HgCl₂*.

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