

Auf dem Weg zum Pentafluorocyclopentadienyl-Anion: 1,2,3,4,5-Pentafluorocyclopentadien

Gerhard Paprott, Dieter Lentz und Konrad Seppelt *

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstr. 34 – 36, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 3. Juni 1983

1,2,3,4,5-Pentafluorocyclopentadien (**8**) wurde in drei Stufen aus Hexachlorcyclopentadien (**2**) hergestellt. Es ist ein typisches Cyclopentadien. So dimerisiert es – reversibel – bereits bei -78°C .

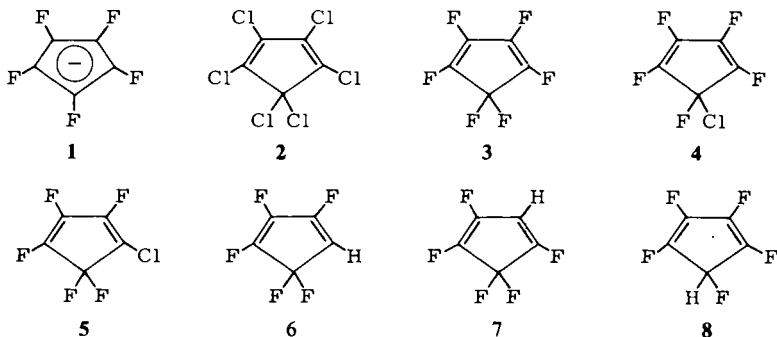
On the Way to Pentafluorocyclopentadienyl Anion: 1,2,3,4,5-Pentafluorocyclopentadiene

1,2,3,4,5-Pentafluorocyclopentadiene (**8**) was obtained in three steps from hexachlorocyclopentadiene (**2**). It is a typical cyclopentadiene. Thus, it dimerizes reversibly already at -78°C .

Es hat schon einige publizierte Versuche zur Herstellung des Pentafluorocyclopentadienyl-Anions, C_5F_5^- (**1**), gegeben, weil für das Anion eine interessante Komplexchemie erwartet wird. Keine dieser Arbeiten führte jedoch bislang zum Ziel. Der Arbeitsgruppe von *Haszeldine* und *Banks* gelang es, durch Fluorierung von Hexachlorcyclopentadien (**2**) mittels Cobaltrifluorid zahlreiche cyclische Chlor-fluoride herzustellen, aus denen dann mittels Metalleliminierung (Fe, Zn) Chlorfluorocyclopentene und -cyclopentadiene erhalten werden konnten¹⁾.

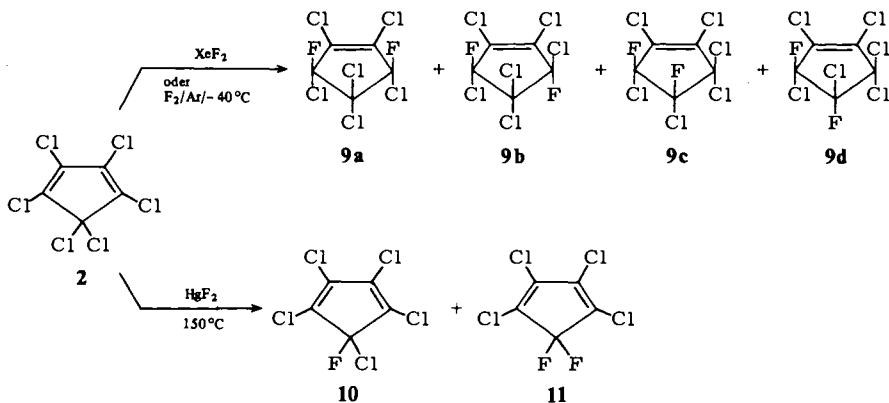
Als einige Beispiele von vielen seien die Verbindungen **3**–**5** angeführt. Jedoch bei keiner dieser Verbindungen gelang die Überführung in das Anion **1**, auch nicht mit Hilfe von Übergangsmetallkomplexen²⁾.

Hexafluorocyclopentadien (**3**), die bislang wohl interessanteste dieser Verbindungen, wurde auch auf anderem Wege von *Tatlow* et al.³⁾ hergestellt: Vorsichtige Fluorierung von Cyclopentadien ergab verschiedene Fluorocyclopentane, die unter bestimmten Bedingungen zu den Cyclopentadienen **3**, **6** und **7** eliminiert werden konnten.



Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Synthese des Cyclopentadiens **8**, welches als bestes Ausgangsmaterial für $C_5F_5^-$ gelten dürfte. Wir wählten als Startverbindung wie auch *Haszeldine* und *Banks* C_5Cl_6 (**2**). Wir versuchten, die Natur der durch Fluorierung entstehenden (Isomeren)Gemische genau aufzuklären. Die ^{19}F -Kernresonanzspektroskopie ist hier allen anderen Methoden überlegen.

Unsere Versuche ergaben, daß Hexachlorcyclopentadien (**2**) mit XeF_2 in hoher Ausbeute zu den vier isomeren Difluorhexachlorcyclopenten **9a–d** reagiert. Die Reaktion ist unschwer als 1,2- und 1,4-Fluoraddition zu deuten.

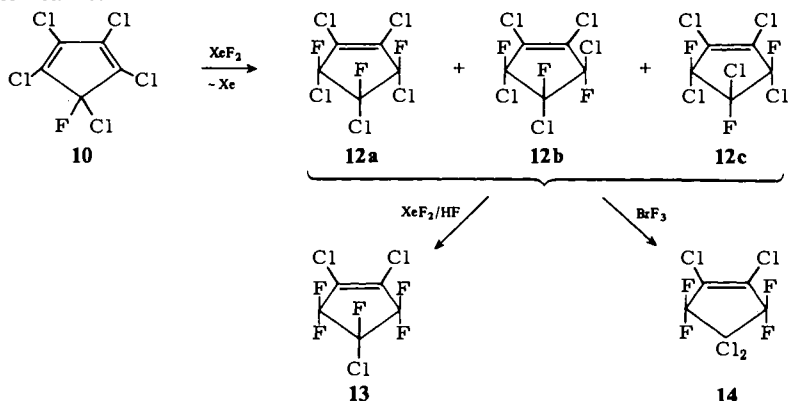


Auch mit verdünntem elementarem Fluor entstehen diese vier Cyclopentene, jedoch nur in Begleitung von weiteren, nicht vollständig identifizierten Produkten.

Diese Technik wurde auch an C_5Cl_5F (**10**) erprobt. Dieses Cyclopentadien entsteht neben wenig $C_5Cl_4F_2$ (**11**) in guten Ausbeuten aus **2**.

In reinem Zustand bei erhöhter Temperatur neigen beide Cyclopentadiene **10** und **11** zur Dimerisierung. Die kristallinen Dimeren können jedoch durch Vakuumpyrolyse wieder in die Monomeren zersetzt werden. **11** war bereits beschrieben worden⁴⁾.

Die Reaktion von **10** mit XeF_2 ergibt erwartungsgemäß die drei isomeren Cyclopentene **12a–c**.

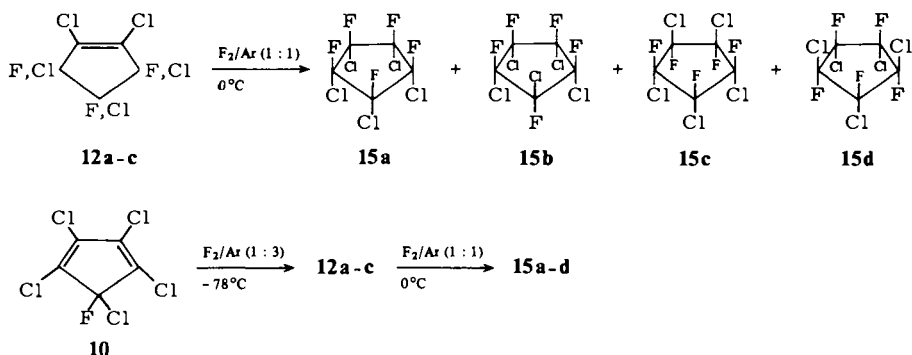


Die Isomeren **12a–c** können leicht anhand ihrer verschiedenen ^{19}F -Kernresonanzen unterschieden werden. Bei längerem Erhitzen auf ca. $100^\circ C$ erfolgt anscheinend Isome-

risierung zu weiteren Isomeren, die jedoch nicht näher untersucht wurden. Die Cyclopentene **12a–c** werden auch durch Cl/F-Austausch mittels Quecksilberfluorid aus den Cyclopenten **9a–d** erhalten.

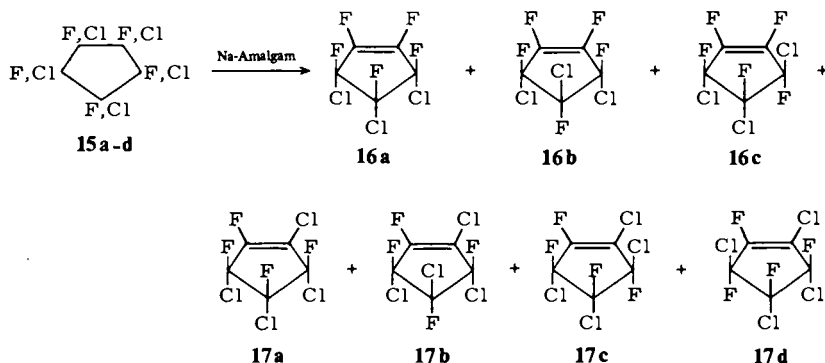
Die Doppelbindung in **12a–c** ist extrem reaktionsträge. Versuche zur Fluoraddition mittels BrF_3 oder XeF_2/HF ergab Fluorierung in Allylstellung zu **13** bzw. **14**, die wegen des Vorhandenseins von geminalen Fluoratomen nicht weiter untersucht wurden.

Erst mit halbverdünntem elementarem Fluor bei 0°C gelang die Fluorierung der Doppelbindung in **12a–c** unter Bildung von **15a–d**. Mittlerweile kann die Fluorierung mittels XeF_2 auch durch Direktfluorierung ersetzt werden, so daß man in einem Schritt von **10** zu **15a–d** gelangt. Diese isomeren Pentachlorpentafluorcyclopentane sind leicht durch die ^{19}F -Kernresonanz zu identifizieren. So zeichnet sich **15a** durch ein starkes Singulett aus, während die anderen Isomeren unterschiedliche AA'BB'C-Spektren ergeben, s. exp. Teil.



Im Verlauf dieser Synthese war es gelungen, jedes Kohlenstoffatom im Fünfring mit einem Fluoratom zu besetzen. Die nachfolgenden Schritte müssen der Einführung der Doppelbindungen durch Chlor-Eliminierung dienen. Dieses erwies sich gleichermaßen als schwierig.

Das Cyclopentan-Isomerengemisch **15a–d** ist chemisch so inert, wie Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (Frigene, Freone, Kaltone) gemeinhin sind. Die Chlor-Eliminierung wurde mit Zn/Essigsäure, Stahlwolle, Mg/THF, BuLi, Cr^{2+} -Lösung, $\text{P}(\text{OR})_3$,



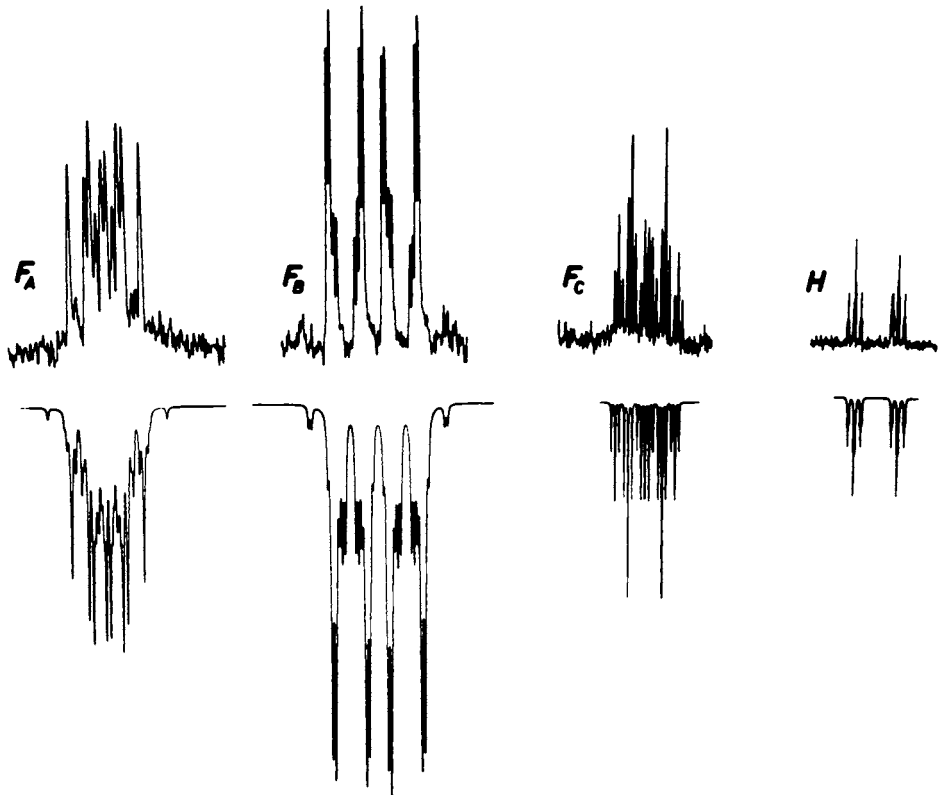


Abb. 1. ^{19}F - und ^1H -Kernresonanzspektren von 1,2,3,4,5-Pentafluorocyclopentadien (**8**), Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen siehe exp. Teil. Wie aus der Simulation ersichtlich (unter Hälfte), ist das Spektrum ein $\text{AA}'\text{BB}'\text{CX}$ -System

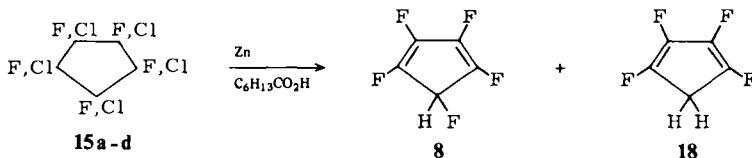
$\text{Zn}/\text{ZnBr}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Zn/Hg und Na versucht. Chlor-Eliminierung fand manchmal gar nicht statt, manchmal dagegen vollständige Zersetzung. Die Reduktion mittels Natriumamalgam ergab schließlich eine kleine Menge Cyclopentengemisch (**16a–c**, **17a–d**) (10%), das strukturell aufgeklärt werden konnte.

Das Auftreten der drei Trichlorpentafluorcyclopentene **16a–c** ist erwartet worden, wenn auch die geringe Ausbeute enttäuschte. Die Tetrachlortetrafluorocyclopentene **17a–d** sind die Folge einer unerwünschten Chlor-Fluor-Eliminierung. Die Zuordnung der ^{19}F -Kernresonanzen zu den sehr komplizierten Spektren der Isomergemische war nur mit Hilfe von ^{19}F - ^{19}F -Entkopplungsversuchen möglich.

Die Eliminierungsgeschwindigkeit ist für die verschiedenen Pentane **15** verschieden, insgesamt jedoch sehr langsam. Am schnellsten reagiert jedoch die symmetrische Verbindung **15a**, vermutlich wegen der *cis*-Stellung aller Chloratome.

Um eine weitere Eliminierung zu erzwingen, wurden **15a–d** mit Zinkstaub in Capronsäure oder Önanthensäure als Lösungsmittel umgesetzt. Wegen der hohen Siedetemperaturen dieser Säuren kann die Reaktion im Vakuum erfolgen, so daß leicht-

flüchtige Produkte sofort aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Hierbei kam es endlich zur vollständigen Reduktion unter Bildung von **8** und **18**.



Obwohl man sich diese nur in drei Schritten vorstellen kann, ist die Rohausbeute der Reaktion immerhin ca. 50%. 1,2,3,4,5-Pentafluorocyclopentadien (**8**) ist sehr leichtflüchtig und farblos und dimerisiert bereits bei -78°C langsam, insbesondere in reinem Zustand. Es wurde mit allen gängigen physikalisch-chemischen Methoden untersucht, siehe hierzu die Kernresonanzspektren, Abb. 1.

Das Dimere von **8** ist ein farbloser wachsartiger Feststoff, welcher sich erst bei 700°C , und dann nur zum Teil, in **8** zurückspaltet. Als Nebenprodukt der gaschromatographischen Aufarbeitung der Zinkreduktion wurde auch das Cyclopentadien **18** erhalten, welches ebenfalls leicht dimerisiert.

Weitere Untersuchungen über **8** sind im Gange.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, den Firmen *Hoechst Aktiengesellschaft*, Frankfurt; *Bayer Aktiengesellschaft*, Leverkusen; *Kali Chemie*, Hannover, für die kostenlose Überlassung von fluorierten Lösungsmitteln.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman Acculab 10. — ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren: Gerät EM 360 L der Fa. Varian. ^1H : 60 MHz, TMS als äußerer Standard, ^{19}F : 56.4 MHz, gegen CFCl_3 , meist als äußerer Standard. Die chemischen Verschiebungen der ^{19}F -Resonanzen sind entsprechend der IUPAC-Übereinkunft geordnet. Dadurch haben alle in der vorliegenden Arbeit angegebenen CF-Resonanzen negative Verschiebungen.

Übliche Vakuumapparaturen wurden zur Handhabung flüchtiger Substanzen verwendet. Hydrolyseempfindliche Verbindungen (HgF_2 , XeF_2) wurden in einem Handschuhkasten mit automatischer Argon-Gastrocknung der Fa. Braun GmbH, Oberschleißheim, gehandhabt. Präparative gaschromatographische Trennungen erfolgten mit dem Gerät Fractovap 2457 T der Fa. Erba Science. *Quecksilberdifluorid* und *Xenondifluorid* wurden nach bekannten Verfahren erhalten. Elementares Fluor wurde von der Fa. Kali-Chemie, Hannover, bezogen, in 3-l-Druckgefäße umgefüllt und ohne weitere Reinigung direkt verwendet. *Hexachlorcyclopentadien* (**2**) wurde von der Fa. Schuchardt bezogen. *Perfluorbutansulfonylfluorid* wurde uns dankenswerterweise von der Fa. Bayer überlassen.

1,2,3,4,5-Pentachlor-5-fluorcyclopentadien (**10**): 100 g (0.42 mol) Quecksilberdifluorid werden im Handschuhkasten fein zerrieben und in ein Pythagorasrohr gefüllt, das an einen mit 200 g (0.92 mol) **2** gefüllten 250-ml-Zweihalskolben und am anderen Ende über eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle an eine Hochvakuumapparatur angeschlossen wird. Das Reaktionsrohr wird mit einem Heizbad auf 300°C aufgeheizt. Nun wird i. Vak. **2** langsam über das heiße Quecksilberdifluorid geleitet. Wenn alles **2** übergegangen ist, wird das Reaktionsrohr abgekühlt und über den Zweihalskolben mit Argon belüftet. Das Reaktionsprodukt aus der Kühlfalle wird abgekühlt und schnell im Wasserstrahlvakuum bis zu einem Siedepunkt von 100°C destilliert. Der

Vorgang wird solange wiederholt, bis sich alles Quecksilberdifluorid umgesetzt hat. Das gesammelte Rohprodukt wird im Wasserstrahlvakuum über eine 100-cm-Drehbandkolonne destilliert. Ausb. 165 g (70%), blaßgelbe Flüssigkeit, Sdp. 80°C/19 mbar, $n_D^{20} = 1.5296 - 1.5298$. – IR (Film): 1610 (s), 1580 (schw), 1235 (m), 1195 (s), 1045 (m), 935 (m), 920 (m), 810 (schw), 735 (s), 650 (schw), 590 cm^{-1} (schw). – MS: $m/e = 254$ ($\text{C}_5\text{Cl}_5\text{F}^+$, 25%), 219 ($\text{C}_5\text{Cl}_4\text{F}^+$, 83), 200 (C_5Cl_4^+ , 23), 184 ($\text{C}_5\text{Cl}_3\text{F}^+$, 24), 165 (C_5Cl_3^+ , 23), 149 ($\text{C}_5\text{Cl}_2\text{F}^+$, 61), 125 ($\text{C}_5\text{Cl}_2\text{F}^+$, 34), 114 (C_5FCl^+ , 21), 101 (CCl_2F^+ , 100), 95 (C_5Cl^+ , 34), 78 (C_2FCl , 26). – ^{19}F -NMR: $\delta = -131.4$.

$\text{C}_5\text{Cl}_5\text{F}$ (256.5) Ber. C 23.42 Cl 69.15 F 7.41 Gef. C 23.36 Cl 68.54 F 7.8

1,2,3,4,4,5-Hexachlor-3,5-difluor-1-cyclopentene 9a, b und 1,2,3,3,4,5-Hexachlor-4,5-difluor-1-cyclopentene 9c, d

a) Zur Lösung von 0.50 g (1.8 mmol) **2** in 5 ml CFCl_3 (Frigen-11) werden 0.60 g (3.5 mmol) Xenondifluorid in 0.1-g-Portionen gegeben. Anfangs tritt heftige Gasentwicklung auf, die bei Zugabe der letzten 0.2 g völlig unterbleibt. Nach Abfiltrieren überschüssigen Xenondifluorids wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. abgepumpt. Es verbleiben 0.525 g einer farblosen Flüssigkeit. Ausb. 0.52 g (93%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 95°C/22 mbar.

b) Durch die Lösung von 100 g (0.36 mol) **2** in 3 l $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ (Frigen-114) wird unter äußerer Kühlung mit Trockeneis (das Edukt fällt dabei teilweise aus) stickstoffverdünntes Fluor geleitet (10:1). Überschüssiges Fluor wird direkt über einen Teflonschlauch in den Abzug geleitet. Nachdem sich das Edukt vollständig aufgelöst hat, wird langsam auf 0°C erwärmt und der Stickstoffstrom gedrosselt. Gegen Ende wird das Fluor unverdünnt eingeleitet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird im Wasserstrahlvak. über eine Drehbandkolonne destilliert. Man erhält bei 45–48°C/22 mbar eine kleine Menge Tetrachlortetrafluorocyclopentene, dann bei 71°C/22 mbar 25.7 g Pentachlortrifluorocyclopentene als Isomergemisch, das die drei Isomeren **12a–c** (s. w. u.) und noch mindestens drei weitere enthält. Bei 95°C/15 Torr destillieren 68.3 g Hexachlordinfluorocyclopentene **9a–d**. – IR (fl., KBr): 1770 (schw), 1680 (sschw), 1615 (s), 1318 (schw), 1225 (s), 1200 (s), 1151 (s), 1135 (m), 1102 (m), 1050 (s), 1040 (m), 1011 (s), 908 (s), 881 (m), 852 (s), 795 (s), 781 (m), 751 (s), 735 (s), 729 (s), 718 (s), 676 (m), 629 (schw), 608 (m), 538 (sschw), 502 (schw), 448 (sschw), 432 (sschw), 420 (sschw), 395 cm^{-1} (sschw). – MS: $m/e = 308$ ($\text{C}_5\text{Cl}_6\text{F}_2^+$, 16%), 273 ($\text{C}_5\text{Cl}_5\text{F}^+$, 100), 238 ($\text{C}_5\text{Cl}_4\text{F}_2^+$, 70), 203 ($\text{C}_5\text{Cl}_3\text{F}_2^+$, 57), und weitere kleinere Fragmente. – ^{19}F -NMR (CFCl_3 ext. Standard): **9a, b**: $\delta = -96.9$ (s), -97.5 (s). – **9c**: AB-Spektrum, $\delta_A = -95.0$, $\delta_B = -116.8$, $J_{AB} = 12.9$ Hz. – **9d**: AB-Spektrum, $\delta_A = -104.2$, $\delta_B = -116.8$, $J_{AB} = 12.0$ Hz.

$\text{C}_5\text{Cl}_6\text{F}_2$ (310.7) Ber. C 19.31 Cl 68.46 F 12.3 Gef. C 16.22 Cl 68.32 F 12.9

1,2,3,4,5-Pentachlor-3,4,5-trifluor-1-cyclopentene 12a–c: Zu 10 g (39 mmol) **10** werden langsam 6.6 g (39 mmol) Xenondifluorid gegeben. Xenon entweicht langsam. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt und das Rohprodukt über eine 100-cm-Drehbandkolonne destilliert. Ausb. 9.2 g (80%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 71.5°C/19 mbar, $n_D^{20} = 1.4743$. – MS: $m/e = 292$ ($\text{C}_5\text{F}_3\text{Cl}_5^+$, 2%), 257 ($\text{C}_5\text{F}_3\text{Cl}_4^+$, 8), 222 ($\text{C}_5\text{F}_3\text{Cl}_3^+$, 7), 168 ($\text{C}_5\text{Cl}_2\text{F}_2^+$, 4), 156 ($\text{C}_4\text{Cl}_2\text{F}_2^+$, 1), 149 ($\text{C}_5\text{Cl}_2\text{F}^+$, 6), 135 (C_5Cl_2^+ , 5), 109 (C_5ClF_2^+ , 15), 97 (C_2ClF^+ , 3), 85 (CClF_2^+ , 100). – ^{19}F -NMR: **12a**: A₂B-Spektrum, $\delta_A = -94.3$ (d), $\delta_B = -103.2$ (t), $J_{AB} = 15.0$ Hz. – **12b**: ABC-Spektrum, $\delta_A = -98.2$ (dd), $\delta_B = -110.8$ (dd), $\delta_C = -119.2$ (dd), $J_{AB} = -13.5$, $J_{BC} = 11.7$, $J_{AC} = 5.1$ Hz. – **12c**: A₂B-Spektrum, $\delta_A = -118.0$ (d), $\delta_B = -119.5$ (t), $J_{AB} = 12.2$ Hz.

$\text{C}_5\text{Cl}_5\text{F}_3$ (294.5) Ber. C 20.37 Cl 60.27 F 19.36 Gef. C 20.54 Cl 59.91 F 20.04

12a–c aus 9a–d: 11.4 g (48 mmol) HgF_2 werden im Handschuhkasten in einen 50-ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter gefüllt. Dann werden 10 ml **9a–d**-Gemisch eingetropft. Es wird 3 h auf 140°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird vom entstandenen Quecksilberchlorid abfiltriert. Drehbanddestillation ergibt 7.3 g $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{F}_3$ -Gemisch.

1,2,3,4,5-Pentachlor-1,2,3,4,5-pentafluorocyclopentane 15a-d

a) **Aus 12a-c**: Durch die Lösung von 10 g (34 mmol) **12a-c**-Gemisch in 100 ml Perfluorbutansulfonylfluorid werden unter Kühlung auf 0°C mit Eis/Wasser innerhalb von 6 h 2.2 l (100 mmol) Fluor (mit Argon halb verdünnt) geleitet. Man destilliert im Hochvak. bei Raumtemp. in eine Falle von -30°C. Ausb. 9.0 g (80%).

b) **Aus 10**: Durch die Lösung von 30 g (0.12 mol) **10** in 100 ml Perfluorbutansulfonylfluorid werden bei 0°C innerhalb von 8 h 10 l (0.45 mol) verdünntes Fluor (Fluor/Argon = 1:1) geleitet. Anschließend werden innerhalb von 5 h weitere 11 l (0.50 mol) Fluor unverdünnt durch die Lösung geleitet. Hochvakuumdestillation ergibt 29 g (75%) **15a-d** als wachsartigen weißen Feststoff, Sublimationspunkt 60–65°C/10⁻³ Torr, Schmp. 60–75°C. Nach Drehbanddestillation bei 117°C/20 mbar Ausb. 19 g (49%). – MS: *m/e* = 330 (C₅F₅Cl₅⁺, 1%); 311 (C₅F₄Cl₅⁺, 1); 276 (C₅F₄Cl₄, 2); 241 (C₅F₄Cl⁺, 2); 229 (C₄F₄Cl⁺, 5), 195 (C₃FCl₄⁺, 7); 179 (C₃F₂Cl₃⁺, 90); 163 (C₃F₃Cl₂⁺, 100); 132 (C₂F₂Cl₂⁺, 34); 125 (C₃FCl₂⁺, 7); 109 (C₃F₂Cl⁺, 15); 101 (CFCl₂⁺, 19); 85 (CF₂Cl⁺, 24), 69 (CF₃⁺, 21). – ¹⁹F-NMR: **15a**: δ = -121.3 (s). – **15b**: AA'BB'C-Spektrum, δ_C = -91.0, δ_B = -108.3, δ_A = -123.0. – **15c**: AA'BB'C-Spektrum, δ_A = -106.6, δ_B = -104.0, δ_C = -134.0. – **15d**: AA'BB'C-Spektrum, 3 Multipletts bei δ_A = -100.6, δ_B = -104.6, δ_C = -110.6.

C₅Cl₅F₅ (232.5) Ber. C 18.05 Cl 53.38 F 28.57 Gef. C 18.32 Cl 52.79 F 28.70

3,4,5-Trichlor-1,2,3,4,5-pentafluor-1-cyclopentene 16a-c und 1,3,4,5-Tetrachlor-2,3,4,5-tetrafluor-1-cyclopentene 17a-d: Im Argongegenstrom werden zu 650 g Quecksilber langsam in kleinen Portionen 20 g Natrium gegeben. Unter starkem Rühren werden durch einen Tropftrichter 100 ml absol. Ether zugegeben. In diese Suspension wird innerhalb 1 h langsam eine Lösung aus 20 g (0.86 mol) **15a-d**-Gemisch in 100 ml absol. Ether getropft. Anschließend wird noch 20 h unter Rückfluß erhitzt, dann filtriert und der Ether bei Normaldruck über eine 100-cm-Drehbandkolonne abdestilliert. Der Rest wird bei einem Druck von 100 mbar destilliert. Dabei erhält man zwei Fraktionen:

1. Fraktion: **16a-c**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 54°C/100 Torr, 1.3 g (8%), *n*_D = 1.4052.
2. Fraktion: **17a-d**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 80°C/100 Torr, 1.2 g (7%), *n*_D = 1.4154.

16a-c: MS: *m/e* = 260 (C₅F₅Cl₃⁺, 5%); 241 (C₅F₄Cl₃⁺, 100); 206 (C₅F₄Cl₂⁺, 8); 190 (C₅F₃Cl⁺, 7), 175 (C₄F₃Cl₂, 13), 171 (C₅F₂Cl⁺, 1); 155 (C₅F₃⁺, 1), 85 (CF₂Cl⁺, 20). – ¹⁹F-NMR: **16a**: AA'BB'C-Spektrum, δ_{B,C} = -120.0 (m), δ_A = -150 (m). – **16b**: AA'BB'C-Spektrum, δ_B = -96 (m), δ_C = -102 (m), δ_A = -147 (m). – **16c**: ABCDE-Spektrum, δ = -101 (m), -133 (m), -123 (m), -148 (m), -149 (m).

C₅Cl₃F₅ (261.5) Ber. C 22.94 Cl 40.74 F 36.32 Gef. C 23.24 Cl 40.34 F 32.2

17a-d: MS: *m/e* = 276 (C₅F₄Cl₄⁺, 2%), 241 (C₅F₄Cl₃⁺, 100); 206 (C₅F₄Cl₂⁺, 2), 171 (C₅F₃Cl⁺, 5), 136 (C₅F₄⁺, 2). – ¹⁹F-NMR: Multipletts bei δ = -78.8, -82.8, -83.3, -87.7, -88.2, -96.5, -97, -103.2, -105.7, -106.5, -109, -110.7, -112.3, -113.5, -114.5, -116.2. Eine Zuordnung zu den einzelnen Isomeren **17a-d** war nur teilweise möglich.

C₅Cl₄F₄ (278.0) Ber. C 21.61 Cl 51.04 F 27.35 Gef. C 21.45 Cl 50.62 F 22.10

1,2,4-Trichlor-3,3,4,5,5-pentafluor-1-cyclopenten (13)⁵⁾: In ein 30-ml-Kel-F-Reaktionsrohr mit Metallventil und magnetischer Innenrührung werden 29.4 g (0.10 mol) **12a-c**-Gemisch und 16.8 g (0.10 mol) XeF₂ gefüllt. Dann werden mit Hilfe einer Metallvakuumapparatur 5.0 g (0.25 mol) wasserfreier Fluorwasserstoff unter Flüssig-Stickstoff-Kühlung einkondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemp. setzt eine langsame Xenon-Entwicklung ein. Der Xenon-Druck wird durch gelegentliches Öffnen des Metallventils an der Metallvakuumapparatur entspannt. Das kristalline XeF₂ ist bei langsamem Rühren bei Raumtemp. nach etwa 60 h verschwunden. Die Aufar-

beitung erfolgt durch Waschen mit Wasser, Trocknen und Destillieren an einer Drehbandkolonne. Sdp. 22°C/20 mbar, farblose stabile Flüssigkeit, Ausb. 9.0 g (34%). – MS: Molekülpeaks bei $m/e = 260, 262, 264, 266$ mit der Isotopenverteilung für drei Chloratome sowie kleinere Fragmente. – ^{19}F -NMR: AA'BB'C-Spin-System mit $\delta_{\text{A}} = -99.6, \delta_{\text{B}} = -118.1, \delta_{\text{C}} = -130.5, J_{\text{AB}} = J_{\text{A'B'}} = 250.0, J_{\text{AC}} = J_{\text{A'C}} = 3.1, J_{\text{BC}} = J_{\text{B'C}} = 4.2$ Hz.

1,2,4,4-Tetrachlor-3,3,5,5-tetrafluor-1-cyclopenten (14): Die Lösung von 29.4 g **12a-c** in 50 ml $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ wird in einem 100-ml-Stahlautoklaven mit 6.9 g BrF_3 (Vorsicht!) versetzt. Nach Verschließen wird bei 35°C über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wird auf Eis gegossen, die organische Phase abgetrennt, getrocknet und an der Drehbandkolonne destilliert. Ausb. 7.0 g (25%) farblose, stabile Flüssigkeit, Sdp. 45°C/19 mbar. Im Sumpf verbleibt ein wachsartiger Feststoff komplizierter Zusammensetzung. – ^{19}F -NMR: $\delta = -101.5$ (s). – Die Verbindung ist bereits charakterisiert worden⁵⁾. Weitere physikalische Daten siehe dort.

1,2,3,4,5-Pentafluorocyclopentadien (8): Zur Suspension von 50 g (0.90 mol) Zink in 450 ml Önanthensäure wird innerhalb von 2 h unter Köhlen mit Eis/Wasser eine Lösung aus 25 g (0.075 mol) **15a-d**-Gemisch und 50 ml Önanthensäure getropft. Anschließend erhitzt man 2 h auf 80°C. Das Rohprodukt wird in einer -78°C-Falle aufgefangen und über ein Fallensystem (-60°C/-110°C/-196°C) im Hochvak. destilliert. Das sich in der -110°C-Falle befindende Produkt wird mit Hilfe der präp. Gaschromatographie (4-m-Säule, Ø 15 mm, Chromosorb PAW 80/100 mesh + 15% Squalan) aufgetrennt. Ausb. 1.5 g (13%) farblose Flüssigkeit, Schmp. -118°C, Sdp. ca. 30°C. – IR (gasf.): 2980 (schw), 1780 (s), 1440 (s), 1410 (m), 1390 (m), 1375 (m), 1195 (m), 1065 (s), 995 (s), 830 cm^{-1} (schw). – MS: $m/e = 156$ ($\text{C}_5\text{F}_5\text{H}^+$, 100%), 137 (C_5F_4^+ , 45), 106 (C_4F_3^+ , 80), 7.5 (C_3F_2^+ , 16), 44 (C_2F^+ , 6). – NMR: AA'BB'CX-System (siehe Abb. 1). ^1H -NMR: $\delta = 3.8$. – ^{19}F -NMR: $\delta_{\text{FA}} = -152.3, \delta_{\text{FB}} = -162.9, \delta_{\text{FC}} = -220.7, J_{\text{AA}'} = 7.60, J_{\text{AB}} = J_{\text{A'B'}} = 11.99, J_{\text{AB}'} = J_{\text{A'B}} = 0.17, J_{\text{BB}'} = 5.00, J_{\text{AC}} = J_{\text{A'C}} = 6.00, J_{\text{BC}} = J_{\text{B'C}} = 19.96, J_{\text{AH}} = J_{\text{A'H}} = 7.69, J_{\text{BH}} = J_{\text{B'H}} = 1.07, J_{\text{CH}} = 51.98$ Hz.

1,2,3,4-Tetrafluorocyclopentadien (18): Die oben beschriebene gaschromatographische Trennung ergibt auch 300 mg **18** mit etwas längerer Retentionszeit als **8**. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die etwas langsamer als **8** dimerisiert. – IR (gasf.): 1750 (s), 1428 (s), 1404 (s), 1384 (s), 1730 (s), 1185 (s), 938 (s), 741 cm^{-1} (m). – MS: $m/e = 138$ ($\text{C}_5\text{F}_4\text{H}_2^+$, 100%), 119 ($\text{C}_5\text{F}_3\text{H}_2^+$, 64), 99 ($\text{C}_3\text{F}_2\text{H}^+$, 17), 93 (C_3F_3^+ , 45), 88 ($\text{C}_4\text{F}_2\text{H}_2$, 92), und weitere Fragmente. – ^1H -NMR: $\delta = 2.4$ (m). – ^{19}F -NMR: $\delta = -159.7$ (m).

Dimerisierung von 8: Beim Stehenlassen bei -78°C innerhalb einiger Tage, bei Raumtemp. innerhalb weniger Stunden, ist die Dimerisierung von **8** vollständig. Das Dimere ist ein wachsartiger, leicht sublimierbarer Feststoff, der sich nur bei 700°C teilweise in **8** zurückverwandeln läßt. – MS: $m/e = 312$ ($\text{C}_{10}\text{F}_{10}\text{H}_2^+$, 15.8%), 175 ($\text{C}_5\text{F}_6\text{H}^+$, 17), 156 ($\text{C}_5\text{F}_5\text{H}^+$, 100), 106 ($\text{C}_4\text{F}_3\text{H}^+$, 83), und weitere Fragmente. – ^1H -NMR: $\delta = 4.2$ (m). – ^{19}F -NMR: $\delta = -130$ bis -165 (m, gesättigte CF-Gruppen), -170 bis -203 (m, ungesättigte CF-Gruppen), -210 bis -222 (m, CHF-Gruppen).

$\text{C}_{10}\text{H}_2\text{F}_{10}$ (312.1) Ber. C 38.46 H 0.64 F 60.90 Gef. C 38.75 H 0.61 F 60.40

- ¹⁾ R. E. Banks, R. N. Haszeldine und J. B. Walton, J. Chem. Soc. **1963**, 5581; R. E. Banks, A. C. Harrison und R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. C **1966**, 2102; R. E. Banks, M. Bridge, R. N. Haszeldine, D. W. Roberts und N. I. Tucher, ebenda **1970**, 2531; R. E. Banks and B. A. Dodd, J. Fluorine Chem. **14**, 263 (1969).
- ²⁾ R. Fields, M. Green, T. Harrison, R. N. Haszeldine, A. Jones und B. P. Lever, J. Chem. Soc. A **1970**, 49.
- ³⁾ J. Burdon, T. M. Hodgins, D. R. A. Perry, R. Stephens und J. C. Tatlow, J. Chem. Soc. **1965**, 808; A. Bergoni, J. Burdon und J. C. Tatlow, Tetrahedron **22**, 2551 (1966).
- ⁴⁾ E. T. McBee, D. K. Smith und H. E. Ungnade, J. Am. Chem. Soc. **77**, 387 (1955).
- ⁵⁾ A. L. Heune und W. Zimmerschmid, J. Am. Chem. Soc. **67**, 1235 (1945).

[198/83]