

Perfluordicarbonsäuren, V^{1,2)}

Die thermische Decarboxylierung von Tetrafluorterephthalsäuresalzen der 2. Nebengruppe

Peter Sartori* und Hermann Josef Frohn

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
D-5100 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

Eingegangen am 23. November 1973

Die Tetrafluorterephthalsäure (1) zeichnet sich durch ihre hohe thermische Stabilität aus. Ihr Zn- (2), Cd- (3) und Hg^{II}-Salz (4) verhalten sich bei gezielter Thermolyse unterschiedlich. Während 3 und 4 sich zu den entsprechenden polymeren Metallorganen 9 bzw. 7 thermisch decarboxylieren lassen, kann beim Zn-Salz kein Poly(2,3,5,6-tetrafluor-*p*-phenylzink) (10) isoliert werden. Definierte Thermolyseprodukte beobachtet man auch beim Hg^I-Salz (5) und beim Hg^{II}-jodid-tetrafluorterephthalat (6). — Die Spaltung der Metall-Kohlenstoffbindung bei den polymeren Metallorganen 7 und 9 mit Halogenverbindungen eröffnet einen präparativen Weg zu 1,4-disubstituierten Tetrafluorbenzolen. — 7 läßt sich thermisch demercurieren unter Bildung von Poly(perfluor-*p*-phenylen) (8), welches eine hohe thermische Beständigkeit aufweist.

Perfluordicarboxylic Acids, V^{1,2)}

Thermal Decarboxylation of Tetrafluoroterephthalic Acid Salts of Group II B

Tetrafluoroterephthalic acid (1) is distinguished by high thermal stability. The Zn (2), Cd (3), and Hg^{II} salts (4) of 1 behave different in thermolysis. 3 and 4 can be decarboxylized thermally to the corresponding polymeric organometals 9 and 7, respectively, whereas in the case of the Zn salt no poly(2,3,5,6-tetrafluoro-*p*-phenylenezinc) (10) can be isolated. Specific products of thermolysis can also be observed in the case of Hg^I salt (5) and Hg^{II} iodide tetrafluoroterephthalate (6). — Cleavage of the metal-carbon bond in the polymeric organometals 7 and 9 with halogene compounds opens a preparative way to 1,4-disubstituted tetrafluorobenzenes. — 7 can be demercurized thermally to form poly(perfluoro-*p*-phenylene) (8) which has a high thermal stability.

Die Decarboxylierung von Carbonsäuresalzen läßt sich durch Bestrahlung, durch Radikalbildner und auf thermischem Wege realisieren.

Für die präparative Methode der thermischen Decarboxylierung eignen sich besonders Salze solcher Carbonsäuren R–CO₂H, die durch elektronenziehende Gruppen im Rest R eine hohe Acidität aufweisen³⁾.

1) IV. Mittel.: E.-G. Bartsch, A. Golloch und P. Sartori, Chem. Ber. 105, 3463 (1972).

2) Teile dieser Arbeit wurden auf dem 3. Europäischen Fluorsymposium, Aix-en-Provence 1970, dem 6. Internationalen Fluorsymposium, Durham 1971, und dem 4. Europäischen Fluorsymposium, Ljubljana 1972, vorgetragen.

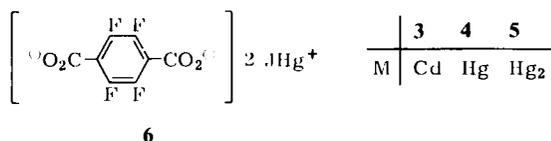
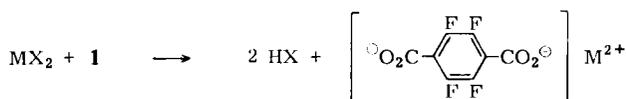
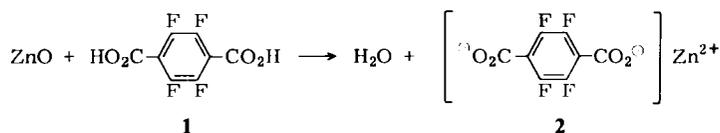
3) G. B. Deacon, Organomet. Chem. Rev. A 5, 355 (1970).

Während *Kharasch*⁴⁾ aufgrund seiner experimentellen Befunde schloß, daß die Methode der thermischen Decarboxylierung bevorzugt bei Carbonsäuresalzen thermisch wenig stabiler Carbonsäuren Erfolg verspricht, konnten *Sartori* und *Weidenbruch*⁵⁾ bei der Pyrolyse von Pentafluorbenzoesäuresalzen zeigen, daß *Kharaschs* Schlußfolgerung in dieser Allgemeinheit nicht zutrifft.

Die Tetrafluorterephthalsäure (**1**) gehört zur Gruppe der starken Säuren mit einem $pK_1 \leq 1.5$ und einem pK_2 von 2.4⁶⁾. Bis zum Schmelzpunkt bei 284°C⁷⁾ decarboxyliert **1** nicht und bildet im Gegensatz zur isomeren Tetrafluorphthalsäure⁸⁾ auch kein Anhydrid⁹⁾.

Die Tetrafluorterephthalate der 2. Nebengruppe

Durch Reaktion von ZnO bzw. CdCO₃ mit einem geringen stöchiometrischen Unterschub einer wäßrigen Lösung von **1** erhält man nach starkem Einengen der Filtrate Zink-tetrafluorterephthalat (**2**) bzw. Cadmium-tetrafluorterephthalat (**3**), die durch Trocknen i. Hochvak. bei 150°C wasserfrei zugänglich sind. Quecksilber(I)-tetrafluorterephthalat (**5**) bzw. Quecksilber(II)-tetrafluorterephthalat (**4**) präzipitiert man durch Zugabe einer schwach salpetersauren Quecksilber(I)-nitrat- bzw. einer schwach essigsäuren Quecksilber(II)-acetat-Lösung zu einer stöchiometrischen Lösung von **1** in Wasser. Die Trocknung von **5** und **4** erfolgt bis 150°C i. Hochvak.



Ein Quecksilber(II)-jodid-tetrafluorterephthalat (**6**) bildet sich bei Einwirkung stöchiometrischer Mengen Jod auf eine trockene CCl₄-Suspension von **5**.

Wie ein Vergleich der C—O-Valenzschwingungen der Carboxylatgruppen bei den Tetrafluorterephthalaten der 2. Nebengruppe zeigt (s. Tab. 1), vergrößert sich die Aufspaltung zwischen antisymm. und symm. C—O-Valenzschwingung beim Über-

4) *M. S. Kharasch* und *E. W. Staveley*, *J. Amer. Chem. Soc.* **45**, 2961 (1923).

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

6) *K. Ahlers*, Diplomarbeit Techn. Hochschule Aachen 1971.

7) *A. K. Barbour*, *M. W. Buxton*, *P. L. Coe*, *T. Stephens* und *J. C. Tatlow*, *J. Chem. Soc. C* **1961**, 808.

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

9) Über Anhydride von **1**: *H. J. Frohn*, Teil der Dissertation, Techn. Hochschule 1971.

Tab. 1. Valenzschwingungen (cm^{-1}) der Carboxylatgruppe bei Tetrafluorterephthalaten der 2. Nebengruppe

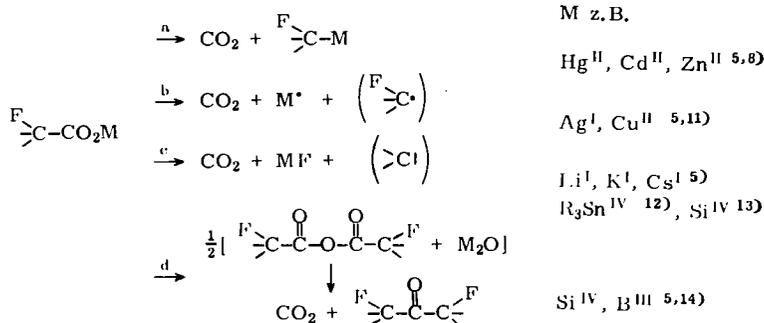
Carboxylat	$\nu_{\text{as}} (-\text{CO}_2)$	$\nu_{\text{s}} (-\text{CO}_2)$	$\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$
2	1583	1404	179
3	1573	1382	191
4	1610 1596	1353	250
5	1615	1330	285
6	1563	1368	195

gang vom Zn- und Cd-Salz zu den Hg-Salzen **4** und **5** von 179 bzw. 191 cm^{-1} auf 250 bzw. 285 cm^{-1} und ist damit größer als die Aufspaltung im Tetrafluorterephthalat-Ion⁹⁾. Dieser Befund spricht für eine lineare Koordination am Hg durch einzählige Carboxylatgruppen¹⁰⁾.

Das Quecksilber(II)-jodid-tetrafluorterephthalat (**6**) mit einer Aufspaltung von 195 cm^{-1} zwischen antisymm. und symm. C—O-Valenzschwingung unterscheidet sich demnach in seiner Koordination von den Hg-Salzen **4** und **5**.

Die Thermolyse der Tetrafluorterephthalate der 2. Nebengruppe

Wie man aus thermolytischen Untersuchungen fluorierter Carboxylate^{5,8,11)} weiß, werden folgende Reaktionsprodukte bei der thermischen Decarboxylierung in Abhängigkeit vom Metall M beobachtet:



Reaktionsmöglichkeit a findet man bei den Carbonsäuresalzen mit schwacher Metall-Sauerstoffbindung und relativ starker Metall-Kohlenstoffbindung. Ferner ist an das Metall die Forderung zu stellen, daß es unter den Pyrolysebedingungen kein Fluorid abstrahiert.

⁹⁾ Bei den Alkali-tetrafluorterephthalaten beobachtet man eine Aufspaltung der C—O-Valenzschwingung von 230 cm^{-1} .

¹⁰⁾ F. A. Cotton, Infrared Spectra of Transition Metal Complexes, in Modern Coordination Chemistry (J. Lewis und R. G. Wilkins), S. 369, Interscience, New York 1960. Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds. Specialist Periodical Report, Vol. 1, S. 201, Chem. Soc., London 1968.

¹¹⁾ P. Sartori und A. Golloch, Chem. Ber. **102**, 1765 (1969), und **103**, 313 (1970).

¹²⁾ H. C. Clark und C. J. Willis, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1888 (1960).

¹³⁾ D. Grdenic, Quart. Rev. (London) **19**, 303 (1965).

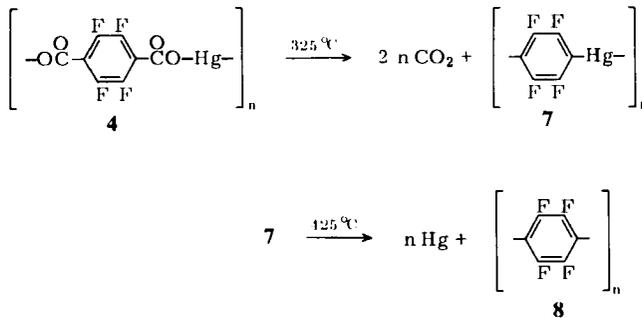
¹⁴⁾ P. Sartori und M. Weidenbruch, Chem. Ber. **100**, 2049 (1967).

Reaktionsweg b beobachtet man bei schwacher Metall-Carboxylat-Bindung, und zwar für Metalle, die keine Fluoridfänger sind und aufgrund ihres edlen Charakters die Oxidationsstufe Null bevorzugen.

Bei fluorierten Carboxylaten (Fall c), wo der Basenrest ein starker Fluoridfänger ist, wie etwa den Alkalisalzen von 1, beobachtet man bei der Pyrolyse Metallfluoridbildung.

Wählt man M so, daß sein Hydroxid acid reagiert, so kommt dem Carboxylat der Charakter eines gemischten Anhydrides zu (Fall d). Dies äußert sich in der hohen Lage der C—O-Valenzschwingung und bei der Thermolyse in der Bildung der symmetrischen Anhydride.

4 spaltet in exothermer Reaktion i. Hochvak. unterhalb 325°C quantitativ CO₂ ab. Zurück bleibt elfenbeinfarbiges Poly(2,3,5,6-tetrafluor-*p*-phenylenquecksilber(II)) (7). Bei weiterem Erhitzen i. Hochvak. bis 425°C demercuriert 7 unter Bildung von Poly(perfluor-*p*-phenylen) (8).



8 ist wie 7 unlöslich und nicht flüchtig. Aus der Literatur¹⁵⁻¹⁷) bekannte Poly(perfluor-*p*-phenylene) enthalten aufgrund ihrer Darstellung noch Brom oder Jod im Molekül und sind niedriger im Polymerisationsgrad oder unsicher bezüglich der *p*-Verknüpfung.

Für 8 wird ein Kohlenstoffgehalt von 48,40% gefunden bei einem berechneten Anteil von 48,68%.

Im IR-Spektrum treten zwei intensive Banden auf: die Ringschwingung des Fluoraromaten bei 1470 cm⁻¹ und eine C—F-Schwingung bei 980 cm⁻¹.

Thermogravimetrische Untersuchungen von 8 erbrachten interessante Ergebnisse, wie die Abb. zeigt. Erhitzt man 8 in oxidierender Atmosphäre (Luft), so konstatiert man zwischen 340 und 465°C einen fast 100proz. Gewichtsverlust, während i. Hochvak. die TG-Messungen auf eine Tetrafluoräthylenabspaltung bei ca. 700°C hindeuten.

Versuche, durch thermische Decarboxylierung ein Quecksilber(I)-organyl darzustellen, scheitern an der thermischen Labilität der Hg—Hg-Bindung. Erhitzt man 5 i. Hochvak., so wird oberhalb 210°C gleichzeitig mit CO₂ Quecksilber in Freiheit gesetzt. Bis 230°C werden pro mol 5 1 mol Hg und 1 mol CO₂ abgespalten. Diese Decarboxylierung erfolgt statistisch, wofür die acidolytischen Abbauprodukte sprechen: neben 2,3,5,6-Tetrafluorbenzoesäure wird 1 und 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol nachgewiesen.

¹⁵) M. Hellmann, A. J. Bilbo und W. J. Pummer, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3650 (1955).

¹⁶) E. J. P. Fear, J. Thrower und M. A. White, R. A. E. Tech. Note CPM 26 (1963).

¹⁷) J. L. Cotter, G. J. Knight, J. M. Lancaster und W. W. Wright, J. Appl. Polym. Sci. 12, 2481 (1968).

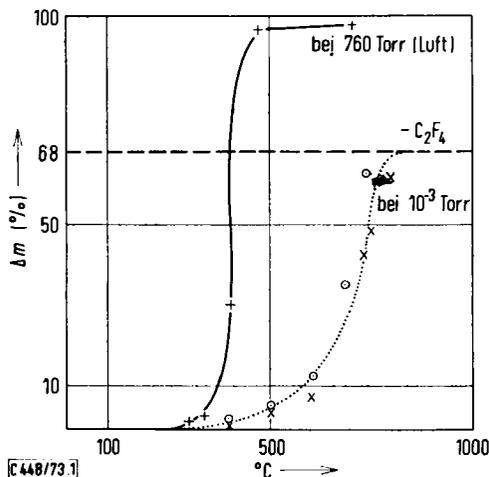
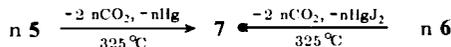


Abb. Thermische Stabilität von Poly(perfluor-*p*-phenylen) (8): Thermogravimetrische Messungen an Poly(perfluor-*p*-phenylen) in oxidierender Atmosphäre und i. Hochvak.

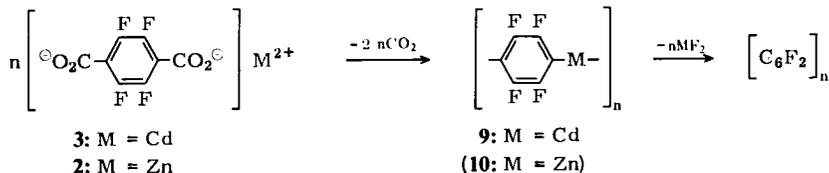
Beim Erhitzen von 5 i. Hochvak. auf 325°C resultiert wie bei der Thermolyse von 4 das Quecksilberorganyl 7.

6 erweist sich als besonders thermisch instabil. Schon bei 100°C beginnt i. Hochvak. die HgJ₂-Bildung und ab 140°C die CO₂-Abspaltung. Steigert man die Temperatur auf 325°C, so bleibt schließlich 7 zurück.



Während bei keiner Hg-Salz-Thermolyse die Bildung von HgF₂ beobachtet wird, tritt die Metallfluoridbildung bei der Pyrolyse von 2 und 3 in Erscheinung.

Die exotherme Decarboxylierung von 3 beginnt bei 180°C i. Hochvak. und verläuft quantitativ bis 270°C. Eine Steigerung der Temperatur darüber hinaus zerstört das Poly(2,3,5,6-tetrafluor-*p*-phenylencadmium) (9) unter exothermer Bildung von CdF₂ und einem rußartigen Produkt der stöchiometrischen Zusammensetzung C₆F₂.



Keine auch nur annähernd quantitative thermische Decarboxylierung von 2 ist möglich ohne gleichzeitige Zersetzung von Poly(2,3,5,6-tetrafluor-*p*-phenylencadmium) (10) unter ZnF₂-Bildung. So beobachtet man z. B. bei 270°C nur eine etwa 50proz. Decarboxylierung bei gleichzeitiger ZnF₂-Bildung. Pyrolysiert man in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen Jod, so konstatiert man quantitative Decarboxylierung und Bildung von 1,2,4,5-Tetrafluor-3,6-dijodbenzol. Da die Decarboxylierung in Gegenwart von Jod nicht bei tieferen Temperaturen abläuft als in Abwesenheit des Abbau-

Erwartungsgemäß zeigt **9** wegen der größeren Polarisierung der Metall-Kohlenstoff-Bindung eine höhere Reaktivität als **7**. Diese Tatsache spiegelt sich auch in der Beständigkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit wider. Beim Liegen an der Luft reagiert nur **9** unter Bildung von 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol (**11**).

Um **7** mit wäßrigem HCl oder HBr quantitativ zu **11** und Quecksilberhalogenid zu spalten, muß im geschlossenen Bombenrohr bei 150°C gearbeitet werden. Die gleiche Arbeitstechnik kam bei der Reaktion von **7** mit Jod und Chlorsulfonsäure zur Anwendung.

Für die Spaltung des Hg-Organyls **7** mit Jod im Bombenrohr ist eine Temperatur von 150°C über 37 h erforderlich. Dagegen reagiert das Cd-Organyl **9** bereits bei Raumtemperatur explosionsartig mit Jod, so daß zur quantitativen Spaltung der Cd-C-Bindung mit Jod in einer trocknen CH₂Cl₂-Suspension gearbeitet wird.

Bei der Spaltung von **7** mit Chlorsulfonsäure können nach naßchemischer Aufarbeitung durch Sublimation 2,3,5,6-Tetrafluorbenzolsulfonsäure-monohydrat (**13a'**)¹⁸⁾ und wasserfreie 2,3,5,6-Tetrafluorbenzol-1,4-disulfonsäure (**13**) als äußerst hygroskopische Festkörper isoliert werden. Der Hydratationsgrad wurde durch Neutralisationsäquivalent-Bestimmung und quantitative Protonenresonanz ermittelt. Intensive IR-Absorptionen von **13** und **13a'** bei 1165, 1045 und 645–635 bzw. 1174, 1057 und 646 stimmen mit den von *Colthup*¹⁹⁾ und *Haszeldine*²⁰⁾ vorgeschlagenen Bereichen bei Sulfonsäuren überein.

Im Unterschied zu **7** reagiert **9** mit NOCl in Abwesenheit eines Suspensionsmittels explosionsartig. Bei Reaktionen in Gegenwart eines Suspensionsmittels ließ sich 1,2,4,5-Tetrafluor-3,6-dinitrosobenzol nicht in reiner Form isolieren. Grüne, sublimierbare Festkörperfraktionen, die sich bei weiteren Reinigungsoperationen immer zersetzen, lieferten massenspektrometrische Befunde für das Vorliegen von 1,2,4,5-Tetrafluor-3,6-dinitrosobenzol.

Setzt man NO₂Cl in die Spaltungsreaktion ein, so resultiert 1,2,4,5-Tetrafluor-3,6-dinitrobenzol (**14**), welches bisher nur durch drastische Nitrierung²¹⁾ von 2,3,5,6-Tetrafluoracetanilid mit rauchender Salpetersäure in Sulfolan unter BF₃-Katalyse zugänglich war.

Das IR-Spektrum von **14** weist intensive Absorptionen für die antisymmetrische und symmetrische Valenzschwingung der Nitrogruppe bei 1550, 1540 und 1347 cm⁻¹ auf.

Der Vorteil von **9** und **7** gegenüber den reaktiveren fluoraromatischen Li- und Mg-Organylen besteht in der leichten Handhabung und der großen Temperatur- und Luftunempfindlichkeit.

Cd-Organyle zeichnen sich durch ihre Reaktion mit Carbonsäurechloriden zu den entsprechenden Ketonen aus. So reagiert **9** in einer Pentafluorbenzoylchloridschmelze bei 160°C zu 1,2,4,5-Tetrafluor-3,6-bis(2,3,4,5,6-pentafluorbenzoyl)benzol (**15**) mit

¹⁸⁾ P. Robson, T. A. Smith, R. Stephens und J. C. Tatlow, J. Chem. Soc. C **1963**, 3692. (Die Autoren beschreiben nicht die freie Säure, sondern nur Derivate.)

¹⁹⁾ N. B. Colthup, J. Opt. Soc. Amer. **40**, 397 (1950).

²⁰⁾ R. N. Haszeldine und J. M. Kidd, J. Chem. Soc. C **1954**, 4228.

²¹⁾ Imperial Smelting Corp. Ltd. (Erf. L. J. Belf und D. T. Siggers), Brit. Pat. 1239552 (28. Juni 1967) [C. A. **75**, 88299 (1971)].

einer scharfen Carbonylvalenzschwingung im IR-Spektrum bei 1694 cm^{-1} . Eine bei 70°C gesättigte benzolische Lösung von **15** zeigt ^{19}F -Resonanzsignale bei folgenden Verschiebungen:

	δ [ppm]	-25,4	-24,5	-20,7	-6,4
	rel. Intensität	4	4	2	4
	Bandenstruktur	s	m	mc	m
	Zuordnung	F_A	F_B	F_C	F_D

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 521 (KBr-Preßlinge, Nujol-/Kel-F-Suspensionen oder kapillar), die Massenspektren mit den Varian MAT-Geräten CH 4 und CH 5 und die NMR-Spektren mit einem JEOL C-60 HL (TMS als interner bzw. C_6F_6 als externer Standard) aufgenommen.

Die Schmelzpunktsbestimmung erfolgte mit dem Mettler FP 1 (Aufheizgeschwindigkeit $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$) in abgeschmolzenen Röhrchen. DTA- und TG-Messungen wurden mit den Geräten 404/406 und 419 der Fa. Netzsch durchgeführt bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Für DTA-Messungen wurden Platin- und Keramikprobentiegel, für TG-Messungen Keramikwägeteller verwendet.

Bei der C-Bestimmung der hochfluorierten Verbindungen wurde nach Campbell und Macdonald²²⁾ mit eisenarmem Sintermagnesit als Verbrennungskatalysator und Fluoridfänger gearbeitet. Die Bestimmung der Schwermetalle erfolgte komplexometrisch nach den von Fa. Merck²³⁾ empfohlenen Arbeitsvorschriften.

Die polymeren Metallorganyle mußten vorher mit rauchender Salpetersäure 3 d bei 150°C im Bombenrohr aufgeschlossen werden.

Zink-tetrafluorterephthalat (2): Zu einer warmen Lösung von 11,9 g (50,0 mmol) **1** in 350 ml Wasser wurden 4,5 g (55,3 mmol) ZnO gegeben, 0,5 h gerührt, das unumgesetzte ZnO abfiltriert und das Filtrat i. Wasserstrahlvak. bis zur Kristallisation eingengt. Das Kristallgut wurde i. Hochvak. bei Raumtemp. und schließlich bei 150°C getrocknet. Ausb. 15,0 g **2** (quantitat.).

IR (Kel F und KBr): 1583 sst; 1463 st; 1404 sst; 1258 m; 986 st; 770 m; 747 st; 501 cm^{-1} m. — DTA (Pt-Probentiegel): stark exothermes Ereignis bei $340\text{--}360^\circ\text{C}$.

$\text{Zn}[\text{C}_8\text{F}_4\text{O}_4]$ (301,5) Ber. C 31,87 Zn 21,69 Gef. C 32,21 Zn 21,55

Cadmium-tetrafluorterephthalat (3): In eine warme wäßrige Lösung von 47,6 g (200 mmol) **1** wurden 34,9 g (202 mmol) CdCO_3 portionsweise eingegeben, vom überschüssigen CdCO_3 abfiltriert und das Filtrat eingengt bis zur Kristallisation. Die Trocknung erfolgte wie bei **2**. Ausb. 69,7 g **3** (quantitat.).

IR (Kel F und KBr): 1573 sst; 1460 st; 1382 sst; 1251 m; 984 st; 772 m; 730 st; 490 cm^{-1} m. — DTA (Pt-Probentiegel): exothermes Ereignis bei 250°C ; sehr starkes exothermes Ereignis bei $330\text{--}340^\circ\text{C}$.

$\text{Cd}[\text{C}_8\text{F}_4\text{O}_4]$ (348,5) Ber. C 27,57 Cd 32,25 Gef. C 26,89 Cd 32,06

²²⁾ A. D. Campbell und A. M. Macdonald, Anal. Chim. Acta **26**, 275 (1962).

²³⁾ Fa. E. Merck, Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex (3. Auflage).

Quecksilber(II)-tetrafluorterephthalat (4): 26.7 g (83.8 mmol) $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ wurden in 1000 ml Wasser, dem 3 ml Eisessig zugesetzt waren, gelöst. In die erwärmte Lösung tropfte man langsam unter kräftigem Rühren eine warme Lösung von 20 g (84.0 mmol) **1** in 1000 ml Wasser. 1 h wurde weiter bei ca. 80°C gerührt, bevor man abkühlen und absitzen ließ. Das weiße Präzipitat wurde abfiltriert, dreimal mit 200 ml kaltem Wasser gewaschen und wie **2** getrocknet. Die Ausb. an trockenem, pulverigem **4** betrug 34.0 g (93%).

IR (Nujol und KBr): 1610 sst; 1596 sst; 1467 st; 1353 sst; 1234 m; 982 st; 761 schw; 751 m; 541 cm^{-1} schw. — DTA (Keramikprobenziegel): starke exotherme Ereignisse bei 280–290, 300–305 und 380°C.

$\text{Hg}[\text{C}_8\text{F}_4\text{O}_4]$ (436.7) Ber. C 22.01 Hg 45.94 Gef. C 21.58 Hg 45.92

Quecksilber(I)-tetrafluorterephthalat (5): Eine Lösung von 11.2 g (20.0 mmol) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 300 ml Wasser, welches mit 1 ml 68proz. HNO_3 angesäuert worden war, wurde langsam unter intensivem Rühren zu einer 50°C warmen Lösung von 4.8 g (20.2 mmol) **1** in 150 ml Wasser getropft. Dabei fiel **5** als weißer Niederschlag an, der abgesaugt und mit 100 ml schwach salpetersaurem Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen i. Hochvak. bei Raumtemp. und schließlich bei 150°C betrug die Ausb. 11.7 g (92%).

IR (Kel F und KBr): 1615 sst; 1466 st; 1330 sst; 1220 m; 1205 m; 984 st; 730 st; 480 cm^{-1} st.

$\text{Hg}_2[\text{C}_8\text{F}_4\text{O}_4]$ (637.3) Ber. C 15.08 Hg 62.95 Gef. C 15.60 Hg 61.29

Quecksilber(II)-jodid-tetrafluorterephthalat (6): 12.8 g (20.1 mmol) **5** und 5.1 g (20.1 mmol) Jod wurden in 220 ml trockenem CCl_4 suspendiert und 4 d bei Raumtemp. gerührt, trocken abfiltriert, mit 200 ml CCl_4 nachgewaschen und i. Hochvak. bei 60°C getrocknet. Ausb. 15 g (84%) weißes **6**.

IR (Kel F und KBr): 1563 sst; 1470 st; 1368 sst; 1244 m; 981 st; 748 st; 502 cm^{-1} schw. $\text{Hg}_2[\text{C}_8\text{F}_4\text{O}_4]\text{J}_2$ (891.1) Ber. C 10.78 Hg 45.02 J 28.48 Gef. C 11.11 Hg 43.78 J 27.68

Die *Pyrolysen* wurden i. Hochvak. in einer Quarzfalle mit Thermofühler (Eisen-Konstantan-Thermoelement) im Boden und wassergekühltem Sublimationsfinger durchgeführt. Die gasförmigen Pyrolyseprodukte wurden mit flüssigem N_2 auskondensiert, ihre Menge volumetrisch bestimmt und ihre Reinheit durch IR-Gasanalyse kontrolliert.

Poly(2,3,5,6-tetrafluor-p-phenylencadmium) (9): 6.5 g (18.7 mmol) **3** wurden innerhalb von 10 h in der Pyrolyseapparatur auf 270°C aufgeheizt. Oberhalb 180°C trat CO_2 -Abspaltung ein. Um vollständig zu pyrolysieren, wurde die Substanz noch 10 h bei 270°C belassen. Danach waren 96% der theoret. Menge an CO_2 abgespalten. Zurück blieben 4.9 g (101%) braunes, pulveriges **9**.

IR (KBr): 1575 m; 1410–1380 sst; 1163 m; 984 m; 936 schw; 893 st; 727 schw; 534 cm^{-1} schw.

$[\text{C}_6\text{CdF}_4]_n$ (260.5)_n Ber. C 27.67 Cd 43.15 Gef. C 27.13 Cd 43.41

Poly(2,3,5,6-tetrafluor-p-phenylenquecksilber(II)) (7)

Pyrolyse des Quecksilber(II)-tetrafluorterephthalates (4): 14.8 g (33.9 mmol) **4** wurden in 2 h auf 325°C erhitzt. Bei 210°C setzte die CO_2 -Abspaltung ein. Nach 18 h Pyrolyse bei 325°C waren 98% CO_2 abgespalten worden und zurück blieben 11.4 g (96%) des elfenbeinfarbigem Pulvers **7**.

IR (KBr): 1630 schw; 1436 sst; 1414 m; 1376 schw; 1200 m; 922 st; 752 schw; 574 schw; 458 schw; 415 schw; 372 cm^{-1} schw.

$[\text{C}_6\text{F}_4\text{Hg}]_n$ (348.6)_n Ber. C 20.67 Hg 57.53 Gef. C 19.29 Hg 57.58

Pyrolyse des Quecksilber(I)-tetrafluorterephthalates (5): 11.37 g (19.7 mmol) **5** wurden in die Pyrolyse eingesetzt. Oberhalb 220°C begann die Hg- und CO_2 -Abspaltung. Nach 18 h

Pyrolyse bei 325°C waren 97% CO₂ abgespalten worden und 3.38 g (94%) Hg an den gekühlten Finger sublimiert. In der Pyrolysefalle blieben 6.06 g (97%) elfenbeinfarbiges Produkt zurück, das analytisch und IR-spektroskopisch mit dem vorher beschriebenen Polymeren 7 übereinstimmte.

Pyrolyse des Quecksilber(II)-jodid-tetrafluorterephthalates (6): 8.72 g (9.8 mmol) **6** wurden der Thermolyse unterworfen. Bereits bei 100°C spaltete sich HgJ₂ ab und sublimierte an den gekühlten Finger. Ab 140°C beobachtete man eine CO₂-Abspaltung. Die Pyrolysetemperatur wurde im Laufe von 4 d auf 325°C gesteigert. Nach einem weiteren d bei 325°C waren 94% CO₂ abgespalten worden und 94% HgJ₂ hochsublimiert. 3.07 g (90%) eines analytisch und IR-spektroskopisch mit dem vorhergehend beschriebenen Polymeren 7 identischen Produktes fielen als Pyrolyserückstand an.

Poly(perfluor-p-phenylen) (8): In der Pyrolyseapparatur wurden 3.49 g (10.0 mmol) **7** 1 d lang i. Hochvak. bei 425°C pyrolysiert. Am wassergekühlten Sublimationsfinger kondensierten 1.8 g (90%) Hg neben wenig hochgestaubter Substanz. Zurück blieben 1.25 g (84%) an ockerfarbenem **8**.

IR (KBr): 1626 m; 1470 sst; 1244 schw; 1090 m; 1060 m; 980 st; 702 schw; 623 cm⁻¹ schw.

[C₆F₄]_n (148.1)_n Ber. C 48.68 Gef. C 48.40

Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung im Poly(2,3,5,6-tetrafluor-p-phenylenquecksilber) (7) bzw. Poly(2,3,5,6-tetrafluor-p-phenylencadmium) (9)

Wegen der geringen Reaktivität der Hg—C-Bindung wurde **7** im geschlossenen System (Pyrexbombenrohr) bei 150°C umgesetzt.

Spaltung mit wäßriger Bromwasserstoffsäure: 6.0 g (17.2 mmol) **7** und 10 ml 48proz. HBr wurden 50 h lang miteinander reagieren gelassen. Es bildeten sich zwei Phasen. Das mit flüssiger Luft gekühlte Bombenrohr wurde geöffnet und über einen KOH-Trockenturm mit einem KOH-gefüllten Kölbchen verbunden. Bei geschlossenem Hochvak. destillierte man die bei Raumtemp. flüchtigen Produkte aus dem Bombenrohr in das mit flüssiger Luft gekühlte Kölbchen. Durch mehrmalige Destillation über KOH im geschlossenen Hochvak. wurde das 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol (**11**) von HBr und Wasser befreit. Es resultierten 2.55 g (99%) gaschromatographisch reines **11**. Die Identifizierung erfolgte durch NMR- und IR-spektroskopischen Vergleich²⁴⁾.

Spaltung mit Jod: 2.4 g (6.9 mmol) **7** und 5.25 g (20.7 mmol) Jod wurden unter Feuchtheitsausschluß 37 h lang aufeinander einwirken gelassen. Nach Abkühlen und Öffnen des Bombenrohres wurde das überschüssige Jod mit SO₂-Lösung reduziert und HgJ₂ mit KJ-Lösung herausgelöst. Der Rückstand wurde in heißem Äthanol gelöst und nach Zusatz von Wasser auskristallisieren gelassen. 1.4 g (51%) ¹⁹F-NMR-spektroskopisch reines 1,2,4,5-Tetrafluor-3,6-dijodbenzol (**12**) konnten isoliert werden. Schmp. 105.4°C (Lit.¹⁵⁾: 109–111°C).

Spaltung mit Chlorsulfonsäure: 2.5 ml (38 mmol) Chlorsulfonsäure (*d* = 1.77) wurden im Bombenrohr 24 h lang auf 6.05 g (17.4 mmol) **7** bei 150°C einwirken gelassen. Überschüssige Chlorsulfonsäure wurde bis 50°C i. Hochvak. abdestilliert und der Rückstand hydrolysiert (exotherme Reaktion!) und filtriert. Das stark saure Filtrat (ca. 400 ml) wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, von Bariumsulfat und überschüss. Bariumcarbonat abfiltriert und das Filtrat durch einen Kationenaustauscher (Lewatit S 100) geschickt. Im Eluat noch vorhandene Quecksilberionen wurden mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Quecksilbersulfid abfiltriert und das Filtrat i. Wasserstrahlvak. bis zur Trockne eingengt. Die rohe Säure wurde 24 h bei Raumtemp. i. Hochvak. belassen, bevor fraktioniert sublimiert wurde.

Sublimat bei 75–80°C/Hochvak.: 1.0 g (23%) 2,3,5,6-Tetrafluorbenzolsulfonsäure-monohydrat (**13a'**): weiße, an der Luft zerfließende Kristalle. Schmp. 115.4°C.

Sublimat bei 80–130°C/Hochvak.: 0.5 g (Zwischenfraktion).

Sublimat bei 130–140°C/Hochvak.: 3.5 g (65%) 2,3,5,6-Tetrafluorbenzol-1,4-disulfonsäure (**13**): weiße, äußerst hygroskopische Kristalle. Schmp. 140°C (Zers.).

2,3,5,6-Tetrafluorbenzolsulfonsäure-monohydrat (13a')

IR (Nujol): 3600–2475 Bauch; 2475–2360 Bauch; 2360–1900 Bauch; 3070 schw; 1635 schw; 1612 schw; 1481 st; 1365 m; 1254 st; 1197 st, 1174 st; 1130 st; 1057 st; 925 st; 877 m; 853 schw; 720 m; 710 m; 680 schw; 646 m; 588 schw; 555 schw; 532 schw; 521 schw; 508 schw; 460 schw; 455 schw; 380 schw; 365 cm⁻¹ schw. — ¹H-NMR (D₂O): δ = –8.08 ppm (mc, C₆F₄H, rel. Intensität 1), –5.69 (s, H₃O⁺, rel. Intensität 3 [der experimentell ermittelte ¹H-Anteil im D₂O ist hier schon berücksichtigt worden]). — ¹⁹F-NMR (D₂O): δ = –28.9 ppm (m, F² und F⁶), –26.1 (m, F³ und F⁵). — MS (70 eV): m/e = 230 (100%, [M – H₂O]⁺), 166 (65%), 150 (26%), 149 (95%), 146 (36%), 118 (59%), 99 (127%), 65 (75%). C₆H₂F₄O₃S·H₂O (248.2) Ber. C 29.04 H 1.62 S 12.92

Gef. C 29.15 H 1.78 S 12.63

Neutralisationsäquivalent: Ber. 248.2 g/mol Gef. 244.6 g/mol

2,3,5,6-Tetrafluorbenzol-1,4-disulfonsäure (13)

IR (Kel F): 3600–2340 Bauch; 2300–1850 Bauch; 1600 Bauch; 1453 st; 1435 m; 1397 schw; (KBr): 1265 st; 1234 st; 1215 st; 1165 m; 1045 st; 955 st; 787 schw; 645 st; 635 st; 537 m; 518 m; 415 cm⁻¹ schw. — ¹⁹F-NMR (D₂O): δ = –28.3 ppm (s, C₆F₄). — MS (70 eV): Massenzahlen ≥ 310 treten immer neben dem Molekülion in höherer Intensität auf. Die Massenzahlen und ihre Intensitäten sind sehr stark abhängig von der Proben temperatur (≤ 80°C) und der Verweilzeit der Probe im Massenspektrometer. Sie lassen sich von Kondensationsprodukten (Anhydriden) der Säure ableiten.

C₆H₂F₄O₆S₂ (310.2) Ber. C 23.23 H 0.65 S 20.67

Gef. C 23.10 H 0.74 S 20.12

Neutralisationsäquivalent: Ber. 155.1 g/mol Gef. 156.7 g/mol

Spaltung mit Nitrylchlorid: Auf eine mit flüssiger Luft ausgefrorene Suspension aus 2.75 g (10.6 mmol) **9** in 100 ml trockenem CCl₃F wurden 30 g (36.8 mmol) Nitrylchlorid aufkondensiert. Unter Rühren wurde innerhalb von 7 h diese Suspension von –78°C auf –10°C aufgewärmt, weitere 10 h bei –10°C gerührt, bevor man sie auf Raumtemp. ansteigen ließ. Nach Abdestillation des CCl₃F und des überschüssigen Nitrylchlorids wurde der Rückstand dreimal mit 100 ml trockenem CCl₃F versetzt und vom unlöslichen Cadmiumchlorid abfiltriert. Aus den vereinigten Filtraten wurde das CCl₃F abdestilliert und der Rückstand fraktioniert sublimiert. Als Hauptfraktion bei 40–45°C i. Hochvak. sublimierten 1.35 g (53%) rotbraunes 1,2,4,5-Tetrafluor-3,6-dinitrobenzol (**14**). Schmp. 127.5°C (aus Benzol) (Lit.²⁴) 132–135°C).

IR (KBr): 1635 schw; 1550 st; 1540 st; 1490 m; 1456 schw; 1347 st; 1257 m; 1154 schw; 1010 st; 822 schw; 741 st; 664 schw; 455 schw; 360 cm⁻¹ m. — ¹⁹F-NMR (C₆H₆): δ = –23.1 ppm (s, C₆F₄). — MS (70 eV): m/e = 240 (100%, M⁺), 148 (85%), 136 (21%), 117 (85%), 98 (85%), 93 (24%), 79 (44%), 46 (123%), 31 (62%), 30 (661%).

C₆F₄N₂O₄ (240.1) Ber. C 30.02 N 11.67 Gef. C 30.13 N 11.55

²⁴ M. J. Bruce, J. Chem. Soc. A 1968, 1459.

Spaltung mit Pentafluorbenzoylchlorid: In eine Schmelze aus 6.9 g (29.9 mmol) Pentafluorbenzoylchlorid wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 2.60 g (10.0 mmol) **9** eingetragen und 44 h bei 160–165°C gerührt. Bei Raumtemp. wurden 2.85 g (12.4 mmol) überschüss. Pentafluorbenzoylchlorid i. Hochvak. abdestilliert. Den Rückstand extrahierte man mit 200 ml siedendem Benzol, so daß Cadmiumchlorid zurückblieb. Aus der benzolischen Lösung wurden 2.9 g graubraunes, kristallines Rohprodukt isoliert, welches durch zweifache fraktionierte Sublimation gereinigt wurde. Als Hauptfraktion bei 80 bis 110°C i. Hochvak. wurden 1.85 g (39%) weißes, kristallines *1,2,4,5-Tetrafluor-3,6-bis(2,3,4,5,6-pentafluorbenzoyl)-benzol* (**15**) erhalten. Schmp. 208.1°C.

IR (KBr): 1694 st; 1644 m; 1516 st; 1503 st; 1487 st; 1481 st; 1450 schw; 1403 m; 1325 st; 1296 st; 1260 schw; 1145 m; 1040 schw; 1030 schw; 987 st; 973 st; 858 schw; 798 schw; 760 m; 715 m; 666 schw; 655 schw; 645 schw; 553 schw; 444 cm⁻¹ schw. — ¹⁹F-NMR (C₆H₆, 70°C): δ = -25.4 ppm (s, C₆F₄), -24.5 (m, C₆F₅: *o*-F), -20.7 (m, C₆F₅: *p*-F), -6.4 (m, C₆F₅: *m*-F). — MS (70 eV): *m/e* = 538 (100%, M⁺), 371 (156%), 196 (49%), 195 (554%), 167 (122%), 148 (54%), 117 (103%).

C₂₀F₁₄O₂ (538.2) Ber. C 44.63 Gef. C 44.69 [448/73]