

WASSERFREIE TRIFLUORACETATE DER HAUPTGRUPPE III

PETER SARTORI, JOSEF FAZEKAS UND JOHANN SCHNACKERS*

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Aachen (Deutsche Bundesrepublik)
(Eingegangen am 10. Dezember 1971)

ZUSAMMENFASSUNG

Unter von Anfang an wasserfreien Bedingungen wurden aus Al_2Cl_6 bzw. Ga_2Cl_6 und aus metall. In mit CF_3COOH die Tris-Trifluoracetate $\text{M}(\text{OCOCF}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) dargestellt und charakterisiert. Sie sind koordinativ ungesättigt und bilden Komplexe mit Lewisbasen der Zusammensetzung $\text{M}(\text{OCOCF}_3)_3 \cdot 3\text{D}$ ($\text{D} = \text{Pyridin}, N,N\text{-Dimethylformamid}, \text{Dimethylsulfoxid}$) bzw. $\text{M}(\text{OCOCF}_3)_3 \cdot \text{T}$ ($\text{T} = \text{Tetrahydrofuran}$).

SUMMARY

Under anhydrous conditions, reaction of CF_3COOH with Al_2Cl_6 , Ga_2Cl_6 and elemental In, respectively, yielded the tris-trifluoroacetates $\text{M}(\text{OCOCF}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$). These are coordinatively unsaturated. They form complexes with Lewis bases of composition $\text{M}(\text{OCOCF}_3)_3 \cdot 3\text{D}$ ($\text{D} = \text{pyridine}, N,N\text{-dimethylformamide}, \text{dimethylsulfoxide}$) and $\text{M}(\text{OCOCF}_3)_3 \cdot \text{T}$ ($\text{T} = \text{tetrahydrofuran}$).

EINLEITUNG

Im Bereich der Hauptgruppe III des Periodensystems treten Unterschiede zwischen B auf der einen und Al, Ga und In auf der anderen Seite besonders deutlich hervor. Darüberhinaus unterscheidet sich das chemische Verhalten von Derivaten starker Oxosäuren mit hydratisierten und wasserfreien Kationen der Elemente Al, Ga, In ganz wesentlich voneinander, während sie bei B in den meisten Fällen überhaupt nicht bekannt sind¹. Während hydratisierte Derivate weitgehend die Eigenschaften eines Salzes mit dem Kation $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) zeigen, ist für die Eigenschaften der wasserfreien Derivate die mögliche

* 6. Mitteilung über Reaktionen von Perfluormonocarbonsäuren.

5. Mitt., P. SARTORI UND M. WEIDENBRUCH, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 3016.

Wechselwirkung mit dem Säurerest entscheidend. Neben rein ionogener Verknüpfung kann auch homöopolare Bindung in Betracht kommen, wobei der Säurerest bei geeignetem Aufbau als ein- oder zweizähniger Ligand auftreten kann und so bei stöchiometrisch neutralen Verbindungen die Koordinationszahl 6 am Kation erreicht wird.

Perfluoralkylsubstituierte Carbonsäuren vom Typ der Trifluoressigsäure bieten sich für solche Untersuchungen als sehr starke Säuren mit der potentiellen Fähigkeit zur Zweizähnigkeit an. Wasserfreie Verbindungen des Typs $M(\text{OCOCF}_3)_3$ können nicht durch Entwässern von hydratisierten Verbindungen der Art $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n](\text{OCOCF}_3)_3$ in definierter Form erhalten werden, sondern müssen unter von Anfang an wasserfreien Bedingungen dargestellt werden.

DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE

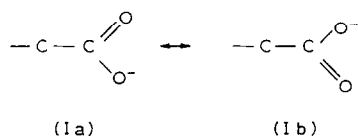
$B(\text{OCOCF}_3)_3$

$B(\text{OCOCF}_3)_3$ kann aus BCl_3 und CF_3COOH glatt dargestellt werden, besitzt aber in der Verbindungsreihe die geringste thermische Stabilität und wurde hier nicht weiter untersucht.

$Al(\text{OCOCF}_3)_3$, $Ga(\text{OCOCF}_3)_3$ und $In(\text{OCOCF}_3)_3$

Während sich die Trifluoracetate des Aluminiums und Galliums in glatter Reaktion aus Trifluoressigsäure und Al_2Cl_6 bzw. Ga_2Cl_6 bildeten, lief die analoge Reaktion von In_2Cl_6 nicht ab. Im Gegensatz zum metallischen Gallium reagierte aber Indiummetall rasch mit Trifluoressigsäure unter Bildung von Indium-tris-trifluoracetat.

Die gebildeten wasserfreien Trifluoracetate sind farblose, sehr hygroskopische Festkörper, die sich bei *ca.* 260–320° vor Erreichen eines Sublimationspunktes zersetzen. Es hinterbleibt ein äquimolekulares Gemisch von Metallfluorid und Metalloxid; als flüchtige Produkte entstehen CO , CO_2 , COF_2 , CF_3COF , $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ und CF_4 in wechselnden Mengen. Werden die Trifluoracetate in siedendem Benzol mit den weniger flüchtigen höheren Perfluorcarbonsäuren behandelt, lassen sie sich quantitativ in die Abkömmlinge der höheren Perfluorcarbonsäure überführen. Deren thermische Stabilität ist gegenüber den Tris-trifluoracetaten etwas erhöht, ihr Zersetzungspunkt liegt bei 340–370°. Charakteristisch für den Bindungszustand der Verbindungen ist die Lage der IR-Absorptionsbanden der Carboxylatgruppen. Wie eine umfangreiche Diskussion ergab², lassen sich für die $-\text{COO}-$ Gruppe des Trifluoracetats und der freien Trifluoressigsäure typische Schwingungen festlegen, die nicht der symmetrischen und antisymmetrischen Schwingung eines $^{1/2}\text{-O-C-O}^{1/2}$ -Systems, sondern einer lokalisierten C=O -Valenzschwingung und den beiden gekoppelten Schwingungen (symmetrisch und antisymmetrisch) der C-C und C-O^- -Gruppe zuzuordnen sind. Infolge der «Inversion» der beiden möglichen Gruppierungen (Ia) und (Ib)



sind die Bindungsabstände der beiden C–O-Bindungen identisch.

Besonders kennzeichnend für den Bindungszustand der Trifluoroacetatgruppe ist deshalb die leicht lokalisierbare und sehr intensive Bande der C=O-Gruppe (in Zukunft bezeichnet als $\nu(\text{C}=\text{O})$), da sie auf Grund der Inversion auf die Elektronendichte am zweiten Sauerstoffatom anspricht² und von der Masse der Substituenten an diesem Sauerstoff bzw. am Kohlenstoff der Carboxylgruppe unabhängig ist^{3,4}.

Beim Vergleich der in Tabelle 1 aufgeführten Werte für $\nu(\text{C}=\text{O})$ einzelner Abkömmlinge der Trifluoressigsäure und der Säure selbst ordnen sich die Trifluoroacetate des Al, Ga und In glatt in die Reihe der salzartigen Trifluoroacetate ein und unterscheiden sich deutlich von den homöopolar gebundenen Trifluoroacetoxyverbindungen des Bors, der vierten Hauptgruppe⁵, von der monomeren Trifluoressigsäure und dem Trifluoressigsäureanhydrid.

TABELLE 1

LAGE VON $\nu(\text{C}=\text{O})$ IN TRIFLUORESSIGSÄURE UND IHREN ABKÖMMLINGEN

| Homöopolare Bindung | $\nu(\text{C}=\text{O})(\text{cm}^{-1})$ | Ionogene Bindung | $\nu(\text{C}=\text{O})(\text{cm}^{-1})$ |
|--------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------|
| B(OCOCF ₃) ₃ | 1775–1800 | | |
| Si(OCOCF ₃) ₄ | 1850 | NaOCOCF ₃ | 1689 ² |
| Cl ₃ SiOCOCF ₃ | 1800 | AgOCOCF ₃ | 1660 |
| Ge(OCOCF ₃) ₄ | 1770 | Zr(OCOCF ₃) ₄ | 1630 |
| Sn(OCOCF ₃) ₄ | 1750 | Al(OCOCF ₃) ₃ | 1680 |
| CF ₃ COOH(monomer) | 1826 ⁶ | Ga(OCOCF ₃) ₃ | 1660 |
| (CF ₃ CO) ₂ O | 1818 ⁶ | In(OCOCF ₃) ₃ | 1640/1720 |

Entsprechend dem ionogenen Charakter der Trifluoroacetate des Al, Ga und In fehlt jede Löslichkeit dieser Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln.

Komplexbildung

Die koordinative Ungesättigtkeit zeigt sich in einer ausgeprägten Tendenz zur Komplexbildung mit Donor-Verbindungen.

Wie die Isolierung der entsprechenden Verbindungen, aber auch die nachstehend beschriebenen Leitfähigkeitsuntersuchungen zeigen, ist jede Löslichkeit in einem polaren Solvens begleitet von Komplexbildung. Verschiedene Komplexe der Zusammensetzung $\text{M}(\text{OCOCF}_3)_3 \cdot 3\text{L}$ ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$) ließen sich isolieren, wie die nachstehende Tabelle zeigt.

TABELLE 2

KOMPLEXVERBINDUNGEN DER TRIFLUORACETATE VON Al, Ga UND In

| Komplexbildner | Komplezzusammensetzung |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Pyridin | Al(OCOCF ₃) ₃ •3C ₅ H ₅ N Ga(OCOCF ₃) ₃ •3C ₅ H ₅ N In(OCOCF ₃) ₃ •3C ₅ H ₅ N |
| <i>N,N</i> -Dimethylformamid | Al(OCOCF ₃) ₃ •3C ₃ H ₇ NO Ga(OCOCF ₃) ₃ •3C ₃ H ₇ NO |
| Dimethylsulfoxid | Al(OCOCF ₃) ₃ •3C ₂ H ₆ OS |
| Tetrahydrofuran | Al(OCOCF ₃) ₃ •C ₄ H ₈ O Ga(OCOCF ₃) ₃ •C ₄ H ₈ O In(OCOCF ₃) ₃ •C ₄ H ₈ O |

Die Komplexbildung beeinflusst den Bindungszustand der CF₃COO-Gruppe kaum, wie das IR-Spektrum zeigt, die Lage von $\nu(\text{C}=\text{O})$ bleibt praktisch unverändert verglichen mit ihrer Lage im nicht komplexierten Metalltrifluoracetat. Die Aufnahme von drei und nur drei Donormolekülen beweist andererseits, daß die Trifluoracetatgruppe noch imstande ist, eine Koordinationsstelle des Metalls abzusättigen, so daß Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{OCOCF}_3)_3]_3 \cdot 3\text{D}$ die maximal mögliche Koordinationszahl 6 des Zentralatoms bei Vorliegen einzähliger Trifluoracetatreste erreichen.

Alle Komplexe stellten farblose Festkörper dar, die bei erhöhter Temperatur langsam den Komplexbildner abspalteten. Die Abspaltung verlief stufenweise und ließ sich am Beispiel der besonders stabilen Pyridinkomplexe am besten verfolgen. Zwischen 35 und 70° erfolgte die Abspaltung des ersten Pyridinmoleküls, zwischen 100 und 140° wurde das zweite Molekül abgegeben, während das dritte Molekül erst ab 200° im Falle der Indium-, und ab 254° im Fall der Aluminiumverbindung abgegeben wurde.

Diese Befunde decken sich mit Ergebnissen von Klemm und Killian⁷ und Greenwood und Srivastava⁸, wonach die entsprechenden Trihalogenide mit Stickstoffbasen in Abhängigkeit von den bei der Darstellung eingehaltenen Konzentrations- und Druck-Bedingungen sowohl Verbindungen des Typs $\text{MHal}_3 \cdot \text{L}$ als auch $\text{MHal}_3 \cdot 3\text{L}$ zu bilden vermögen.

Dagegen deckt sich der Befund, daß Tetrahydrofuran nur eine Koordinationsstelle am Ga und In zu besetzen vermag, mit Ergebnissen, die Mögele⁹ bei der Komplexbildung von Alkoholen mit GaHal_3 und Lewis, Miller, Richards und Thompson¹⁰ bei der Komplexbildung von Trihalogeniden, Trialkylen und Triarylen der Hauptgruppe III mit Äthern und Thioäthern erhielten.

Einwirkung von überschüssiger Trifluoressigsäure löste die Liganden ab und hinterließ die reinen Trifluoracetate, während der Komplexbildner als Trifluoracetat isoliert werden konnte.

In der Reihe der untersuchten neutralen Komplexbildner erwies sich das Pyridin als der stärkste. Aus Lösungen der Trifluoracetate in *N,N*-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid schied sich bei Pyridinzusatz der reine Komplex $M(\text{OCOCF}_3)_3 \cdot 3\text{Pyridin}$ aus.

Noch stabiler waren die in Acetonitril- und DMF-Lösung aus Metalltrifluoracetat und Alkalitrifluoracetat darstellbaren Trifluoracetatokomplexe $M^I[M^{III}(\text{OCOCF}_3)_4]$, welche auch durch Pyridin nicht zerlegt wurden und in Acetonitril fast die Äquivalentleitfähigkeit starker 1:1 Elektrolyte wie z. B. CsBr erreichten.

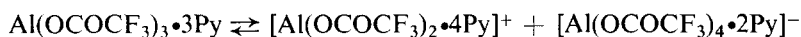
Die Formulierung der Verbindungen $M^I[M^{III}(\text{OCOCF}_3)_4]$ als Trifluoracetato-Komplexe der Hauptgruppe III wird sowohl durch die Leitfähigkeitsmessung als auch durch die IR-Spektroskopie bekräftigt. Wiederum erweist sich $\nu(\text{C}=\text{O})$ als empfindlicher Indikator für den Bindungszustand. Während für $\text{Al}(\text{OCOCF}_3)_3$ $\nu(\text{C}=\text{O})$ bei 1680 cm^{-1} gefunden wird, liegt $\nu(\text{C}=\text{O})$ beim CsOCOCF_3 bei $1670/1690 \text{ cm}^{-1}$. Im Komplex ist die Schwingung verbreitert, wenig strukturiert und hat ihr Absorptionsmaximum bei 1720 cm^{-1} . Dies beweist, daß der ionogene Bindungsanteil zurückgeht und Aluminium in den 4fach koordinierten Zustand mit mehr homöopolar gebundenen Trifluoracetatgruppen übergeht. Ga und In verhalten sich entsprechend. Aufspaltungen der $\nu(\text{C}=\text{O})$ ließen sich auch bei starker Abszissendehnung nicht feststellen.

Leitfähigkeitsuntersuchungen

Weiteren Aufschluß über die Struktur der Trifluoracetate und ihrer Komplexe ergab die Konduktometrie. In unpolaren Lösungsmitteln sind die Trifluoracetate unlöslich, in polaren Lösungsmitteln erfolgt Lösung unter Komplexbildung, auch die Komplexe sind in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich.

Während in *N,N*-Dimethylformamid die molare Leitfähigkeit der Trifluoracetate und ihrer Pyridinkomplexe größenordnungsmäßig gleich war, zeigten sie in Acetonitril ein Verhältnis von ca. 1:10, jedoch ließen sich aus der Acetonitril-Lösung wieder die reinen Pyridinkomplexe isolieren. Die molare Leitfähigkeit einer etwa 0,01–0,005 *M* Lösung nahm bei den Trifluoracetaten von Al (11,2 μS) über Ga (12,2) zum In (13,4) zu, dagegen zeigten die Pyridinkomplexe den umgekehrten Gang mit Al (183), Ga (149), In (136).

Die erhöhte Leitfähigkeit der Pyridinkomplexe in Acetonitril legt die Annahme einer Dissoziation nach z. B.



nahe. Auch in den hier formulierten Ionen ist nur Py und CF_3COO^- der Koordinationspartner, gibt also dem CH_3CN keine Möglichkeit zum Ligandenaustausch und ermöglicht die Isolierung des reinen Pyridinkomplexes aus CH_3CN -Lösung.

Andererseits liegt hier die CF_3COO^- -Gruppe sicher als einzähniger Ligand vor, sie unterscheidet sich in den Pyridinkomplexen IR-spektroskopisch kaum

von den CF_3COO^- -Gruppen in den Trifluoracetaten und bekräftigt so die Formulierung eines einzähnigen Bindungspartners und hohen ionischen Bindungsanteil in den nicht komplexierten Trifluoracetaten.

Analoges gilt von den Trifluoracetato-Komplexen $\text{Cs}[\text{M}(\text{OCOCF}_3)_4]$.

Die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung wurde für $\text{Cs}[\text{Al}(\text{OCOCF}_3)_4]$, CsOCOCF_3 und $\text{Al}(\text{OCOCF}_3)_3$ in Acetonitril ermittelt. Für CsOCOCF_3 beträgt Λ_∞ $150 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, für $\text{Al}(\text{OCOCF}_3)_3$ ist Λ_∞ $86 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Für $\text{Cs}[\text{Al}(\text{OCOCF}_3)_4]$ wurde ein entsprechender Wert von $130 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ gefunden. Hier setzt sich also die Leitfähigkeit nicht additiv aus den Leitfähigkeiten äquimolarer Mengen von CsOCOCF_3 und $\text{Al}(\text{OCOCF}_3)_3$ zusammen. Vergleichsweise sei der analoge Wert von CsBr in Acetonitril mit $189,9 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ angeführt.

Das $\text{Cs}[\text{Al}(\text{OCOCF}_3)_4]$ verhält sich also in Acetonitrillösung wie ein 1:1 Elektrolyt.

EXPERIMENTELLES

IR-Spektren wurden mit einem Gitterspektrometer Typ 521 von Perkin-Elmer Co., Bodenseewerk, Überlingen, aufgenommen. Die Präparation der Proben erfolgte in Paraffin- und Kel-F-Suspension, da beim Verpressen mit KBr eine Zersetzung der Komplexe auftrat. DTA bzw. DTG-Messungen wurden mit den Geräten Typ 404 T bzw. 419 der Firma Netzsch, Selb, durchgeführt. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit dem Konduktoskop Typ E 365 B der Firma Metrohm, Herisau.

Sämtliche Umsetzungen und Operationen wurden unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß mit scharf absolutierten Lösungsmitteln und Reaktionspartnern durchgeführt.

$\text{B}(\text{OCOCF}_3)_3$

In Anlehnung an eine Vorschrift von Gerrard, Lappert und Shafferman¹¹ wurde auf 5,9 g (0,05 Mol) BCl_3 bei -183° im Vakuum überschüssige Trifluoressigsäure kondensiert. Beim langsamen Auftauen setzte die Reaktion bereits unter 0° ein, nach Abklingen der HCl-Entwicklung wurde bei 20° und 20 Torr überschüssige CF_3COOH entfernt. Die Ausbeute an $\text{B}(\text{OCOCF}_3)_3$ war quantitativ. Ber. für $\text{B}(\text{OCOCF}_3)_3$: B 3,09; CF_3COO 96,9%. Gef.: B 3,0; CF_3COO 96,0%.

Beim Stehen unter N_2 spaltete $\text{B}(\text{OCOCF}_3)_3$ bei Raumtemp. $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ ab. Die Abspaltung konnte durch Evakuieren des Gefäßes vervollständigt werden, als Rückstand verblieb Tetrakistrifluoracetyldiborat $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{BOB}(\text{OCOCF}_3)_2$ als weiße, hydrolyseempfindliche Substanz. Ber.: B 4,40; CF_3COO 92,30; C 19,5%. Gef.: B 4,4; CF_3COO 91,1; C 19,2%.

Al(OCOFC₃)₃

Al(OCOFC₃)₃ wurde nach Apell¹² dargestellt.

Gallium-tris-trifluoracetat Ga(OCOFC₃)₃ (nV)

Metall. Gallium reagierte nur unvollständig mit CF₃COOH. Dagegen reagierte GaCl₃ (10,0 g; 56 mMol) mit 38,8 g (0,34 Mol) CF₃COOH in 140 h bei 60–75° quantitativ zu Ga(OCOFC₃)₃, einem feinen weißen hygroskopischen Pulver, Zers. P. 260°. Ber.: Ga 17,8; C 15,90; H 0,0%. Gef.: Ga 17,1; C 15,9; H 0,7%.

Indium-tris-trifluoracetat In(OCOFC₃)₃ (nV)

Im Gegensatz zu GaCl₃ reagierte InCl₃ praktisch nicht mit siedender CF₃COOH. Dagegen setzten sich 4,6 g (0,04 Mol) metallisches Indium mit überschüssiger CF₃COOH innerhalb von 12 h quantitativ um zu weißem, staubfeinem, sehr hygroskopischem In(OCOFC₃)₃, Zers. P. 317°. Ber.: In 25,28; C 15,88; H 0,0%. Gef.: In 25,2; C 15,9; H 0,6%.

*Komplexe von M(OCOFC₃)₃ mit Stickstoffbasen**Allgemeine Vorschrift*

Unter Feuchtigkeitsausschluß wurde eine eingewogene Menge des Trifluoracetats vorgegeben und tropfenweise unter Rühren mit dem Komplexbildner versetzt, bis das vorgelegte Trifluoracetat fast vollständig gelöst war. Nach Abklingen der Wärmeentwicklung wurde bis zur vollständigen Lösung erhitzt. Die nach dem Abkühlen ausgefallenen weißen Komplexe wurden vom überschüssigen Komplexbildner abfiltriert, mit Petroläther (Kp. 40–80°) gewaschen und im Vak. getrocknet.

Ausbeuten und Analysen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

TABELLE 3

AUSBEUTEN UND ANALYSEN FÜR DIE KOMPLEXE VON M(OCOFC₃)₃ MIT STICKSTOFFBASEN

| Komplex | Ausbeute bezüglich M(OCOFC ₃) ₃ C | Analyse | | | | Gefunden | | | |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------|------|------|-------|----------|-----|-----|------|
| | | Berechnet H | N | M | C | H | N | M | |
| Al(OCOFC ₃) ₃ •3Py (nV) | 62% | 42,44 | 2,52 | 6,97 | 4,47 | 42,0 | 2,7 | 6,7 | 4,2 |
| Ga(OCOFC ₃) ₃ •3Py (nV) | 55% | 39,01 | 2,30 | 6,50 | 11,43 | 38,1 | 2,9 | 6,3 | 11,6 |
| In(OCOFC ₃) ₃ •3Py (nV) | 64% | 36,47 | 2,17 | 6,09 | 16,62 | 36,4 | 2,7 | 6,1 | 16,8 |
| Al(OCOFC ₃) ₃ •3DMF (nV) | 51% | 31,27 | 3,64 | 7,29 | 4,68 | 31,2 | 4,1 | 7,4 | 3,9 |
| Ga(OCOFC ₃) ₃ •3DMF (nV) | 45% | 32,80 | 2,39 | 6,70 | 11,43 | 29,1 | 3,6 | 8,4 | 12,3 |

Al(OCOFC₃)₃•3DMSO

Al(OCOFC₃)₃•3DMSO (nV) wurde in Analogie zu den Komplexen mit Stickstoffbasen dargestellt. Ausbeute 35%. Ber.: C 24,02; H 3,24; Al 4,50%. Gef.: C 24,7; H 3,4; Al 4,05%.

Tetrahydrofuran Komplexe von Aluminium-, Gallium- und Indium-tris-trifluoracetat

Zur Untersuchung des Komplexbildungsvermögens von Tetrahydrofuran wurden die Trifluoracetate unter gelindem Erwärmen in abs. Tetrahydrofuran gelöst und der Lösung pro 0,01 Mol Trifluoracetat 20 ml abs. Petroläther (Kp. 40–80°) zugesetzt. Nach dem Abkühlen fiel ein weißer kristalliner Niederschlag aus, der nach Abfiltrieren mit abs. Petroläther gewaschen wurde.

Ausbeuten und Analysen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

TABELLE 4

AUSBEUTEN UND ANALYSEN FÜR DIE KOMPLEXE VON $M(\text{OCOCF}_3)_3$ MIT THF

| Komplex | Ausbeute bezüglich $M(\text{OCOCF}_3)_3$ | Analyse | | Gefunden | | | |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------|------|----------|------|-----|------|
| | | Berechnen C | H | M | C | H | M |
| $\text{Al}(\text{OCOCF}_3)_3 \cdot \text{THF}$ | 37% | 27,41 | 1,83 | 6,15 | 26,8 | 2,4 | 6,0 |
| $\text{Ga}(\text{OCOCF}_3)_3 \cdot \text{THF}$ | 28% | 24,94 | 1,62 | 14,55 | 24,7 | 2,9 | 14,7 |
| $\text{In}(\text{OCOCF}_3)_3 \cdot \text{THF}$ | 25% | 22,84 | 1,52 | 21,80 | 22,4 | 2,0 | 22,6 |

Trifluoracetato-Komplexe (nV)

Äquimolare Mengen von CsOCOCF_3 und $M(\text{OCOCF}_3)_3$ wurden in trockenem Acetonitril $\frac{1}{2}$ h unter Rückfluß bis zur Lösung erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verblieb der Komplex $\text{Cs}[M(\text{OCOCF}_3)_4]$ in quantitativer Ausbeute. Bei Verwendung von Py und *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel kristallisierten die Komplexe mit wechselnden Mengen Kristallsolvens aus. Analyse: $\text{Cs}[\text{Al}(\text{OCOCF}_3)_4]$: Ber.: Al 4,40; Cs 21,71; C 15,70; H 0,0%. Gef.: Al 4,6; Cs 21,0; C 15,3; H 0,6%. $\text{Cs}[\text{Ga}(\text{OCOCF}_3)_4]$: Ber.: Cs 20,29; Ga 10,64; C 14,67; H 0,0%. Gef.: Cs 20,0; Ga 10,8; C 14,9; H 0,5%. $\text{Cs}[\text{In}(\text{OCOCF}_3)_4]$: Ber.: Cs 18,99; In 16,40; C 13,72; H 0,0%. Gef.: Cs 19,4; In 16,1; C 14,1; H 0,7%.

*Höhere Perfluorcarboxylate**Beispiel Perfluorbutyrate. Allgemeine Arbeitsvorschrift*

0,01 Mol Metalltrifluoracetat wurde mit 0,08 Mol Perfluorbuttersäure und 30 ml Benzol versetzt und 48 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde langsam über eine Kolonne bis fast zur Trockne abdestilliert und der Rückstand im Vak. getrocknet. Die Ausbeute an Trisperfluorbutyrat war quantitativ. Analyse: $\text{Ga}(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_3$, (Zers. P. 340°): Ber.: Ga 9,84; C 18,38; H 0,0%. Gef.: Ga 9,9; C 18,9; H 0,6%. $\text{In}(\text{OCOC}_3\text{F}_7)_3$: Ber.: In 15,18; C 19,14; H 0,0%. Gef.: In 15,2; C 19,2; H 0,7%.

DANKSAGUNG

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung durch Personal- und Sachmittel.

LITERATUR

- 1 Vgl. z. B. F. A. COTTON UND G. WILKINSON, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1967, S. 239 ff. und 408 ff.
- 2 E. SPINNER, *J. Chem. Soc.*, (1964) 4217.
- 3 J. O. HALFORD, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 830.
- 4 S. FORSEN, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 595.
- 5 P. SARTORI UND M. WEIDENBRUCH, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2049.
- 6 N. FUSON, M. L. JOSIEN UND E. A. JONES, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 1627.
- 7 W. KLEMM UND H. KILLIAN, *Z. anorg. Chem.*, 241 (1939) 93.
- 8 N. N. GREENWOOD UND T. S. SRIVASTAVA, *J. Chem. Soc. (A)*, (1966) 267.
- 9 L. MÖGELE, *Z. anorg. Chem.*, 364 (1969) 100.
- 10 J. LEWIS, J. R. MILLER, R. L. RICHARDS UND A. THOMPSON, *J. Chem. Soc.*, (1965) 5850.
- 11 W. GERRARD, F. LAPPERT UND R. SHAFFERMANN, *J. Chem. Soc.*, (1958) 3648.
- 12 H. R. APPELL, *U.S. Pat.*, 2,882,289, (1959) (Universal Oil Products); *Chem. Abs.*, 53 (1959) 22883.