

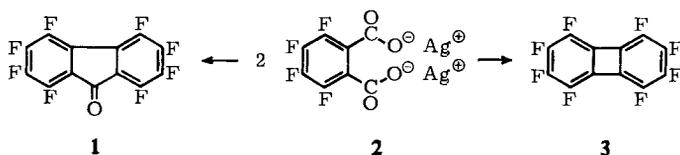
Peter Sartori und Alfred Golloch

Notiz über Octafluor-fluorenon-(9) und Octafluorbiphenylen durch Pyrolyse von Silbertetrafluorphthalat¹⁾

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

(Eingegangen am 18. Oktober 1968)

In den letzten Monaten ist über die Synthese von Octafluor-fluorenon-(9) (**1**) aus relativ schwierig zugänglichen Ausgangsmaterialien in einer komplizierten Reaktionsfolge berichtet worden^{2,3)}. Diese Verbindung bildet sich als Nebenprodukt aber auch bei der Pyrolyse von Silbertetrafluorphthalat (**2**)⁴⁾. Als Hauptprodukt entsteht hierbei Octafluorbiphenylen (**3**).



Aus dem bei der Pyrolyse anfallenden Gemisch von **1**, **3**, Ag, Ag₂O, etwas Tetrafluorphthalsäureanhydrid und unzersetztem **2** können **1** und **3** leicht isoliert werden.

3 ist sehr leicht flüchtig (Subl. 30°/10⁻¹ Torr), farblos und zeigt keine Neigung zur Pikratbildung. Es ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich. Sein UV-Spektrum in Äthanol zeigt Extinktionsmaxima bei 235 (log ε = 4.60) und 243 nm (log ε = 4.69). Es weist damit die für perfluorierte Aromaten typische leichte Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen im Vergleich zu den unsubstituierten Verbindungen⁵⁾ auf.

Sein ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt zwei strukturierte Dubletts, chem. Verschiebung 138.8 und 148.5 ppm (gegen CCl₃F), eine Kopplungskonstante bestimmbar zu 12.6 Hz. Im Massenspektrum von **3** treten neben dem Hauptmassenpeak 296 die Fragmente 277 = C₁₂F₇⁺ (rel. Intensität bezügl. C₁₂F₈⁺ 8.8%), 265 = C₁₁F₇⁺ (10.9); 258 = C₁₂F₆⁺ (5.3); 246 = C₁₁F₆⁺ (20.8); 227 = C₁₁F₅⁺ (16.5); 196 = C₁₀F₄⁺ (7.8); 189 = C₁₁F₃⁺ (3.5); 177 = C₁₀F₃⁺ (4.2); 165 = C₉F₃⁺ (5.3); 141 = C₇F₃⁺ (4.2); 117 = C₅F₃⁺ (4.6); 93 = C₃F₃⁺ (3.9) und 31 = CF⁺ (5.3) auf.

1 sublimiert bei 80°/10⁻¹ Torr. Es ist gelb und bildet ein normales intensiv gelbes 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Schmp. 226–227° (unkorr.). Sein UV-Spektrum (λ_{max} = 238; 246; 290 (Schulter); 300; 316; 330; 375 nm (breit), log ε = 5.15; 5.22; —; 4.17; 4.08; 4.04; 3.76) zeigt wieder die bereits erwähnte Blauverschiebung gegenüber Fluorenon-(9). Im IR-Spektrum liegt ν_{C=O} bei 1735, gegenüber Fluorenon-(9) mit 1718/cm⁶⁾. Die Aufnahme des ¹⁹F-NMR-

¹⁾ II. Mitteil. über Reaktionen von Perfluordicarbonsäuren. I. Mitteil.: P. Sartori und A. Golloch, Chem. Ber. 101, 2004 (1968).

²⁾ R. Filler und A. E. Fiebig, Chem. Commun. 1968, 606.

³⁾ R. D. Chambers und D. J. Spring, Chem. Commun. 1968, 713.

⁴⁾ P. Sartori, Diskussionsvortrag, GDCh-Hauptversammlung Berlin, 21. 9. 1967, ref. Angew. Chem. 79, 1014 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 994 (1967).

⁵⁾ D. Harrison, M. Stacey, R. Stephens und J. C. Tatlow, Tetrahedron [London] 19, 1893 (1963).

⁶⁾ M. L. Josien und N. P. Fuson, Bull. Soc. chim. France 19, 389 (1952).

Spektrums war wegen der zu geringen Löslichkeit in allen geeigneten organischen Lösungsmitteln nicht möglich. Im Massenspektrum von **1** beobachtet man neben dem Hauptmassenpeak 324 in nennenswerten Anteilen noch folgende Fragmente: 296 = $C_{12}F_8^+$ (rel. Intensität bezügl. $C_{13}F_8O^+$ 43.8%); 277 = $C_{12}F_7^+$ (9.8); 265 = $C_{11}F_7^+$ (9.8); 258 = $C_{12}F_6^+$ (7.9); 246 = $C_{11}F_6^+$ (13.1); 227 = $C_{11}F_5^+$ (17.7); 196 = $C_{10}F_4^+$ (7.2); 93 = $C_3F_3^+$ (5.9); 31 = CF^+ (6.5); 28 = CO^+ (2.0).

3 verdankt seine Bildung wahrscheinlich dem intermediären Auftreten von Tetrafluorbenz-in, da ein radikalischer Zerfall des Silbersalzes offensichtlich selbst in Gegenwart von Br_2 nicht erreicht werden kann⁷⁾. Dagegen dürfte **1** in einer Nebenreaktion über die intermediäre Bildung des Silbersalzes der Octafluorbiphenyl-dicarbonsäure-(2,2') und Abspaltung von CO_2 und Ag_2O entstehen. Dies entspricht formal den anderen beschriebenen Bildungsreaktionen aus Derivaten des Octafluor-2,2'-dilithium-biphenyls³⁾ bzw. über das Lithiumsalz der Octafluor-2-lithium-biphenyl-carbonsäure-(2')²⁾.

Herrn Professor Dr. Jonas und Herrn Dr. Meise von den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, der *Stiftung Volkswagenwerk* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Massenspektren wurden mit dem Atlas MAT Gerät CH 4, ^{19}F -NMR-Spektren mit dem Varian-Gerät DP 60 aufgenommen. Die übrigen Meß- und Analysenmethoden sind bereits in der I. Mitteil. beschrieben.

Pyrolyse von Silbertetrafluorphthalat (2): 50.75 g (112 mMol) **2**⁷⁾ wurden in 5 Einzelansätzen in einer Reaktionsfalle mit wassergekühltem Sublimationsfinger bei 10^{-1} Torr auf $250-260^\circ$ erhitzt. Dabei entstanden 8.29 g (188 mMol) CO_2 (89%). Nach der thermischen Zersetzung wurden Sublimat und dunkel gefärbter Rückstand vereinigt und mit Benzol erschöpfend extrahiert. Aus dem benzolunlöslichen Rückstand wurden 4.81 g nicht zersetztes Silbertetrafluorphthalat zurückgewonnen. Übrig blieben 22.9 g 94.5proz. Ag (99%). Nach dem Eindampfen der Benzollösung wurden durch Sublimation bis $30^\circ/10^{-1}$ Torr 4.32 g (15 mMol) (29%) farbloses *Octafluorbiphenylen (3)*, Schmp. (geschlossenes Rohr) $97-98^\circ$ (aus Benzol/Petroläther 1:1), isoliert.

$C_{12}F_8$ (296.1) Ber. C 48.67 F 51.33

Gef. C 48.5 F 51.1 Mol.-Gew. 296 (massenspektrometr.)

Anschließend wurden durch Sublimation von $80-150^\circ/10^{-1}$ Torr, Aufnahmen mit Äther, Ausschütteln mit 10proz. Na_2CO_3 -Lösung und verlustreiche Umkristallisation aus Äther 0.46 g (1.4 mMol) (2.8%) gelbes *Octafluor-fluorenon-(9) (1)*, Schmp. (geschlossenes Rohr) $235-236^\circ$, erhalten.

$C_{13}F_8O$ (324.1) Ber. C 48.17 F 46.89

Gef. C 48.05 F 46.0 Mol.-Gew. 324 (massenspektrometr.)

⁷⁾ B. Gething, C. R. Patrick und J. C. Tatlow, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1574.