

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON TETRAFLUORISONICOTINSÄURE-DERIVATEN DER NEBENGRUPPE II

P. SARTORI UND H. ADELT*

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen (Bundesrepublik Deutschland)
(Eingegangen am 18. Januar 1973)

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend von 2,6-Dichlorpyridin konnte über Pentachlorpyridin, Pentafluorpyridin und 4-Cyanotetrafluorpyridin (Tetrafluorisonicotinsäurenitril), Tetrafluorisonicotinsäure in guten Ausbeuten dargestellt werden. Ihre Salze mit Zn, Cd und Hg^{II} sind gute Ausgangsmaterialien für die Darstellung von 4-Tetrafluorpyridylderivaten der genannten Metalle. Ihre Massenspektren werden diskutiert.

SUMMARY

Starting from 2,6-dichloropyridine, tetrafluoro-isonicotinic acid may be prepared in good yield via pentachloropyridine, pentafluoropyridine and 4-cyanotetrafluoropyridine. The salts of tetrafluoro-isonicotinic acid with Zn, Cd and Hg^{II} may be used as starting materials for the preparation of 4-tetrafluoropyridyl derivatives of these elements. The mass spectra of these compounds are discussed.

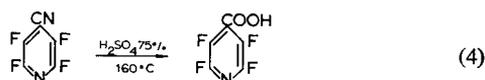
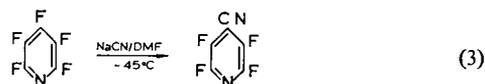
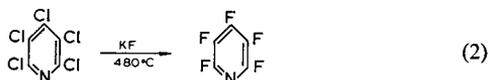
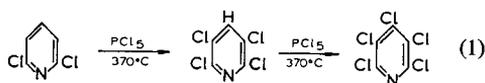
EINLEITUNG

Von den drei isomeren Tetrafluorpyridincarbonsäuren als den einfachsten Vertretern der Reihe der perfluorierten heteroaromatischen Monocarbonsäuren ist die erstmals von Haszeldine *et al.*¹ dargestellte Tetrafluorisonicotinsäure (I) (Tetrafluorpyridin-4-carbonsäure) am leichtesten zugänglich.

Mit Derivaten dieser Säure sollte es in Analogie zu entsprechenden Verbindungen der Pentafluorbenzoesäure² möglich sein, durch thermische Reaktionen zu definierten Tetrafluorpyridyl-4-Verbindungen zu gelangen.

* Mitteilung 8 über Reaktionen von Perfluormonocarbonsäuren. Mitteilung 7: P. SARTORI UND M. THOMZIK, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 393.

Wir stellten die Säure durch Kombination und Modifizierung einiger im Prinzip bereits beschriebener Verfahrensschritte aus technisch zugänglichem 2,6-Dichlorpyridin nach den Reaktionen (1)–(4) dar:



(I)

DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE

Verbindung (I) soll nach Literatur-Angaben³ mit $pK = 3,21$ eine nur mäßig starke Säure sein. Auf Grund unserer Meßergebnisse für Pentafluorbenzoesäure⁴ ($pK = 1,52$), Tetrafluorophthalsäure ($pK_1 = 1,71$; $pK_2 = 3,61$), Tetrafluorisonphthalsäure ($pK_1 < 1,0$; $pK_2 = 2,42$) und Trifluorpyridin-3,4-dicarbonsäure ($pK_1 = 1,62$; $pK_2 = 3,37$)⁵ erscheint der pK Wert von (I) zu hoch. Mit der Neubestimmung des Wertes sind wir beschäftigt.

Im Gegensatz zur Pentafluorbenzoesäure ist (I) in Wasser sehr gut löslich, wobei sicher die geringe Hydrophobie durch Anwesenheit des Stickstoffs im Kern die entscheidende Rolle spielt. Das Stickstoffatom ist aber ebensowenig wie im Pentafluorpyridin noch basisch. Das dadurch bedingte Fehlen betainartiger Strukturen erklärt den relativ niedrigen Schmelzpunkt von 104° im Vergleich zur Isonicotinsäure (317°). Thermisch ist die Säure bis etwa $210\text{--}230^\circ$ stabil, dagegen decarboxylieren ihre Salze, wie z.B. das Na-Salz schon in heisser, wäßriger Lösung bei pH 5–8.

Tetrafluorisonicotinate der Nebengruppe II

Salze dieser Gruppe boten die beste Aussicht, durch anschließende thermische Decarboxylierung zu Perfluorpyridyl-Metall-Verbindungen mit definierter Substituentenstellung zu gelangen.

Die Darstellung des Zn- bzw. Cd-Salzes erfolgte durch Neutralisation einer wäßrigen Suspension von basischem Zinkcarbonat bzw. Cadmiumcarbonat mit (I). Diese Salze waren wasserlöslich und wurden durch Eindampfen i. Vak. bei niedriger Temperatur oder durch Ätherextraktion isoliert.

Das Hg^{II} -Salz wurde aus Hg^{II} acetat und (I) als in Wasser schwer lösliche Verbindung erhalten.

Thermische Zersetzung der Salze

Die Differentialthermoanalyse zeigte bei den drei Salzen mit zunehmendem Atomgewicht des Kations sinkende thermische Beständigkeit. Die Zersetzung selbst erfolgte exotherm und lieferte präparativ unter CO_2 -Entwicklung bei Zn- und Cd-Salz sofort das entsprechende Metall-bis-(4,4'-tetrafluorpyridyl) während das Hg-Salz stufenweise decarboxyliert wurde.

Zink-bis-tetrafluorisonicotinat

Die Thermolyse erfolgte bei $300^\circ/10^{-1}$ Torr und lieferte während der Pyrolyse sublimierendes $\text{Zn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (II) neben CO_2 . Verbindung (II) ließ sich im Anschluß an die während der Pyrolyse erfolgende Sublimation bis 250° nicht wieder sublimieren, war unlöslich in Äther, Benzol und n-Hexan, löste sich aber monomer in Aceton und Pyridin und wurde von Salzsäure hydrolytisch gelöst. In seinem Sublimations- und Löslichkeitsverhalten ähnelt (II) sehr dem Bis-pentafluorphenyl-Zink², sodaß offensichtlich der Stickstoff des perfluorierten aromatischen Ringes auf das Verhalten von (II) keinen oder nur geringen Einfluß besitzt.

Cadmium-bis-tetrafluorisonicotinat

Dessen Thermolyse erfolgte bereits bei $260^\circ/10^{-1}$ Torr. Auch hier sublimierte das entstehende $\text{Cd}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (III) während der Pyrolyse und war dann nicht mehr sublimierbar. Im Gegensatz zu (II) war jedoch eine Lösung von frisch dargestelltem (III) in Aceton bei Raumtemp. nicht haltbar und trübte sich opaleszierend, ohne daß sich die analytische Zusammensetzung veränderte. Schon eine frisch bereitete Lösung von eben dargestelltem (III) in Aceton zeigte ein wesentlich höheres Mol.-Gew., als dem Monomeren entspricht. Wie die Assoziation zustande kommt, läßt sich noch nicht klären.

Quecksilber(II)-bis-tetrafluorisonicotinat

Die gesteigerte thermische Empfindlichkeit des Hg^{II} -Salzes gestattete es, die Pyrolyse in zwei deutlich voneinander abgesetzten Stufen durchzuführen.

Bei $205\text{--}210^\circ$ trat i. Vak. unter vollständiger Sublimation die Entwicklung von wenig mehr als 1 Mol CO_2 pro Mol Hg^{II} -Salz auf. Das gebildete Sublimat erwies sich als Quecksilber(II)-(4-tetrafluorpyridyl)-tetrafluorisonicotinat (IV). Schon dessen einfache Reaktionen in wäßriger Suspension zeigen, daß es nicht imstande ist, Hg^{2+} -Ionen zu liefern, sondern offensichtlich unter Bildung von R_fHg^+ -Kationen dissoziiert. Mit Jodid-Ionen fällt ein gelber Niederschlag, kein rotes Hg_2J_2 , mit Natronlauge ergibt sich eine schwarze Fällung, kein gelbes HgO , eine wäßrige Suspension von (IV) hat einen pH-Wert von ca. 3–4. Auch in Aceton ist (IV) nach Aussage der Mol.-Gew.-Bestimmung stark dissoziiert. Durch halbkonz. Salzsäure läßt es sich in der Kälte spalten, (I) wird zurückgewonnen. Im

Massenspektrum von (IV) zeigt sich neben dem Molekül-Ion bei m/e 546 (bezogen auf das Quecksilberisotop 202) mit fast gleicher Intensität auch m/e 502, das dem $\text{Hg}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$, also dem vollständig decarboxylierten Produkt entspricht. Wie aber ein metastabiler Peak bei 462 zeigt (ber. 461,5) erfolgt der Übergang $546 \rightarrow 502$ erst im Massenspektrographen. Auch IR-spektroskop. zeigt sich das Vorhandensein einer Carboxylgruppe in (IV) durch die typische $\nu(\text{C}=\text{O})$ bei 1620 cm^{-1} an.

Eine vollständige Decarboxylierung des Hg^{II} -bis-tetrafluorisonicotinats erfolgte in einem auf 0,1 Torr evakuierten und in seiner ganzen Länge auf 235° erhitzten Bombenrohr. Dabei bildete sich durch Sublimation bei $190^\circ/0,1$ Torr leicht zu reinigendes Quecksilber-bis-(4,4'-tetrafluorpyridyl) (V), das scharf bei $192,5\text{--}193^\circ$ schmolz, während für auf konventionelle Weise aus Tetrafluorpyridin-4-magnesium bromid und HgCl_2 hergestelltes (V) ein Fp. von $201\text{--}202^\circ$ angegeben wird⁶. Massenspektrum und IR-Spektrum wiesen die Reinheit von (V) aus.

Massenspektroskopische Untersuchung der Derivate des Zn, Cd und Hg

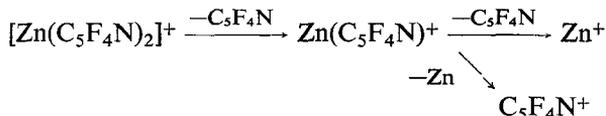
Wie schon bei der thermischen Zersetzung der Salze erwähnt, sind Zn- und Cd-bis-4,4'-tetrafluorpyridyl nur im Augenblick des Entstehens aus den Tetrafluorisonicotinaten im Vakuum flüchtig. Einmal kondensiert, gelingt es nicht, sie wieder unzersetzt zu verflüchtigen. Daher lassen sich weder von gealtertem $\text{Zn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ noch von $\text{Cd}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ Massenspektren erhalten, die der unzersetzten Verbindung entsprechen. Die Beobachtung, daß die Verbindungen (II) und (III) während ihrer Bildung durch Decarboxylierung des Zn- bzw. Cd-Salzes von (I) flüchtig sind, ermöglicht aber doch die Aufnahme ihrer Massenspektren, indem die thermische Zersetzung der Salze in dem auf 250° erhitzten Einlaßteil des Massenspektrometers im dort herrschenden Vakuum durchgeführt wird. Auf diese Weise unterbleiben offensichtlich die Sekundärreaktionen, welche dazu führen, daß (II) und (III) nach der ersten Sublimation nicht mehr zu verflüchtigen sind.

Die Zuordnung der Massensignale wird durch die typischen Isotopenmuster von Zn, Cd und Hg sehr erleichtert, die eine klare Unterscheidung von metallhaltigen und metallfreien Fragmenten zulassen.

In Abhängigkeit vom Metall lassen sich aus den Massenspektren folgende Schlüsse ziehen.

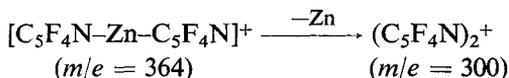
Zn-Verbindungen

Das Zn-Salz besitzt die höchste thermische Beständigkeit unter den drei untersuchten Salzen. Diese reicht aus, daß ein Teil des Salzes die thermische Zersetzung im Einlaßteil des Massenspektrometers übersteht. Als massehöchstes Ion tritt das Molekülion $\text{Zn}(\text{OCOC}_5\text{F}_4\text{N})_2^+$ auf ($m/e = 452$ bezogen auf das Zinkisotop 64). Weiterhin läßt sich das präparativ nicht faßbare $\text{C}_5\text{F}_4\text{NZn-OCOC}_5\text{F}_4\text{N}$ ($m/e = 408$) nachweisen, die höchste Intensität weist aber $\text{Zn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2^+$ ($m/e = 364$) auf. Seine Fragmentierung verläuft weiter hauptsächlich nach den Zerfallsschritten:



Der $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ -Rest weist als weitere Zerfallsschritte die Abspaltung von F ($\rightarrow \text{C}_5\text{F}_3\text{N}^+$; $m/e = 131$), 2F ($\rightarrow \text{C}_5\text{F}_2\text{N}^+$; $m/e = 112$), CF ($\rightarrow \text{C}_4\text{F}_3\text{N}^+$; $m/e = 119$) und CF_2 ($\rightarrow \text{C}_4\text{F}_2\text{N}^+$; $m/e = 100$) auf. Nur in sehr untergeordnetem Maße beobachtet man bei den Verbindungen $\text{Zn}(\text{OCOC}_5\text{F}_4\text{N})_2$, $\text{C}_5\text{F}_4\text{NZnOCOC}_5\text{F}_4\text{N}$ und $\text{Zn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ Fluorabspaltung (Bruchstücke mit $m/e = 431$, 389 und 345).

Bemerkenswert ist, daß hier auch die sonst hauptsächlich bei Organo-Quecksilberverbindungen beschriebene « Metallausstößung » auftritt:



obwohl kein metastabiler Peak im Massenspektrum diesem Vorgang zuzuordnen ist. Dies deckt sich jedoch mit Befunden an Hg-Verbindungen⁷. Fernerhin zeigt sich die Tendenz zur Ausbildung von Zn-F-Bindungen im Auftreten des Ion ($\text{C}_5\text{F}_4\text{NZnF}$)⁺ mit $m/e = 233$.

Die positive Ladung der Zn-haltigen Bruchstücke scheint überwiegend vom Zn festgehalten zu werden, wie die hohe Intensität des Zn^+ -Ions zeigt.

Cd-Verbindungen

Das thermisch weniger stabile $\text{Cd}(\text{OCOC}_5\text{F}_4\text{N})_2$ tritt unter gleichen Bedingungen im Massenspektrometer nicht mehr unzersetzt in Erscheinung. Massehöchstes Ion ist mit geringer Intensität das präparativ nicht faßbare $\text{C}_5\text{F}_4\text{NCd-OCOC}_5\text{F}_4\text{N}^+$ ($m/e = 458$ bezogen auf ^{114}Cd). Überwiegend tritt jedoch $(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2\text{Cd}^+$ auf, aus dem unter Abspaltung von $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ das $[\text{C}_5\text{F}_4\text{NCd}]^+$ entsteht, dessen Zerfall weiter zu $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ und Cd geht. Fluorabspaltung aus dem Ion $[(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2\text{Cd}]^+$ tritt nur in ganz geringem Umfang auf, ebenso unterbleibt die Bildung von $\text{C}_5\text{F}_4\text{NCdF}$. Während die Metallausstößung vollständig unterbleibt und damit kein $(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ auftritt, bildet sich während der thermischen Zersetzung des Cd-Salzes im Einlaß offensichtlich etwas Tetrafluorisonicotinsäureanhydrid $(\text{C}_5\text{F}_4\text{NCO})_2\text{O}$ ($m/e = 372$) das als Folgeprodukt auch das Bis-tetrafluorpyridyl-keton $\text{C}_5\text{F}_4\text{N-CO-C}_5\text{F}_4\text{N}$ ($m/e = 328$) liefert.

Der Zerfall von $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}^+$ unter Bildung der Fragmente $\text{C}_4\text{F}_2\text{N}^+$ ($m/e = 100$) und $\text{C}_4\text{F}_3\text{N}^+$ ($m/e = 119$) kann sowohl durch Verlust von CF_2 aus $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}^+$ erfolgen (metastabiler Peak bei 66,7), als auch über $\text{C}_5\text{F}_3\text{N}^+$, unter Verlust von CF ($m/e = 131 \rightarrow m/e = 100$) bzw. durch Verlust von CF aus $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}^+$ unter Bildung von $\text{C}_4\text{F}_3\text{N}^+$ ($m/e = 150 \rightarrow m/e = 119$).

Die Intensität von Cd^+ ist noch so groß, daß die Annahme gerechtfertigt ist, daß die positive Ladung der Cd-haltigen Fragmente überwiegend vom Cd selbst getragen wird.

Hg-Verbindungen

Das Hg-bis-tetrafluorisonicotinat zeigt die geringste thermische Stabilität, die beiden Decarboxylierungsstufen liegen aber temperaturmäßig soweit getrennt, daß eine präparative Isolierung von $C_5F_4NHgOCOC_5F_4N$ (IV) und $(C_5F_4N)_2Hg$ (V) erfolgen konnte. Die beiden Verbindungen wurden getrennt voneinander massenspektroskopisch untersucht. Verbindung (IV) erwies sich im Massenspektrum als recht stabil. Es lieferte als Bruchstücke zunächst das Produkt der CO_2 -Eliminierung (V) ($m/e = 546 \rightarrow m/e = 502$, bezogen auf das Quecksilberisotop 202, metastabiler Peak bei 461,5). Von hier an sind die Massenspektren von reinem 5 und 4 nach kleineren Massenzahlen identisch. Es erfolgt ausschließlich Spaltung der Hg-C-Bindung unter Bildung von $C_5F_4N^+$ ($m/e = 150$) und $HgC_5F_4N^+$ ($m/e = 352$). Der weitere Zerfall von $HgC_5F_4N^+$ scheint in der Hauptsache so zu verlaufen, daß die positive Ladung am C_5F_4N -Bruchstück bleibt, da die Intensität des Hg^+ -Ions sehr gering ist. Ein Intermediärprodukt der Art $C_5F_4NHgF^+$ oder HgF^+ (bzw. HgF_2^+ wird nicht beobachtet, ebenso unterbleibt die Ausstoßung von Hg vollständig. Dies entspricht etwa dem Verhalten von $(C_6F_5)_2Hg^8$, steht aber im Gegensatz zum Verhalten der schon erwähnten⁷ Organo-Quecksilberverbindungen.

Zusammenfassend läßt sich also feststellen, daß im Bereich der Perfluorpyridylverbindungen der Nebengruppe II die Tendenz zur Fragmentierung unter alleiniger Spaltung der Metall-C-Bindung von Zn zum Hg hin zunimmt. Metallausstoßung wird nur beim Zn beobachtet. Die Cd- und Hg-Verbindungen verhalten sich weitgehend analog den Verbindungen $Cd(C_6F_5)_2^9$ und $Hg(C_6F_5)_2$, während sich $Hg(C_6H_5)_2$ und verwandte Verbindungen⁷ mehr wie Zn $(C_5F_4N)_2$ verhalten.

EXPERIMENTELLES

IR-Spektren wurden mit einem Gitterspektrometer Typ 521 von Perkin-Elmer Co., Bodenseewerk, Überlingen aufgenommen. Massenspektren wurden mit dem Gerät Varian MAT CH5-3 aufgenommen. DTA-Messungen erfolgten mit dem Gerät Typ 404T der Fa. Netsch, Selb. Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät Mettler FP1 bei 2° min^{-1} bestimmt.

Tetrafluorisonicotinsäure

(a) Pentachlorpyridin

In Abänderung der in der Literatur¹⁰ beschriebenen Darstellungsmethode wurde 2,6-Dichlorpyridin als Ausgangsmaterial benutzt:

2,6-Dichlorpyridin [104 g (0,7 Mol)] wurde mit 550 g (2,6 Mol) PCl_5 im Autoklaven bei 370° und 48 Stunden umgesetzt. Nach vorsichtiger Hydrolyse wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert und das gebildete rohe 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit $CaCl_2$ isoliert. Fp. 95° (Lit.¹¹ 91°).

Je 109 g (0,5 Mol) 2,3,5,6-Tetrachlorpyridin wurden erneut mit 580 g

(2,6 Mol) PCl_5 48 Stunden lang bei 370° chloriert und wie vorstehend aufgearbeitet. Es wurden 114 g (0,45 Mol) Pentachlorpyridin, Fp. $112\text{--}115^\circ$ (Lit.¹⁰ $125\text{--}126^\circ$) erhalten, dessen Reinheit für die weiteren Umsetzungen ausreichte.

(b) *Pentafluorpyridin*

Durch 19-stündige Umsetzung von Pentachlorpyridin mit KF im Autoklaven bei 500° konnte entsprechend den Angaben von Haszeldine *et al.*² und Musgrave *et al.*¹⁰ Pentafluorpyridin in 50,1 proz. Ausbeute erhalten werden. Wurden die gleichzeitig gebildeten Fluorchlor-Pyridine einem erneuten Halogen-austausch unter gleichen Bedingungen unterworfen, ließ sich die Ausbeute auf 60,5% steigern. Kp. $83\text{--}85^\circ$, n_D^{20} 1,3816.

(c) *Tetrafluorisonicotinsäurenitril*

In Abänderung eines Vorschlags von Haszeldine *et al.*¹² wurden 10 g (57,8 mMol) Pentafluorpyridin mit 80 ml DMF gemischt und bei -40° bis -50° , 3 g (61,2 mMol) NaCN in kleinsten Portionen zugegeben. Nach einstündigem Rühren bei -50° wurde auf Raumtemp. erwärmt, mit 250 ml Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach Trocknen mit CaCl_2 wurden durch Destillation 6,05 g (34,3 mMol, 58%) Tetrafluorisonicotinsäurenitril (Fp. 67° , Kp. 154°) isoliert.

(d) *Tetrafluornicotinsäure*

Aus dem Tetrafluorisonicotinsäurenitril ließ sich nach Haszeldine *et al.*¹² durch rasche Verseifung bei 160° mit 75-prozentiger H_2SO_4 Tetrafluorisonicotinsäure gewinnen und durch Sublimation bei $90^\circ/1$ Torr reinigen. Ausbeute 71% bezogen auf Nitril, Fp. $104\text{--}105^\circ$.

Salze der Tetrafluorisonicotinsäure

Die Salze der Säure mit Zn, Cd (und Tl!) wurden durch Umsetzen der entsprechenden Carbonate in wäßriger Suspension mit einem ganz geringen Überschuß Säure, Ausäthern der Lösung und Eindampfen im Vakuum erhalten.

Analyse: $\text{Zn}(\text{OCOC}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (nV); Zers. P. 300° , Ausbeute 94%. Ber.: Zn, 14,42; C, 31,78%. Gef.: Zn, 14,8; C, 30,5%. $\text{Cd}(\text{OCOC}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (nV); Zers. P. 260° , Ausbeute 92%. Ber.: Cd, 22,46; C, 28,79; N, 5,60%. Gef.: Cd, 22,5; C, 27,4; N, 5,0%. $\text{TlOCOC}_5\text{F}_4\text{N}$ (nV); Fp. 135° , Zers. P. 168° , Ausbeute 86%. Ber.: Tl, 51,30; C, 18,09; N, 3,52%. Gef.: Tl, 52,6; C, 17,0; N, 3,4%.

Massenspektrum von $\text{Zn}(\text{OCOC}_5\text{F}_4\text{N})_2^*$: 452 M^+ (7,0)**, 431 $[\text{M}-\text{F}]^+$ (1,4), 408 $[\text{M}-\text{CO}_2]^+$ (38,0), 389 $[\text{M}-(\text{CO}_2, \text{F})]^+$ (4,2), 364 $(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2\text{Zn}^+$ (100), 345 $\text{C}_5\text{F}_4\text{NZnC}_5\text{F}_3\text{N}^+$ (4,2), 300 $(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2^+$ (21,1), 281 $\text{C}_5\text{F}_4\text{NC}_5\text{F}_3\text{N}^+$ (4,2), 233 $\text{C}_5\text{F}_4\text{NZnF}^+$ (91,5), 214 $\text{C}_5\text{F}_4\text{NZn}^+$ (129,5), 150 $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}^+$ (35,2), 131 $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}^+$ (50,7), 119 $\text{C}_4\text{F}_3\text{N}^+$ (7,0), 112 $\text{C}_5\text{F}_2\text{N}^+$ (154,9), 100 $\text{C}_4\text{F}_2\text{N}^+$ (90,1), 64 $^{64}\text{Zn}^+$ (63,4).

* Alle Werte von Zn-haltigen Fragmenten bezogen auf das Zn-Isotop 64.

** Rel. Intensität (%).

Massenspektrum von $\text{Cd}(\text{OCOC}_5\text{F}_4\text{N})_2^\dagger$: 458 $\text{C}_5\text{F}_4\text{NCdOCOC}_5\text{F}_3\text{N}^+$ (0,7)**, 414 $(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2\text{Cd}^+$ (14,4), 395 $\text{C}_5\text{F}_4\text{NCdC}_5\text{F}_3\text{N}^+$ (0,4), 372 $(\text{C}_5\text{F}_4\text{NCO})_2\text{O}^+$ (0,7), 328 $(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2\text{CO}^+$ (4,8), 264 $\text{C}_5\text{F}_4\text{NCd}^+$ (16,7), 150 $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}^+$ (100), 131 $\text{C}_5\text{F}_3\text{N}^+$ (28,9), 119 $\text{C}_4\text{F}_3\text{N}^+$ (7,0), 114 $^{114}\text{Cd}^+$ (27,8), 100 $\text{C}_4\text{F}_2\text{N}^+$ (36,6).

Das Hg^{II} -Salz wurde in folgender Weise dargestellt: 10,0 g (31 mMol) $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ und 13,0 g (67 mMol) Tetrafluorisonicotinsäure wurden in jeweils 100 ml Wasser bei Raumtemp. gelöst und das Hg^{II} acetat mit wenig Essigsäure angesäuert. Nach dem Vereinigen der Lösung fiel das perlmutterartig glänzende $\text{Hg}(\text{OCOC}_5\text{F}_4\text{N})_2$ aus.

Analyse: $\text{Hg}(\text{OCOC}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (nV); Fp. 205–210°, Zers. P. 205/235°, Ausbeute 95%. Ber.: Hg, 34,07; C, 24,48; N, 4,76%. Gef.: Hg, 34,0; C, 24,8; N, 4,2%.

Metall-4-tetrafluorpyridyl-Derivate

Allgemeines Verfahren bei präparativen Thermolysen

Das zu pyrolysierende Salz wurde in einer auf 0,1 Torr evakuierten Steckfalle mit wassergekühltem Sublimationsfinger auf die vorher durch DTA festgestellte Pyrolysetemperatur erhitzt. Während der Pyrolyse entweichende gasförmige Produkte wurden in nachgeschalteten Kühlfallen ausgefroren und anschließend identifiziert. Das bei der Pyrolyse entstehende Metallderivat sublimierte im Augenblick der Decarboxylierung an den Sublimationsfinger.

Zink-bis-(4,4'-tetrafluorpyridyl) (II) (nV): 5,0 g (11 mMol) Zinktetrafluorisonicotinat lieferten bei der Pyrolyse bei 300° in wenigen Minuten 3,06 g (8,4 mMol = 76%) $\text{Zn}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (II), Fp. 250° (Zers.) als bräunliches nicht kristallines Pulver.

Analyse: Ber.: Zn, 17,89; C, 33,15; N, 7,68%. Gef.: Zn, 17,1; C, 32,5; N, 7,5%. Mol.-Gew.: ber. 365,5, gef. 353,5 (dampfdruckosmometr. in Aceton); Molmasse 364 (massenspektrometr. bezogen auf das Zn-Isotop 64). Das gasförmige Produkt wurde als CO_2 identifiziert und mit 99% der theoretischen Menge isoliert.

Cadmium-bis-(4,4'-tetrafluorpyridyl) (III) (nV): 5,0 g (10 mMol) Cadmiumtetrafluorisonicotinat ergaben analog bei 260° 3,25 g (7,9 mMol = 79%) $\text{Cd}(\text{C}_5\text{F}_4\text{N})_2$ (III), Fp. 300° (Zers.) als weißes, beim Stehen oberflächlich gelb werdendes, nichtkristallines Pulver.

Analyse: Ber.: Cd, 27,25; C, 29,11; N, 6,79%. Gef.: Cd, 26,0; C, 29,1; N, 5,3%. Mol.-Gew.: ber. 412,5, gef. 596,8 (dampfdruckosmometrisch in Aceton); Molmasse 414 (massenspektrometr. bezogen auf das Cd-Isotop 114).

Quecksilber-(4-tetrafluorpyridyl)-tetrafluorisonicotinat (IV) (nV): 2,52 g (4,3 mMol) Quecksilbertetrafluorisonicotinat lieferten bei 205–210° in 12 Stunden 2,0 g (3,7 mMol = 86%) $\text{C}_5\text{F}_4\text{NHgOCOC}_5\text{F}_4\text{N}$ (IV). Fp. 208–209° als weißes, kristallines Pulver.

** Rel. Intensität (%).

† Alle Werte von Cd-haltigen Fragmenten bezogen auf das Cd-Isotop 114.

Analyse: Ber.: Hg, 36,83; C, 24,25; N, 5,14%. Gef.: Hg, 37,1; C, 25,7; N, 4,8%. Mol.-Gew.: ber. 544,8, gef. 414 (osmometr. in Aceton), Molmasse 546 (bezogen auf das Hg-Isotop 202).

Massenspektrum von $C_5F_4NHgOCOC_5F_4N^*$: 546 M^+ (44)**, 502 $[M-CO_2]^+$ (32), metastabiler Peak bei 462–461,5, 352 $C_5F_4NHg^+$ (95), 202 $^{202}Hg^+$ (8), 178 $C_5F_4NCO^+$ (8), 150 $C_5F_4N^+$ (100).

Als Pyrolysegas entstand CO_2 .

Quecksilber-bis-(4,4'-tetrafluorpyridyl) (V) (nV): 2,9 g (4,9 mMol) Quecksilbertetrafluorisonicotinat wurden im evakuierten Bombenrohr 48 Stunden auf 235° erhitzt. Das gebildete Produkt wurde bei 180–190°/0,1 Torr resublimiert und ergab 1,84 g (3,7 mMol = 75%) $Hg(C_5F_4N)_2$ (V), Fp. 193° (Lit.⁶ 201–202°).

Analyse: Ber.: Hg, 40,06; C, 23,99; N, 5,6%. Gef.: Hg, 40,1; C, 23,9; N, 5,1%. Mol.-Gew.: ber. 500,7. Molmasse 502 (massenspektrometrisch, bezogen auf das Hg-Isotop 202).

Massenspektrum von $Hg(C_5F_4N)_2^*$: 502 M^+ (37)**, 352 $[M-C_5F_4N]^+$ (13), 202 $^{202}Hg^+$ (1,6), 150 $C_5F_4N^+$ (100), 131 $C_5F_3N^+$ (5), 119 $C_4F_3N^+$ (21), 112 $C_5F_2N^+$ (2), 105 $C_4F_3N^+$ (18), 100 $C_4F_2N^+$ (58).

Das Pyrolysegas war reines CO_2 .

DANKSAGUNG

Wir danken der Fa. Chem. Fabrik Weyl AG für die Überlassung von 2,6-Dichlorpyridin, der Fa. ICI, Mond Division für Versuchsmengen Pentachlorpyridin. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

LITERATUR

- 1 R. E. BANKS, J. E. BURGESS, W. M. CHENG UND R. N. HASZELDINE, *J. Chem. Soc.*, (1965) 575.
- 2 P. SARTORI UND M. WEIDENBRUCH, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 3016.
- 3 R. D. CHAMBERS, F. G. DRAKESMITH UND W. K. R. MUSGRAVE, *J. Chem. Soc.*, (1965) 5045.
- 4 P. SARTORI UND R. WOLTER, unveröffentlicht; R. WOLTER, *Diplomarbeit*, Aachen, 1968.
- 5 P. SARTORI UND K. AHLERS, unveröffentlicht; K. AHLERS, *Diplomarbeit*, Aachen, 1971.
- 6 R. D. CHAMBERS, F. G. DRAKESMITH, J. HUTCHINSON UND W. K. R. MUSGRAVE, *Tetrahedron Letters*, 18 (1967) 1705.
- 7 S. W. BREUER, T. E. FEAR, P. H. LINDSAY UND F. G. THORPE, *J. Chem. Soc. (C)*, (1971) 3519.
- 8 S. C. COHEN UND E. C. TIFFT, *Chem. Comm.*, (1970) 226.
- 9 M. WEIDENBRUCH, *Habilitationschrift*, Aachen, 1971.
- 10 R. D. CHAMBERS, J. HUTCHINSON UND W. K. R. MUSGRAVE, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3573.
- 11 R. STROH in HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Band V, 3, Thieme, Stuttgart, 1962, S. 727.
- 12 R. E. BANKS, R. N. HASZELDINE UND J. M. YOUNG, *J. Chem. Soc.*, (1967) 2089.

* Alle Werte von Hg-haltigen Fragmenten bezogen auf das Hg-Isotop 202.

** Rel. Intensität (%).