

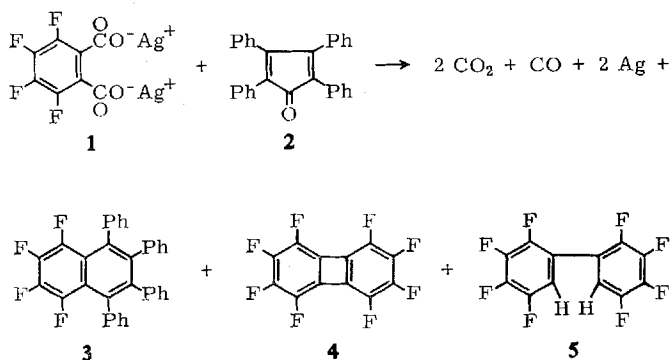
Peter Sartori und Alfred Golloch

Notiz über das intermediäre Auftreten von Tetrafluorbenz-in bei der Pyrolyse von Silbertetrafluorphthalat *)

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

(Eingegangen am 18. Juli 1969)

Wir berichteten vor einiger Zeit über die Pyrolyse von Silbertetrafluorphthalat (**1**)¹⁾ und äußerten die Vermutung, daß das als Hauptprodukt isolierte Octafluorbiphenyl seine Bildung dem intermediären Auftreten des Tetrafluorbenz-ins verdankte. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde die Pyrolyse von **1** in Gegenwart eines potentiellen Benz-in-Abfängers durchgeführt. In Anlehnung an *McNelis*²⁾ setzten wir dafür Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon) (**2**) ein.



Die Pyrolyse von **1** wurde mit einem Überschuß an **2** bei 270–280° unter Stickstoffatmosphäre vorgenommen. Nach Säulenchromatographie und präparativer Gaschromatographie wurden die Substanzen **3**, **4** und **5** isoliert.

Das Massenspektrum von **3** enthält neben dem in großer Intensität auftretenden Peak des Molekül-Ions von m/e 504 noch folgende charakteristische Bruchstücke: m/e 486 = M–18; 485 = M–19; 484 = M–20; 483 = M–21; 427 = M–C₆H₅⁺; 407 = M–97; 387 = M–117; 105 = M–399; 77 = C₆H₅⁺; 51 = CF₂H⁺.

Auf Grund der bekannten Reaktionsweise von **2** wird durch die Isolierung und Charakterisierung von **3** der eindeutige Beweis erbracht, daß bei der Pyrolyse von **1** Tetrafluorbenz-in als Zwischenprodukt auftritt.

4 wurde bereits beschrieben¹⁾. Es wurde durch Schmp., Massenspektrum und IR-Spektrum identifiziert. Das Auftreten von **4** war bei unvollständiger Reaktion von **2** zu erwarten.

Substanz **5** wurde schon auf anderem Wege hergestellt³⁾ und stimmt in Schmp. und IR-Spektrum mit den angegebenen Daten überein. Das Massenspektrum bestätigte das Molekulargewicht.

*) III. Mitteil. über Reaktionen von Perfluordicarbonsäuren; II. Mitteil.: I. c.¹⁾

¹⁾ P. Sartori und A. Golloch, Chem. Ber. 102, 1765 (1969).

²⁾ E. McNelis, J. org. Chemistry 28, 3188 (1963).

³⁾ S. C. Cohen, D. E. Fenton, A. J. Tomlinson und A. G. Massey, J. organomet. Chem. 6, 301 (1966).

Für die Bildung von **5** könnte ein in der Schmelze ablaufender Austausch von Fluor gegen Wasserstoff verantwortlich sein, wie er auch beim Austausch von Chlor oder Brom gegen Fluor mit KF in organischen Lösungsmitteln in mehr oder weniger großem Ausmaß zu beobachten ist.

Herrn Prof. Dr. H. Jonas und Herrn Dr. W. Meise von den *Farbenfabriken Bayer AG*, Leverkusen, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* unterstützte in dankenswerter Weise die Arbeit durch finanzielle Hilfe.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren (KBr-Preßlinge) wurden mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 521, die Massenspektren mit dem Atlas MAT Gerät CH 4 vermessen. Die Analysen wurden durchgeführt von Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr. Als stationäre Phase bei der Säulenchromatographie wurde Al_2O_3 (sauer) der Fa. Woelm, Eschwege, verwendet. Die präparative Trennung im Gaschromatographen wurde vorgenommen mit dem Gerät APG 402, Fa. Dr. Hupe, Karlsruhe, an einer Säule mit Silikonhochvakuumfett, Länge 2 m, Durchmesser 4 cm, Trägergas N_2 , Druck 1.0 atü, 66//Stde., je Zyklus 0.75 ccm Lösung in Aceton.

Pyrolyse von Silbertetrafluorphthalat (1) in Gegenwart von Tetracyclon (2): 8.0 g (17.7 mMol) **1** wurden mit 16 g (41.6 mMol) **2** gut vermischt und in einer Reaktionsfalle 30 Min. unter Stickstoff auf 270–280° erwärmt. Nach Erkalten des Reaktionsgemisches unter N_2 wurde mit Benzol extrahiert, nach destillativer Entfernung des Benzols der Rückstand mit n-Pentan/Benzol (70 : 30) an Al_2O_3 (sauer) von nicht umgesetztem **2** befreit, das Eluat erneut eingengt und der Säulenchromatographie unterworfen.

Die ersten Fraktionen enthielten 0.55 g eines farblosen Substanzgemisches, das laut Gaschromatogramm zwei Substanzen im Verhältnis 10 : 1.5 enthielt. Die anschließende präparative Trennung der acetone. Lösung im Gaschromatographen ergab 360 mg (1.2 mMol) reines 2.3.4.5.2'.3'.4'.5'-Octafluor-biphenyl (**5**). Ausb. 6.8%, Schmp. (geschlossenes Rohr) 80–81° (Lit.³⁾: 79–80°).

$\text{C}_{12}\text{H}_2\text{F}_8$ (298.1) Mol.-Gew. Gef. 298 (massenspektrometr.)

Massenspektrum: Neben dem überragenden Peak des Molekül-Ions bei m/e 298 treten noch folgende bedeutende Bruchstücke auf: 297 = $\text{C}_{12}\text{F}_8\text{H}^+$ (rel. Intensität bezügl. $\text{C}_{12}\text{F}_8\text{H}_2^+$ 3%); 279 = $\text{C}_{12}\text{F}_7\text{H}_2^+$ (11); 278 = $\text{C}_{12}\text{F}_7\text{H}^+$ (11); 260 = $\text{C}_{12}\text{F}_6\text{H}_2^+$ (9); 248 = $\text{C}_{11}\text{F}_6\text{H}_2^+$ (4); 247 = $\text{C}_{11}\text{F}_6\text{H}^+$ (8); 229 = $\text{C}_{11}\text{F}_5\text{H}_2^+$ (8); 228 = $\text{C}_{11}\text{F}_5\text{H}^+$ (3); 198 = $\text{C}_{10}\text{F}_4\text{H}_2^+$ (5); 150 = $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2^+$ (3); 148 = $\text{C}_6\text{F}_4^+/\text{C}_{12}\text{F}_8^{++}$ (8); 93 = C_3F_3^+ (5); 31 = CF^+ (7).

In einer Menge von 50 mg (1%) wurde *Octafluorbiphenylen* (**4**) erhalten, Schmp. (geschlossenes Rohr) 98–99° (Lit.¹): 97–98°), IR-Spektrum übereinstimmend mit Vergleichsspektrum⁴).

C_{12}F_8 (296.1) Mol.-Gew. 296 (massenspektrometr.)

Aus den weiteren Fraktionen der Säulenchromatographie konnte durch mehrfaches Umkristallisieren aus Äthanol und anschließende Sublimation bei 180°/10⁻¹ Torr blaßgelbes 5.6.7.8-Tetrafluor-1.2.3.4-tetraphenyl-naphthalin (**3**) isoliert werden. Schmp. 252–253°, in den üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich, Ausb. 283 mg (3%).

$\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{F}_4$ (504.2) Ber. C 80.93 H 4.00

Gef. C 79.3 H 4.0 Mol.-Gew. 504 (massenspektrometr.)

⁴) P. Sartori und A. Golloch, Chem. Ber. 101, 2004 (1968).