

Reaktionen des 1,2,3,4,5-Pentafluorocyclopentadiens

Gerhard Paprott, Sabine Lehmann und Konrad Seppelt*

Freie Universität Berlin, Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 19. Oktober 1987

Die Synthese von 1,2,3,4,5-Pentafluorocyclopentadien (**2**) aus 1,2,3,4,5-Pentachlor-1,2,3,4,5-pentafluorocyclopentan (**1**) wird genauer untersucht. Nebenprodukte sind 1,2,3,4-Tetrafluorocyclopentadien (**4**) und 5-Chlor-1,2,3,4-tetrafluorocyclopentadien (**5**). **2** lagert bei UV-Bestrahlung in 1,2,3,5,5-Pentafluorocyclopentadien (**6**) um. **2** dimerisiert irreversibel bis 700°C zu einer Mischung von Diels-Alder-Produkten. Das Wasserstoffatom in **2** kann leicht durch Brom ersetzt werden (**7**). **2** addiert Cl₂, Br₂, I₂ und Carbonylmetallhydride. Auch ausgehend von dem stabilsten Salz Tl⁺ C₅F₅⁻ (**8**) gelingt die Synthese eines η⁵-C₅F₅ Komplexes nicht. Eine modifizierte Synthese von Hexafluorocyclopentadien (**12**) aus Hexachlorocyclopentadien (**9**) wird beschrieben. Dieses bildet mit AsF₅ c-C₅F₇AsF₄ (**13**). Mit SbF₅ konnte das Kation c-C₅F₇⁺ (**14**) nicht nachgewiesen werden.

Die systematische Synthese des 1,2,3,4,5-Pentafluorocyclopentadiens (**2**) und das daraus herstellbare Anion c-C₅F₅⁻ (**8**) sind bereits beschrieben worden^{1,2}. Wir berichten hier über Nebenprodukte der zentralen Synthesereaktion sowie über Reaktionen von **2**. Das Cyclopentanderivat **1** kann in großen Mengen aus käuflichem Hexachlorcyclopentadien (**9**) hergestellt werden¹. Die Eliminierung der fünf Chloratome in **1** mittels Zink in Önanth- oder Capronsäure ist sicher eine komplexe Reaktion. Die gaschromatographische Trennung der flüchtigen Reaktionsprodukte liefert außer **2** noch **4** und **5**. Wir nehmen nebenstehende Abfolge der Dreistufenreaktion an.

Aus dem Nichtvorhandensein des bekannten 5-Chlor-1,2,3,4,5-pentafluorocyclopentadiens³ (**3**) im Reaktionsgemisch schließen wir, daß nach der einleitenden Eliminierung die Substitutionen ablaufen, die erst nach der zweiten Eliminierung die flüchtigen Endprodukte liefern.

Von den drei Cyclopentadienen **2**, **4** und **5** wurde chemisch insbesondere **2** näher untersucht.

Selbst bei -78°C dimerisiert **2** innerhalb einiger Tage vollständig, bei 25°C innerhalb weniger Stunden. Die Dimerisierung von **4** hingegen dauert unter den gleichen Bedingungen etwa doppelt so lange. Hexafluorocyclopentadien (**12**) bildet bei Dimerisierung nur die *endo*-Konfiguration⁴. Das Diels-Alder-Dimere von **2** kann in vier *endo*-Isomeren auftreten. Die komplizierten Kernresonanzdaten lassen sich in diesem Sinne interpretieren.

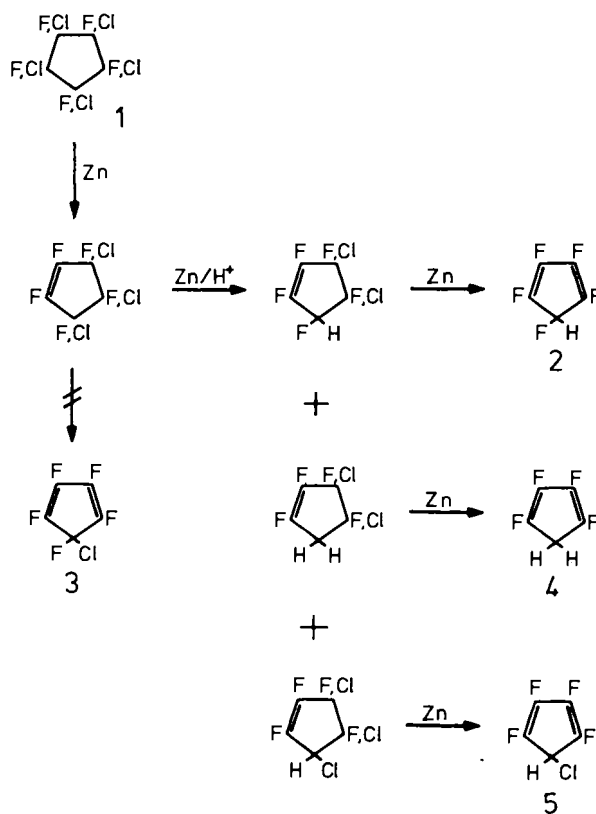
Die Diels-Alder-Reaktionen sind erst bei 700°C reversibel, allerdings unter großen Verlusten. Es werden nur 5% **2** bzw. 8% **4** zurückgewonnen.

Dies ist ein bekannter Fluor-Effekt: Fluorierung am Kohlenstoff begünstigt sp³-Konfigurationen gegenüber sp² oder gar sp. Andere,

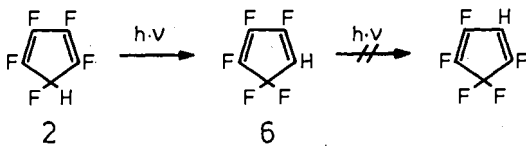
Reactions of 1,2,3,4,5-Pentafluorocyclopentadiene

The synthesis of 1,2,3,4,5-pentafluorocyclopentadiene (**2**) from 1,2,3,4,5-pentachloro-1,2,3,4,5-pentafluorocyclopentane (**1**) is closely investigated. Side-products are 1,2,3,4-tetrafluorocyclopentadiene (**4**) and 5-chloro-1,2,3,4-tetrafluorocyclopentadiene (**5**). Under UV irradiation, **2** isomerizes to give 1,2,3,5,5-pentafluorocyclopentadiene (**6**). **2** dimerizes forming a mixture of Diels-Alder products. This dimerisation is irreversible until 700°C. The hydrogen in **2** can be replaced by bromine forming **7**. **2** adds Cl₂, Br₂, I₂, and carbonylmetal hydrides. Also with the most stable salt Tl⁺ C₅F₅⁻ (**8**) the synthesis of a η⁵-C₅F₅ complex was unsuccessful. A modified synthesis of hexafluorocyclopentadiene (**12**) from hexachlorocyclopentadiene (**9**) is presented. **12** adds AsF₅ forming c-C₅F₇AsF₄ (**13**). With SbF₅ no cation c-C₅F₇⁺ (**14**) could be detected so far.

bekanntere Beispiele sind die spontane Polymerisation von Tetrafluorethen oder die erhöhte Stabilität des Hexafluordewarbenzols⁵. Eine naheliegende Erklärung ist die, daß wegen der Elektronegativität des Fluors die Bindungselektronendichte möglichst weit vom Kohlenstoff entfernt ist, der p-Charakter der Bindung also möglichst groß sein soll.

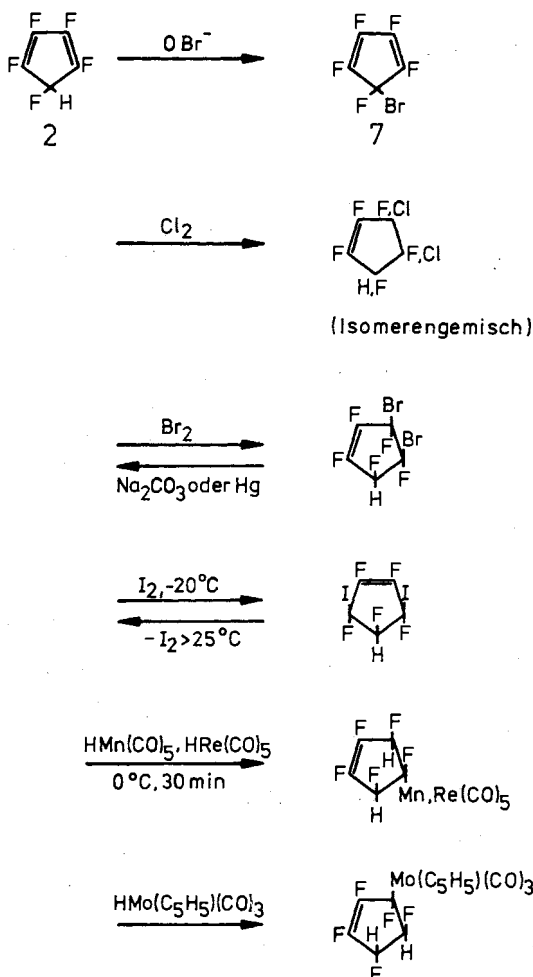


Die photolytische Umwandlung von **2** in **6** läßt sich ebenfalls mit gängigen Theorien erklären. Es ist bekannt, daß 5-Methyl-1,3-cyclopentadien bereits bei mildem Erwärmen in 1- und 2-Methyl-1,3-cyclopentadien umlagert⁶⁾.



Dies ist bekanntlich eine symmetrieerlaubte 1,5-sigmatrope Protonenumlagerung. Bei der Umlagerung von **2** in **6** handelt es sich jedoch um eine Fluorwanderung. Da das beteiligte Fluor-p-Orbital eine andere Symmetrie hat als das s-Orbital des Protons bei der 1,5-sigmatropen Umlagerung, ist thermische 1,5-sigmatrope Fluorverschiebung verboten. Unter Bestrahlung wird das Symmetrieverbot übergangen, und die intramolekulare Umlagerung (Reaktion 1. Ordnung) findet statt. Eine weitergehende Fluorwanderung wird aber nicht beobachtet.

2 läßt sich leicht in 5-Stellung mittels OBr^- zu **7** bromieren:



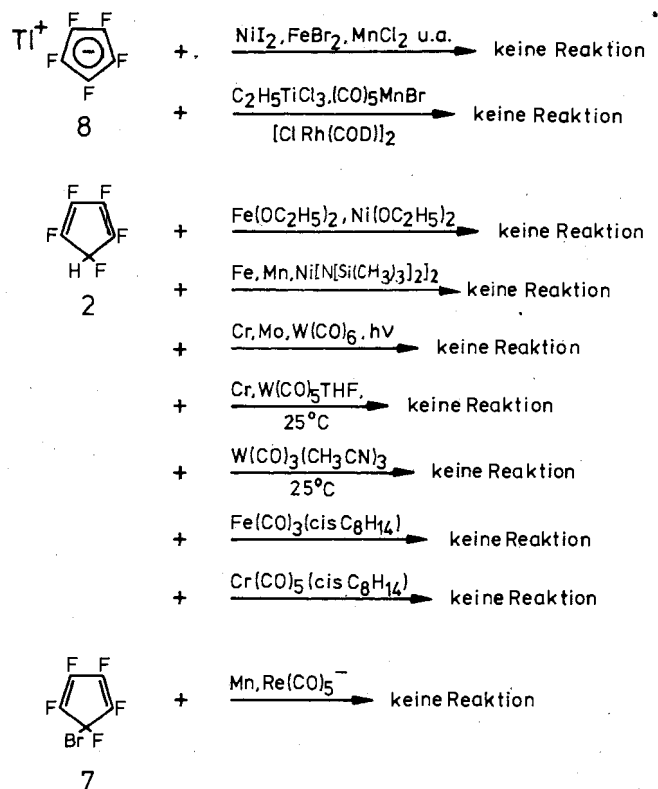
Br_2 und I_2 addieren unterschiedlich, jedoch sehr spezifisch (>95%), Cl_2 ergibt eine Vielzahl von Isomeren.

Die glatten 1,2-Additionen der Metallcarbonylhydride gehören zu den nicht erfolgreichen Versuchen, η^5 -Pentafluor-

cyclopentadienyl-Komplexe herzustellen. Solche Additionsreaktionen sind bereits von **12** berichtet worden⁷⁾. Im Gegensatz zu den Additionen an **12** verlaufen die hier beschriebenen Reaktionen mit **2** bis zur Nachweisgrenze der ^{19}F -Kernresonanz regioselektiv.

Die zahlreichen ergebnislosen Versuche zur Darstellung von η^5 -Pentafluorocyclopentadienyl-Komplexen sind nur summarisch aufgeführt. Weder gelangen Reaktionen mittels des bis -30°C stabilen Thalliumsalzes **8**, noch gelang die Einführung von **2** als Dienligand in einen Komplex, der in einem zweiten Schritt zu einem η^5 -Komplex umgestaltet werden konnte.

Mehrere Gründe können für dieses Scheitern benannt werden. Offensichtlich ist F^- -Eliminierung aus dem Anion **8** ein sehr begünstigter Vorgang, allzuleicht werden Metallfluoride gebildet.

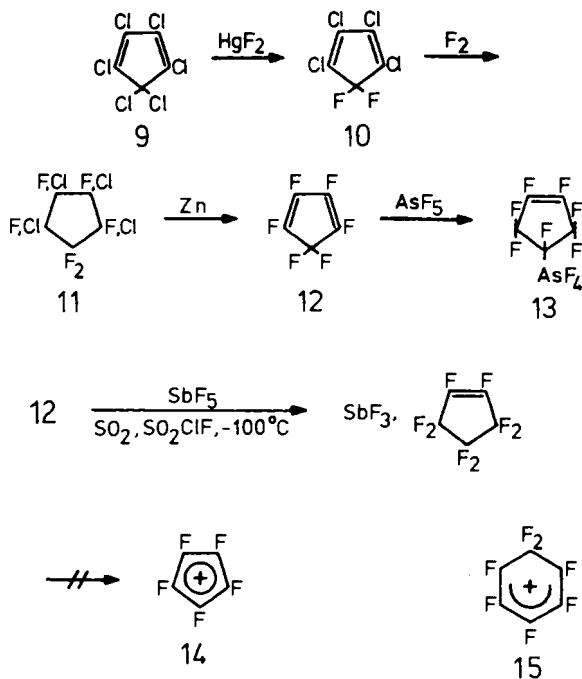


Ringfluorierte Sandwichkomplexe sind vielleicht auch instabil, weil die Inanspruchnahme antibindender Molekülorbitale durch die nichtbindenden Elektronenpaare der Fluoratome die Komplexbindung zum Metall schwächt.

Dieses müssen Hypothesen bleiben. Schließlich gelingt die Herstellung perchlorierter Sandwichverbindungen auch nicht mit dem Anion C_5Cl_5^- , sondern nur durch sukzessive Ringchlorierung, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{Cl}_5)_2$ und $\text{Ru}(\text{C}_5\text{Cl}_5)_2$ erweisen sich dann als recht stabil⁹⁾. Die einzige publizierte Ringfluorierung am Ferrocen mittels FCIO_3 hat $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{F})$ ergeben⁹⁾. Es war uns allerdings nicht möglich, dieses Ergebnis zu reproduzieren.

Auch die auffallende Instabilität des Anions **8** überraschte zunächst. Dieses Anion entsteht in verschiedener Weise aus **2**, jeweils durch Metallierung des Protons. Alle diese Salze haben den Zerfall in Metallfluorid (und polymere CF-Verbindungen) gemeinsam.

Es ergab sich die Frage, ob umgekehrt das Kation **14** erhalten werden könnte, das sicher zunächst nicht unter Fluorid-Eliminierung zu leiden hätte, da es ja erst auch durch eine solche hergestellt werden würde:



Gegen die Existenz spricht der zu erwartende antiaromatische Charakter des Kations, dafür jedoch, daß ein homologes $c\text{-C}_6\text{F}_7^+$ (**15**) nachgewiesen werden konnte¹⁰. $c\text{-C}_5\text{Cl}_5^+$ ist als Triplett-Radikalkation nachgewiesen worden¹¹, $c\text{-C}_5\text{F}_5$ als Neutralradikal³. Unsere Synthese von **12** ist zwar länger, jedoch übersichtlicher als der früher publizierte Weg¹². **12** konnte nur mit zwei starken F-Lewisäuren zur Reaktion gebracht werden: AsF_5 und SbF_5 .

AsF_5 wird glatt an die Doppelbindung addiert, es wirkt also nicht als Lewisäure. Mittels SbF_5 gelingt die Fluorid-Eliminierung vielleicht anfänglich, aber schon oberhalb -100°C erfolgen Fluorierungsreaktionen. Für das Kation konnten weder NMR- noch ESR-spektroskopische Hinweise gefunden werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, Dr. *Lehmkuhl*, MPI für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr, und Dr. *Horwarth*, FU Berlin, für die Überlassung metallorganischer Reagenzien und den Firmen *Bayer*, *Leverkusen*, und *Kali-Chemie*, Hannover, für die Überlassung von fluorierten Lösungsmitteln.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 883. — ^{19}F - und ^1H -NMR Spektren: FX 90 Q der Fa. Jeol, CFCl_3 bzw. TMS als Standard. — Massenspektren: EI, 80 eV.

Übliche Vakuumapparaturen wurden zur Handhabung flüchtiger Substanzen verwendet. Hydrolyseempfindliche Verbindungen (HgF_2 , SbF_5) 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 wurde nach bekanntem Verfahren erhalten. Elementares Fluor wurde von der Fa. Kali-Chemie, Hannover, bezogen, in 3-l-Druckgefäße umgefüllt und ohne weitere Reinigung direkt verwendet. Hexachlorcyclopentadien (**9**) wurde von der Fa. Schuchardt bezogen. Perfluorbutansulfonylfluorid wurde uns dankenswerterweise von der Fa. Bayer überlassen. 1,2,3,4,5-Pentachlor-1,2,3,4,5-pentafluorocyclopentan (**1**)¹, $\text{HMn}(\text{CO})_5$ ¹³, $\text{HRe}(\text{CO})_5$ ¹⁴, $\text{HMo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ ¹⁵ wurden nach entsprechenden Literaturangaben hergestellt.

1,2,3,4,5-Pentafluorocyclopentadien (**2**), 1,2,3,4-Tetrafluorocyclopentadien (**4**) und 5-Chlor-1,2,3,4-tetrafluorocyclopentadien (**5**): Der Versuchsaufbau besteht aus einem 1-l-Zweihalskolben, Tropftrichter mit Druckausgleich, magnetischer Innenrührung, Heizung und drei hintereinander geschalteten Kühlfallen im Wasserstrahlvakuum. Zu einer Suspension von 50 g (0.9 mol) Zink in 450 ml Önanthensäure wird innerhalb von 2 h unter Eis/Wasser-Kühlung eine Lösung aus 25 g (0.075 mol) 1,2,3,4,5-Pentachlor-1,2,3,4,5-pentafluorocyclopentan (Isomerenmisch **1**) und 50 ml Önanthensäure getropft. Anschließend erhitzt man 2 h auf 80°C . Das Rohprodukt wird in einer -196°C -Falle aufgefangen und über ein Fallensystem ($-60^\circ\text{C}/-110^\circ\text{C}/-196^\circ\text{C}$) i. Hochvak. destilliert. Das sich in der -110°C -Falle befindende Produkt wird durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt (4-m-Säule, Durchmesser 10 mm, Chromosorb PAW 80/100 mesh + 15% Squalan, Trägergas Helium 2 ml/s, Temperaturprogramm: 10 min 60°C –65 min 110°C); Retentionszeit: **2**: 8.9, **4**: 10.1, **5**: 12 min.

2: Farblose Flüssigkeit, Ausb. 1.5 g (15%), Sdp. ca. 30°C , Schmp. -118°C . — IR (gasf.): 2980 cm^{-1} (schw), 1780 (s), 1440 (s), 1410 (m), 1390 (m), 1375 (m), 1195 (m), 1065 (s), 995 (s), 830 (schw). — MS: m/z (%) = 156 ($\text{C}_5\text{F}_5\text{H}^+$, 100), 137 (C_5F_4^+ , 45), 106 (C_4F_3^+ , 80), 75 (C_3F_2^+ , 16), 44 (C_2F^+ , 6). — NMR: AA'BB'CX-System. ^1H -NMR: $\delta_x = 3.8$; ^{19}F -NMR: $\delta_A = -152.3$, $\delta_B = -162.9$, $\delta_C = -220.7$; $J_{AA'} = 7.6$, $J_{AB} = J_{A'B'} = 11.99$, $J_{AB'} = J_{A'B} = 0.17$, $J_{BB'} = 5.0$, $J_{AC} = J_{A'C} = 6.0$, $J_{BC} = J_{B'C} = 19.96$, $J_{AX} = J_{A'X} = 7.69$, $J_{BX} = J_{B'X} = 1.07$, $J_{CX} = 51.98$ Hz; siehe auch Abb. 1 in Lit.¹¹.

C_5HF_5 Ber. 156.0549 Gef. 156.0546 (MS)

4: Farblose Flüssigkeit, Schmp. -108°C , Ausb. 300 mg (3%). — IR (gasf.): 1750 cm^{-1} (s), 1428 (s), 1404 (s), 1384 (s), 1330 (s), 1185 (s), 938 (s), 741 (schw). — MS: m/z (%) = 138 ($\text{C}_5\text{F}_4\text{H}_2^+$, 100), 119 ($\text{C}_5\text{F}_3\text{H}_2^+$, 64), 99 ($\text{C}_5\text{F}_2\text{H}^+$, 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).

$\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_4$ Ber. 138.0644 Gef. 138.0648 (MS)

5: Farblose Flüssigkeit, Schmp. -86°C , Ausb. 100 mg (1%). — IR (gasf.): 2960 cm^{-1} (schw), 1740 (s), 1420 (s), 1365 (s), 1260 (schw), 1150 (s), 1110 (s), 1050 (schw), 935 (s), 720 (m). — MS: m/z (%) = 172 ($\text{C}_5\text{F}_4\text{HCl}^+$, 100), 153 ($\text{C}_5\text{F}_3\text{HCl}^+$, 51), 137 ($\text{C}_5\text{F}_4\text{H}^+$, 44), 118 ($\text{C}_5\text{F}_3\text{H}^+$, 25), 98 (C_5F_2^+ , 12), 93 (C_3F_3^+ , 30), 87 ($\text{C}_4\text{F}_2\text{H}^+$, 41) und weitere Fragmente (bezogen auf ^{35}Cl). — ^1H -NMR: $\delta = 3.1$ (m). — ^{19}F -NMR: $\delta = -159.9$ (m).

$\text{C}_5\text{H}^{35}\text{ClF}_4$ Ber. 172.0565 Gef. 172.0561 (MS)

Dimerisierung von 2: Beim Stehenlassen bei -78°C innerhalb einiger Tage, bei Raumtemp. innerhalb weniger Stunden, ist die Dimerisation von **2** vollständig. Das Dimere ist ein wachsartiger Feststoff, der leicht bei $25^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar sublimiert werden kann. — MS: m/z (%) = 312 ($\text{C}_{10}\text{F}_{10}\text{H}_2^+$, 16), 175 ($\text{C}_5\text{F}_6\text{H}^+$, 17), 156 ($\text{C}_5\text{F}_5\text{H}^+$, 100), 106 ($\text{C}_4\text{F}_5\text{H}^+$, 83) und weitere Fragmente. — ^1H -NMR: $\delta = 4.2$ (m). — ^{19}F -NMR: Multipletts bei $\delta = -130$ bis -165 (gesät-

tigte CF-Gruppen), bei -170 bis -203 (ungesättigte CF-Gruppen), bei -210 bis -220 (CFH-Gruppen). Eine exakte Zuordnung ist wegen der Komplexität des Spektrums nicht möglich.

$C_{10}H_2F_{10}$ (312.1) Ber. C 38.46 H 0.64 F 60.90
Gef. C 38.75 H 0.61 F 60.60

Retro-Diels-Alder-Reaktion des Dimeren $C_{10}H_2F_{10}$: 150 mg (0.48 mmol) des Dimeren werden langsam aus einem Vorratsgefäß durch ein 700°C heißes Pythagorasrohr geleitet. Die entstandenen Produkte werden in einer -196°C -Falle ausgefroren. Neben einer Vielzahl von Zersetzungsprodukten zeigt das ^{19}F -NMR-Spektrum ca. 5% **2**. Die Zersetzungsprodukte wurden nicht weiter identifiziert.

Dimerisierung von 4: Beim Stehenlassen bei -78°C innerhalb einer Woche, bei Raumtemp. innerhalb von 2 d dimerisiert **4** vollständig. Das Dimere ist ein wachsartiger Feststoff, der sich bei Raumtemp. bei 10^{-2} mbar sublimieren läßt. — MS: m/z (%) = 276 ($C_{10}F_8H_4$, 11), 256 ($C_{10}F_7H_3^+$, 5), 236 ($C_{10}F_6H_2^+$, 7), 216 ($C_{10}F_5H^+$, 6), 138 ($C_5F_4H_2^+$, 100), 88 ($C_4F_2H_2^+$, 40) und weitere Fragmente. — ^1H -NMR: $\delta = 4.5$ (m). — ^{19}F -NMR: Multipletts bei $\delta = -125$ bis -160 (gesättigte CF-Gruppen), bei -165 bis -205 (ungesättigte CF-Gruppen), bei -210 bis -225 (CFH-Gruppen).

$C_{10}H_4F_8$ (276.1) Ber. C 43.49 H 1.47 F 55.04
Gef. C 43.65 H 1.51 F 55.41

Retro-Diels-Alder-Reaktion des Dimeren $C_{10}H_4F_8$: 100 mg (0.36 mmol) des Dimeren werden aus einem 10-ml-Schlenkrohr durch ein 600°C heißes Pythagorasrohr geleitet. Die Reaktionsprodukte werden in einer -196°C -Falle ausgefroren. Man erhält neben nicht näher untersuchten Zersetzungsprodukten 8% **4**. Die Trennung erfolgte durch präparative GC. Daten wie oben beschrieben.

1,5-Sigmatrope Umlagerung von 2 zu 6: 150 mg (0.96 mmol) **2** werden in 2 ml Diethylether gelöst und in einem 5-mm-Quarz-NMR-Rohr bei -78°C mit einer Hochdruckquecksilberdampflampe ($\lambda = 254$ nm) bestrahlt. Die Reaktion ist nach 2 d beendet. Die Aufarbeitung erfolgt durch präparative GC, wie oben beschrieben. Man erhält **1,2,3,5,5-Pentafluorocyclopentadien (6)** in 92proz. Ausb., Retentionszeit: 9.3 min. Alle physikalischen Daten (NMR, IR, MS) stimmen mit den Literaturwerten überein¹⁶.

5-Brom-1,2,3,4,5-pentafluorocyclopentadien (7)

a) Zu einer Lösung von 100 mg (0.64 mmol) **2** in 10 ml *n*-Pentan werden 0.50 g (2.8 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 10 mg Benzoylperoxid gegeben. Das Gemisch wird bei -78°C mit einer Hochdruckquecksilberdampflampe bestrahlt. Nach 4 d sind die ^{19}F -NMR-Linien von **2** verschwunden. Aus dem Reaktionsgemisch werden alle flüchtigen Bestandteile abgepumpt und in einer -196°C -Falle ausgefroren. Das erhaltene Rohprodukt wird gaschromatographisch gereinigt (Säule: 4 m Squalan, Durchmesser 10 mm, 80°C isotherm, Retentionszeit 10.2 min). Man erhält 15 mg (15%) einer farblosen Flüssigkeit.

b) Zu einer Lösung von 800 mg (14.2 mmol) KOH in 100 ml Wasser werden bei -5°C 600 mg (3.14 mmol) Brom getropft. Zu der gebildeten KOBr-Lösung wird eine Lösung von 390 mg (2.5 mmol) **2** in 5 ml Ether gegeben. Die Mischung wird stark gerührt. Dabei steigt die Temperatur von -5°C auf 0°C an. Nach 1 h ist die Reaktion beendet. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige mehrmals mit 1 proz. Salzsäure neutral gewaschen und anschließend über Molekularsieb (4 \AA) getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch eine Destillation über ein Fallensystem i. Hochvak. ($25^\circ\text{C}/0^\circ\text{C}/-196^\circ\text{C}$). Das Produkt befindet sich in der 0°C -Falle. Ausb. 530 mg (90%) einer farblosen Flüssigkeit, Schmp. -64°C . — IR (Gas): 1758 cm^{-1} (m), 1409 (s), 1371 (schw), 1309 (schw), 1144

(m), 1013 (s), 979 (m), 830 (s), 507 (m), 492 (m), 482 (schw). — MS: m/z (%) = 234 ($C_5F_5Br^+$, 45), 215 ($C_5F_4Br^+$, 8), 155 ($C_5F_3^+$, 100), 136 ($C_5F_4^+$, 17), 124 ($C_4F_4^+$, 27), 105 ($C_4F_3^+$, 80), 93 ($C_3F_3^+$, 55) und weitere Fragmente (jeweils bezogen auf ^{79}Br). — ^{19}F -NMR: ABB'CC'-System, $\delta_A = -147.9$, $\delta_B = -158.9$, $\delta_C = -169.9$; $J_{AB} = J_{AB'} = 21.5$, $J_{AC} = J_{AC'} = 2.1$, $J_{BB'} = 16.1$, $J_{BC} = J_{BC'} = 14.3$, $J_{B'C} = J_{B'C'} < 1$, $J_{CC'} = 12.6$ Hz.

$C_5^{79}\text{BrF}_5$ Ber. 233.9651 Gef. 233.9655 (MS)

Addition von Chlor an 2: Zu einer Lösung von 150 mg (0.96 mmol) **2** in 5 ml CCl_4 werden bei -20°C innerhalb von 15 min 10 ml einer Lösung von 70 mg Chlor (1.0 mmol) in 10 ml CCl_4 getropft. Die Mischung wird noch 2 h bei -20°C gerührt und anschließend durch Hochvakuumdestillation über ein Fallensystem ($25^\circ\text{C}/-20^\circ\text{C}/-196^\circ\text{C}$) gereinigt. Man erhält 200 mg eines Isomerenmischs von $C_5F_5HCl_2$. Ausb. 90% in der -25°C -Falle. — ^{19}F -NMR: Äußerst kompliziertes Spektrum, bei dem sich Teile der Spektren der Isomeren überlagern. Eine genaue Zuordnung ist daher nicht möglich: Multipletts bei $\delta = -110$ bis -135 ($-\text{CClF}-$), bei -144 bis -160 ($-\text{CF}=\text{CF}-$), bei -170 bis -184 ($-\text{CHF}-$). — MS: m/z (%) = 226 ($C_5F_5HCl_2^+$, 10), 191 ($C_5F_5HCl^+$, 15), 156 ($C_5F_5H^+$, 100) und weitere Fragmente (bezogen auf ^{35}Cl).

Addition von Brom an 2: Zu einer Lösung von 150 mg (0.96 mmol) **2** in 3 ml CCl_4 werden bei -20°C innerhalb von 10 min 5 ml einer Lösung von 160 mg (1.0 mmol) Brom in 5 ml CCl_4 getropft. Das Reaktionsgemisch entfärbt sich fast vollständig. Anschließend wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reinigung erfolgt durch Destillation über ein Fallensystem i. Hochvak. ($25^\circ\text{C}/-20^\circ\text{C}/-196^\circ\text{C}$). Das Produkt befindet sich in der -20°C -Falle. Man erhält 270 mg (90%) einer leicht gelben Flüssigkeit, Schmp. -84°C . — IR (Film): 2900 cm^{-1} (m), 1720 (s), 1375 (s), 1320 (s), 1258 (m), 1175 (s), 1061 (s), 1023 (m), 980 (m), 900 (m), 882 (m), 744 (schw). — MS: m/z (%) = 235 ($C_5F_5HBr^+$, 100), 156 ($C_5F_5H^+$, 71), 137 ($C_5F_4^+$, 30), 106 ($C_4F_4^+$, 24), 93 ($C_3F_3^+$, 45) und weitere Fragmente (jeweils bezogen auf ^{79}Br). — ^{19}F -NMR: ABCDEX-System, $\delta_A = -89.7$, $\delta_B = -106.9$, $\delta_{CD} = -144.1$, 146.3 , $\delta_E = -174.8$; $J_{AB} = 11.2$, $J_{BC} = 22.3$, $J_{CX} = 49.3$ Hz.

$C_5H^{79}\text{Br}^{81}\text{BrF}_5$ Ber. 315.8729 Gef. 315.8733 (MS)

Bromeliminierung aus $C_5HBr_2F_5$ zu 2

a) 160 mg (0.5 mmol) $C_5HBr_2F_5$ werden in 5 ml Diethylether gelöst und 3 h mit 5.0 g Natriumcarbonat gerührt. Das Natriumcarbonat wird abfiltriert und die Lösung mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie aufgearbeitet. Man erhält 40 mg (50%) **2**. Die Identifizierung erfolgt durch IR- und ^{19}F -NMR-Spektroskopie.

b) 160 mg (0.5 mmol) $C_5HBr_2F_5$ werden in 5 ml Diethylether gelöst und in einer 10-mm-Ampulle mit 150 mg Quecksilber bei -78°C 2 h geschüttelt. nach gaschromatographischer Trennung erhält man 70 mg (80%) **2**.

Addition von Iod an 2: Zu einer Lösung von 150 mg (0.96 mmol) **2** in 3 ml CCl_4 werden bei -20°C innerhalb von 10 min 5 ml einer Lösung von 254 mg (1.0 mmol) Iod in 5 ml CCl_4 getropft. Nach 2 h ist die Reaktion beendet (vollständige Entfärbung der Lösung). Die Reinigung erfolgt durch Hochvakuumdestillation über ein Fallensystem ($25^\circ\text{C}/-20^\circ\text{C}/-196^\circ\text{C}$). Man erhält 320 mg einer gelblichen Flüssigkeit, Ausb. 80%. Schmp. -50°C . — IR (fl.): 2900 cm^{-1} (schw), 1762 (schw), 1739 (s), 1705 (m), 1371 (s), 1342 (m), 1317 (m), 1160 (schw), 1064 (s), 1020 (s), 978 (m), 875 (s), 780 (m), 750 (schw), 631 (m), 579 (m). — MS: m/z (%) = 410 ($C_5F_5HI_2^+$, 8), 283 ($C_5F_5HI^+$, 100), 254 (I_2 , 70), 156 ($C_5F_5H^+$, 30), 137 ($C_5F_4^+$, 12) und weitere Fragmente. — NMR: AA'BB'CX-System. ^{19}F -NMR: $\delta_A = -100.6$, $\delta_B = -145.9$, $\delta_C = -159.4$;

$J_{BC} = J_{B'C} = 21.4$, $J_{AB} = J_{A'B} = 10.3$ Hz; $^1\text{H-NMR}$: $\delta_x = 4.6$; $J_{FX} = 48.7$ Hz.

$\text{C}_5\text{HF}_5\text{I}_2$ Ber. 409.8637 Gef. 409.8633 (MS)

Eliminierung von Iod aus $\text{C}_5\text{HF}_5\text{I}_2$ zu 2: Eine Lösung von 200 mg (0.48 mmol) $\text{C}_5\text{HF}_5\text{I}_2$ in 3 ml CH_2Cl_2 wird 5 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird der Lösung Quecksilber zugesetzt. Nach Abfiltrieren des Quecksilberiodids wird das Filtrat durch präparative GC aufgearbeitet. Man erhält 50 mg (67%) 2.

Addition von $\text{HMn}(\text{CO})_5$ an 2: Zu einer Lösung von 156 mg (1.0 mmol) 2 in 3 ml Diethylether wird bei 0°C innerhalb von 30 min eine Lösung von 200 mg (1.0 mmol) $\text{HMn}(\text{CO})_5$ in 3 ml Diethylether getropft. Es wird anschließend 1 h bei 0°C gerührt, bis die Reaktion beendet ist (Kontrolle durch $^{19}\text{F-NMR}$). Die Reinigung erfolgt durch Destillation über ein Fallensystem ($25^\circ\text{C}/-40^\circ\text{C}/-196^\circ\text{C}$). Nach Sublimation bei $30^\circ\text{C}/10^{-1}$ mbar erhält man 320 mg (90%) eines farblosen Feststoffs, Schmp. 38°C . — IR (KBr): 2975 cm^{-1} (schw), 2073 (s), 2042 (s), 2030 (ss), 2015 (s), 1988 (s), 1757 (s), 1360 (s), 1304 (m), 1241 (m), 1205 (m), 1125 (schw), 1076 (schw), 1022 (m), 989 (schw), 960 (schw), 928 (m), 828 (m), 740 (m), 705 (s), 660 (m), 645 (m), 589 (schw), 540 (m), 443 (schw). — MS: m/z (%) = 352 ($\text{C}_{10}\text{H}_2\text{F}_5\text{MnO}_5^+$, 1.5), 332 ($\text{C}_{10}\text{HF}_4\text{MnO}_5^+$, 1), 314 ($\text{C}_{10}\text{F}_4\text{MnO}_5^+$, 2), 258 ($\text{C}_{10}\text{F}_3\text{HO}_3^+$, 1), 214 ($\text{C}_9\text{F}_3\text{HO}^+$, 10), 212 ($\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_5\text{Mn}^+$, 5), 195 (C_9HFO_3^+ , 38), 167 (C_8HFO_2^+ , 16), 156 ($\text{C}_5\text{F}_5\text{H}^+$, 35), 138 ($\text{C}_5\text{F}_4\text{H}_2^+$, 100), 118 ($\text{C}_5\text{F}_3\text{H}^+$, 26), 93 (C_3F_3^+ , 40) und weitere Fragmente. — NMR: ABB'CC'X_2 -System. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.84$ (d mit Multiplettaufspaltung); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta_A = -125.4$, $\delta_B = -147.5$, $\delta_C = -150.8$; $J_{AC} = J_{AC'} = 12.8$, $J_{BC} = J_{B'C} = 12.0$, $J_{BX} = J_{B'X} = 56.0$ Hz.

$\text{C}_{10}\text{H}_2\text{F}_5\text{MnO}_5$ (352.1)

Ber. C 34.12 H 0.57 F 26.98 Mn 15.60 O 22.73

Gef. C 34.09 H 0.66 F 26.78 Mn 15.41 O 22.06

Addition von $\text{HRe}(\text{CO})_5$ an 2: Zu einer Lösung von 156 mg (1.0 mmol) 2 in 5 ml Diethylether werden bei 0°C innerhalb von 30 min 3 ml einer Lösung von 330 mg (2.0 mmol) $\text{HRe}(\text{CO})_5$ in 5 ml Diethylether getropft. Die restlichen 2 ml werden dann innerhalb von 2 h dazugegeben. Nach weiteren 2 h bei 0°C ist die Reaktion beendet. Durch Destillation über ein Fallensystem i. Ölpumpenvak. und anschließende Sublimation erhält man 440 mg (91%) eines farblosen Feststoffs, Schmp. 47.5°C . — IR (KBr): 2950 cm^{-1} (schw), 2084 (s), 2008 (s), 1984 (s), 1953 (s), 1753 (m), 1450 (s), 1362 (s), 1300 (s), 1020 (s), 945 (m), 852 (m), 801 (m), 722 (m), 597 (m). — MS: m/z (%) = 484 ($\text{C}_{10}\text{H}_2\text{F}_5\text{ReO}_5^+$, 2), 464 ($\text{C}_{10}\text{HF}_4\text{ReO}_5^+$, 1), 444 ($\text{C}_{10}\text{F}_3\text{ReO}_5^+$, 5), 257 ($\text{C}_{10}\text{F}_3\text{O}_5^+$, 11), 137 ($\text{C}_5\text{F}_4\text{H}^+$, 100), 124 (C_4F_4^+ , 35), 93 (C_3F_3^+ , 64) und weitere Fragmente (bezogen auf ^{187}Re). — NMR: ABB'CC'X_2 -System. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.8$ (d mit Multiplettaufspaltung); $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta_A = -124.31$, $\delta_B = -146.27$, $\delta_C = -148.0$; $J_{AC} = J_{AC'} = 13.5$, $J_{BC} = J_{B'C} = 10.6$, $J_{BX} = J_{B'X} = 42.6$ Hz.

$\text{C}_{10}\text{H}_2\text{F}_5\text{O}_5\text{Re}$ (483.3)

Ber. C 24.85 H 0.42 F 19.65 O 16.56 Re 38.52

Gef. C 24.50 H 0.66 F 19.41 O 17.12 Re 38.31

Addition von $\text{HMo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ an 2: Unter völligem Ausschluß von Luftsauerstoff (nachgereinigtes Argon) und Feuchtigkeit werden zu einer Lösung von 400 mg (1.0 mmol) $\text{HMo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ in 5 ml Diethylether 156 mg (1.0 mmol) 2 kondensiert. Die Reaktionslösung wird 6 h bei -30°C gerührt. Anschließend wird bei -50°C der Ether i. Hochvak. abgepumpt. Zu diesem Rohprodukt werden 1.5 ml *n*-Pentan und 1.5 ml Dichlormethan kondensiert. Dieses Gemisch wird bei -30°C über eine Mitteldrucksäule chromatographiert (Laufmittel: *n*-Pentan/Dichlormethan, 1:1). Man erhält gelbe, stark luft- und feuchtigkeitsempfindliche

Kristalle. Ausb. 250 mg (45%), Schmp. 35°C (Zers.). — IR (*n*-Pentan): 2053 cm^{-1} (s), 2005 (s), 1963 (s), 1944 (s). — MS: m/z (%) = 404 ($\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_5\text{MoO}_3^+$, 10), 376 ($\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_5\text{MoO}_2^+$, 12), 348 ($\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_5\text{MoO}^+$, 15), 250 ($\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_5\text{O}^+$, 5), 222 ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_5^+$, 8), 202 ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_4^+$, 6), 138 ($\text{C}_5\text{F}_4\text{H}_2^+$, 100), 124 (C_4F_4^+ , 44), 118 ($\text{C}_5\text{F}_3\text{H}^+$, 38) und weitere Fragmente (jeweils bezogen auf ^{98}Mo). — NMR: ABCDEXY-System. $^1\text{H-NMR}$: $\delta_x = 3.1$, $\delta_y = 4.5$; $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta_A = -130.9$, $\delta_B = -168.2$, $\delta_C = -179.2$, $\delta_D = -197.8$, $\delta_E = -208.9$; $J_{DE} = 21.3$, $J_{AD} = 19.5$, $J_{XD} = 47.1$, $J_{YE} = 53.2$ Hz.

Darstellung des Perfluorocyclopentadienyl-Anions C_5F_5^- (8) mit $\text{MN}[(\text{SiMe}_3)]_2$ als Base. $M = \text{Li, Na, K, Cs}$: 50 mmol des entsprechenden Alkalibis(trimethylsilylamids) werden in einem 9-mm-NMR-Rohr in 3 ml einer 1:1:1-Mischung aus THF/Ether/*n*-Pentan gelöst. Dazu werden 78 mg (50 mmol) 2 kondensiert. Sobald die Mischung im NMR-Gerät aufgetaut ist (-130°C bis -125°C), bildet sich das Anion C_5F_5^- , kenntlich durch ein scharfes Singulett bei $\delta = -209$. Anschließend wird die Reaktionsmischung weiter erwärmt und die Zersetzungstemperatur des Anions bestimmt: $\text{Li}^+ \text{C}_5\text{F}_5^-$: Zersetzung ab -120°C , $\text{Na}^+ \text{C}_5\text{F}_5^-$: ab -100°C , $\text{K}^+ \text{C}_5\text{F}_5^-$: ab -70°C , $\text{Cs}^+ \text{C}_5\text{F}_5^-$: ab -50°C . Zersetzungsprodukte sind neben den entsprechenden Alkalifluoriden nicht näher identifizierte CF-Polymere.

Stabilisierung des Anions C_5F_5^- durch Komplexierung der Alkali-Kationen: Die oben beschriebene Reaktion wird in Gegenwart von jeweils 50 mmol 18-Krone-6 durchgeführt. Folgende Zersetzungstemperaturen wurden ermittelt: $\text{Li}[18\text{-Krone-6}]^+ \text{C}_5\text{F}_5^-$: Zersetzung ab -60°C , $\text{Na}[18\text{-Krone-6}]^+ \text{C}_5\text{F}_5^-$: ab -60°C , $\text{K}[18\text{-Krone-6}]^+ \text{C}_5\text{F}_5^-$: ab -50°C , $\text{Cs}[18\text{-Krone-6}]^+ \text{C}_5\text{F}_5^-$: ab -40°C .

Thallium-pentafluorocyclopentadienid (8): 125 mg (50 mmol) TlOC_2H_5 werden in 1 ml THF gelöst. Die Lösung wird auf -196°C abgekühlt, und 78 mg 2 werden dazukondensiert. Ab ca. -100°C erhält man eine einheitliche Lösung von 8. Die kernresonanzspektroskopisch bestimmte Zersetzungstemperatur liegt bei -30°C . In einem weiteren Ansatz wird das THF bei -78°C i. Hochvak. abgepumpt. Bereits bei der Konzentrierung der Lösung zersetzt sich das $\text{Ti}^+ \text{C}_5\text{F}_5^-$. Als Zersetzungsprodukte können neben TlF nur CF-Polymere isoliert werden.

1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-difluorocyclopentadien (10): 196.0 g (0.72 mol) Hexachlorcyclopentadien (9) werden in einem 500-ml-Dreihalskolben mit aufgesetztem Liebig-Kühler unter Argon-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Im Handschuhkasten werden 225.0 g (0.90 mol) HgF_2 fein zerrieben und in eine Einwurfbirne gefüllt. Im Argon-Strom wird nun die Einwurfbirne auf die Apparatur gesetzt und das HgF_2 innerhalb von 15 min zum siedenden C_5Cl_6 gegeben. Das bei der Reaktion entstehende HgCl_2 sublimiert in den Kühler und reißt C_5Cl_6 mit. Um eine vollständige Umsetzung zu erreichen und ein Verstopfen des Kühlers zu vermeiden, wird das HgCl_2 mit einem langen Spatel in den Kolben zurückgebracht. Die Reaktion ist beendet, wenn sich nach 1–2 h ein fester Bodensatz gebildet hat. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das HgCl_2 mit Petrolether ($40-60^\circ\text{C}$) aus dem Kühler in den Kolben gespült. Die Produkte werden durch mehrmaliges Waschen des HgCl_2 mit Petrolether aus der Reaktionsmischung herausgelöst. Der Petrolether und leicht flüchtige Anteile werden dann unter Normaldruck abdestilliert. Anschließend werden die monomeren Cyclopentadiene i. Wasserstrahlvak. abdestilliert, Sdp. $60-110^\circ\text{C}$. Zurück bleibt ein brauner, zäher Feststoff, der aus den Diels-Alder-Dimeren der Cyclopentadiene und restlichen Quecksilbersalzen besteht.

Vakuumpyrolyse der Diels-Alder-Dimeren von 10: Der feste Rückstand wird i. Hochvak. über ein auf $500-600^\circ\text{C}$ erhitztes Keramikrohr pyrolysiert. Dabei sind die Wege zwischen dem Rohr und dem Kolben bzw. der Kühlfalle mit Heizbändern zu beheizen. Die

Monomeren und die Quecksilbersalze werden in einer auf -196°C gekühlten Falle aufgefangen. Die Monomeren werden nach dem Auftauen mit Petrolether herausgespült und vom HgCl_2 abfiltriert. Das Lösungsmittel wird i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Um erneute Dimerisierung zu vermeiden, wird das Produktgemisch aus einer mit C_5Cl_6 verdünnten Lösung (ca. 1:6) über eine Drehbandkolonne i. Wasserstrahlvak. destilliert. Man erhält 38.0 g (22%) **10**, farblose bis hellgelbe Flüssigkeit, Sdp. $60-61^{\circ}\text{C}/24$ mbar. — ^{19}F -NMR (fl.): $\delta = -126.6$. — MS: m/z (%) = 238 ($\text{C}_5\text{Cl}_4\text{F}_2^+$, 100), 203 ($\text{C}_5\text{Cl}_3\text{F}_2^+$, 42).

2,3,4,5-Tetrachlor-1,1,2,3,4,5-hexafluorocyclopentan (11): 25.0 g (0.10 mol) **10** werden in einem 100-ml-Zweihalskolben in Perfluorbutansulfonylfluorid gelöst. Der Kolben soll bis zum unteren Schlifftrand gefüllt sein. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt. Nach 30 min Spülen der Reaktionslösung mit Argon werden innerhalb von 3–6 h 6 l (0.26 mol) mit Argon verdünntes Fluor (ca. 1:3) und anschließend innerhalb weiterer 3–6 h weitere 6 l (0.26 mol) unverdünntes Fluor unter Rühren durch die Lösung geleitet. Beim zweiten Reaktionsschritt muß die Kühlung des über der Flüssigkeit stehenden Gasvolumens gesichert sein (Explosionen im Gasraum!). Nach beendeter Reaktion wird 30–45 min mit Argon gespült. Die Reaktionslösung wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand i. Vak. bei 10^{-2} mbar grob destilliert. Das Rohdestillat wird bei $78.5-80.5^{\circ}\text{C}/96$ mbar in einer 1-m-Drehbandkolonne (Kühlertemperatur 45°C) feindestilliert. Man erhält 12.8 g (40%) **11** als farblosen, wachsartigen Feststoff, Schmp. 37°C . — ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): ca. 30 Multipletts im Bereich von $\delta = -80$ bis -150 (die sechs möglichen Isomeren $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{F}_6$ haben insgesamt 26 verschiedene Fluoratome mit z. T. geminaler Kopplung). — MS: m/z (%) = 314 ($\text{C}_5\text{Cl}_4\text{F}_6^+$), 279 ($\text{C}_5\text{Cl}_3\text{F}_6^+$), 241 ($\text{C}_5\text{Cl}_3\text{F}_4^+$), 213 ($\text{C}_4\text{Cl}_2\text{F}_5^+$), 209 (C_3ClF_6^+), 179 ($\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_2^+$), 163 ($\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_3^+$), 147 (C_3ClF_4^+), 132 ($\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2^+$), 116 (C_2ClF_3^+), 85 (CClF_2^+) 69 (CF_3^+), jeweils bezogen auf ^{35}Cl .

$\text{C}_5\text{Cl}_4\text{F}_6$ (315.8) Ber. C 19.0 Cl 44.9 F 36.1
Gef. C 19.2 Cl 44.7 F 36.4

Hexafluorocyclopentadien (12): In einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler ausgestatteten 250-ml-Dreihalskolben werden unter Argon-Atmosphäre 45.0 g (0.68 mol) aktivierter Zinkstaub in 100 ml wasserfreiem Tetraethylenglycoldimethylether (Tetraglyme) durch starkes magnetisches Rühren suspendiert. Im Tropftrichter sind 20.3 g (64 mmol) **11** in 15 ml wasserfreiem Tetraglyme gelöst. Nach dem Intensivkühler, der auf 0°C gekühlt wird, sind drei Kühlfallen (-196°C , -196°C und -78°C) angeschlossen, die weiter zu einer Wasserstrahlpumpe führen. Die gesamte Apparatur wird evakuiert und das Lösungsmittel zum Sieden erhitzt. In der Siedehitze wird langsam das $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{F}_6$ hinzugetropft. Durch das angelegte Vakuum kondensiert entstehendes C_5F_6 sofort in die erste der auf -196°C gekühlten Fallen. Nach vollständiger Zugabe wird eine weitere Stunde zum Rückfluß erhitzt. Das aufgefangene Rohprodukt wird einer fraktionierenden Vakuumkondensation über -78°C in eine auf -196°C gekühlte Falle unterworfen. Man erhält 7.5 g (67%) eines bei -196°C farblosen Feststoffes, der, um Dimerisierung zu verhindern, bei -196°C i. Vak. aufbewahrt wird. — ^{19}F -NMR (fl., -100°C): $\delta = -138.5$, -155.3 , -171.7 . — IR (gasf.): 1768 cm^{-1} (s, C=C), 1406 (s), 1346 (s), 1129 (s), 1001 (s), 719 (m). — MS: m/z (%) = 174 (C_5F_6^+ , 74), 155 (C_5F_5^+ , 42), 124 (C_4F_4^+ , 100), 105 (C_4F_3^+ , 15), 93 (C_3F_3^+ , 34), 69 (CF_3^+ , 29).

(Heptafluor-3-cyclopenten-1-yl)arsen-tetrafluorid (13): In einem verschließbaren Kolben mit Magnet-Innenrührung werden bei -196°C 2.9 g (17.0 mmol) AsF_5 und ein Überschuß SO_2ClF einkondensiert. Dann wird ein wenig erwärmt, um eine homogene Lösung zu erhalten. Es werden 0.95 g (5.5 mmol) **12** dazukonden-

siert und anschließend bei -78°C 2 h gerührt. Fraktionierende Vakuumdestillation über ein Kühlfallensystem von -78°C und -196°C liefert 1.6 g (84%) **13** als farblose, nadelförmige Kristalle in der -78°C -Falle. Schmp. -22 bis -23°C . **13** raucht an der Luft stark, kann aber im flüssigen Zustand bei Raumtemp. im Handschuhkasten gehandhabt werden. — ^{19}F -NMR (fl.): $\delta = -55.8$ (AsF_4), $\delta_A = -101.2$, $\delta_B = -103.4$, -146.7 , -155.5 ; $J_{A,B} = 261$ Hz. — MS: m/z (%) = 212 (C_5F_6^+ , 12), 193 (C_5F_7^+ , 100), 174 (C_5F_8^+ , 23), 162 (C_4F_6^+ , 45), 155 (C_5F_5^+ , 13), 151 (AsF_7^+ , 41), 143 (C_4F_5^+ , 76), 131 (C_3F_5^+ , 14), 124 (C_4F_4^+ , 39), 113 (AsF_2^+ , 20), 93 (C_3F_3^+ , 52). — Raman (fl.): 1776 cm^{-1} , 1714, 1694, 1395, 1382, 1363, 1247, 1161, 1140, 1061, 867, 786, 746.5 (s), 714, 694, 656.5 (s), 615 (s), 515.5 (s), 448, 413, 397, 363, 332, 247 (s), 199, 171, 131, 107. — IR (gasf.): 1773 cm^{-1} (s), 1710 (w), 1691 (w), 1395 (s), 1349 (m), 1255 (s), 1162 (s), 1141 (s), 1129 (s), 1093 (s), 1060 (s), 998 (m), 948 (s), 789 (s), 751 (s), 721 (s), 598 (m).

Versuch zur Darstellung des Pentafluorocyclopentadienyl-Kations (14): 1.0 g (4.6 mmol) SbF_5 werden im Handschuhkasten in einen verschließbaren Reaktionskolben mit magnetischer Innenrührung eingefüllt. An einer Glasvakuumapparatur wird SO_2 oder SO_2ClF aufkondensiert. Bei -60°C wird so lange gerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Nach erneutem Abkühlen auf -196°C werden 0.5 g (3.0 mmol) **12** hinzukondensiert. Beim Auftauen auf -60°C tritt Orangefärbung ein, die bald in Braun übergeht. Die Reaktionsmischung wird nun zwischen 2 und 10 h bei -60°C gerührt und anschließend durch fraktionierende Vakuumdestillation über Kühlfallen von -30 , -78 und -196°C aufgearbeitet. Während in der -196°C -Falle unumgesetztes **12**, entstandenes Octafluorocyclopenten (C_5F_8) und Lösungsmittel aufgefangen werden, kann man aus der -78°C -Falle durch nochmaliges schnelles Umkondensieren im statischen Vakuum über einen kurzen Weg 50 mg einer unbekanntes farblosen Flüssigkeit isolieren. Zurück bleibt dabei SbF_3 , gegebenenfalls im Gemisch mit $\text{SbF}_5 \cdot \text{SO}_2$. Die Identität des Octafluorocyclopentens wurde durch spektroskopischen Vergleich mit einer käuflichen Probe bestimmt.

CAS-Registry-Nummern

1: 30277-11-3 / 2: 90013-98-2 / 2, dimer (Isomer 1): 112549-76-5 / 2, dimer (Isomer 2): 112549-85-6 / 2, dimer (Isomer 3): 112575-02-7 / 2, dimer (Isomer 4): 112549-86-7 / 2 · $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3$: 112549-90-3 / 2 · $\text{Re}(\text{CO})_5$: 112549-89-0 / 2 · $\text{Mn}(\text{CO})_5$: 112549-88-9 / 4: 90013-99-3 / 4, dimer: 112549-77-6 / 5: 112549-75-4 / 6: 13047-73-9 / 7: 112549-78-7 / 8 · Li: 90605-68-8 / 8 · Na: 90605-69-9 / 8 · K: 112549-82-3 / 8 · Cs: 90605-70-2 / 8 · Tl: 112549-83-4 / 9: 77-47-4 / 10: 562-19-6 / 10, dimer: 307-10-8 / 11: 1453-38-9 / 12: 699-39-8 / 13: 112549-84-5 / 14: 112549-94-7 / 1,2,3,4-Tetrafluor-3,4,5-trichlor-1-cyclopenten: 112549-79-8 / 1,2,3,4,5-Pentafluor-3,4,5-dibrom-1-cyclopenten: 112549-80-1 / 1,2,3,4,5-Pentafluor-3,5-diod-1-cyclopenten: 112549-81-2 / Li[18-Krone-6] $^+\text{C}_5\text{F}_5^-$: 112549-91-4 / Cs[18-Krone-6] $^+\text{C}_5\text{F}_5^-$: 112549-93-6 / K[18-Krone-6] $^+\text{C}_5\text{F}_5^-$: 112549-92-5 / Na[18-Krone-6] $^+\text{C}_5\text{F}_5^-$: 90605-74-6 / 1,2,3,3,4,4,5,5-Octafluor-1-cyclopenten: 559-40-0

- G. Paprott, D. Lentz, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1153.
- G. Paprott, K. Seppelt, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4060.
- R. E. Banks, M. Bridge, R. N. Haszeldine, W. D. Roberts, N. I. Tucher, *J. Chem. Soc. C.* **1970**, 2531; T. Chen, F. Graf, H. H. Günthard, *Chem. Phys.* **75** (1983) 165.
- R. E. Banks, A. C. Harrison, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc. C.* **1966**, 2102.
- G. Cammagni, F. Gozzo, G. Cevidalli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 313; I. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 2070.
- V. A. Mironov, E. V. Sobolev, A. N. Elizarova, *Tetrahedron* **19** (1963) 1939; S. McLean, P. Haynes, *ibid.* **21** (1965) 2313.

- ⁷⁾ R. E. Banks, T. Harrison, R. N. Haszeldine, A. B. P. Lever, T. F. Smith, J. B. Walton, *Chem. Commun.* **1965**, 30; R. Fields, M. Green, T. Harrison, R. N. Haszeldine, A. Jones, A. B. P. Lever, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 49.
- ⁸⁾ F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 870.
- ⁹⁾ F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Organomet. Chem.* **28** (1971) C 14.
- ¹⁰⁾ V. D. Shteingarts, Yu. Y. Poszdneyakovich, G. G. Yakobson, *Chem. Commun.* **1969**, 1264.
- ¹¹⁾ T. Breslow, R. Hill, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 5349.
- ¹²⁾ R. E. Banks, R. N. Haszeldine, J. B. Walton, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5581.
- ¹³⁾ W. Hieber, G. Wagner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **12** (1957) 478; **13** (1958) 339.
- ¹⁴⁾ W. Hieber, G. Braun, *Z. Naturforsch., Teil B*, **14** (1959) 132; A. D. Lehr, *ibid.* **12** (1957) 95.
- ¹⁵⁾ R. B. King, F. G. A. Stone, *Inorg. Synth.* **7** (1963) 99; E. O. Fischer, *ibid.* **7** (1963) 136.
- ¹⁶⁾ J. Burdon, T. M. Hodgins, D. R. A. Perry, R. Stephens, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.* **1965**, 808; A. Bergomi, J. Burdon, J. C. Tatlow, *Tetrahedron* **22** (1966) 2551.

[289/87]