

Received August 26, 1989, accepted October 29, 1989

PERFLUORORGANOTELLUR-VERBINDUNGEN: DIE SYNTHESEN VON

$C_6F_5TeTeC_6F_5$, $Hg(TeC_6F_5)_2$, $CF_3TeTeC_6F_5$, $CF_3TeC_6F_5$ UND PENTA-
FLUORPHENYLFURANEN [1]

REINER KASEMANN und DIETER NAUMANN*

Universität zu Köln, Institut für Anorganische Chemie,
Greinstr. 6, D-5000 Köln 41 (B.R.D.)

Professor Hans-Uwe Schuster zum 60. Geburtstag gewidmet.

SUMMARY

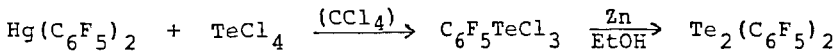
Bis(pentafluorophenyl)ditellurium $Te_2(C_6F_5)_2$ and the three new furan derivatives 2- and 3-pentafluorophenylfuran and 2,5-dihydro-2-pentafluorophenylfuran are prepared by irradiating a mixture of $Te(C_6F_5)_2$ and furan. $Te_2(C_6F_5)_2$ reacts with elemental mercury to yield $Hg(TeC_6F_5)_2$. From the reactions of $Te_x(CF_3)_2$ with $Te_x(C_6F_5)_2$ ($x = 1,2$) equilibria are formed with the unsymmetrical compounds $CF_3Te_xC_6F_5$. The syntheses, NMR, and mass spectra of these new compounds are described.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch photochemische Reaktion von $Te(C_6F_5)_2$ mit Furan werden Bis(pentafluorphenyl)ditellur $Te_2(C_6F_5)_2$ und die neuen Furan-Derivate 2- und 3-Pentafluorphenylfuran und 2,5-Dihydro-2-pentafluorphenylfuran dargestellt. $Te_2(C_6F_5)_2$ reagiert mit elementarem Quecksilber zu $Hg(TeC_6F_5)_2$. Bei den Reaktionen von $Te_x(CF_3)_2$ mit $Te_x(C_6F_5)_2$ ($x = 1,2$) stellen sich Gleichgewichte mit den unsymmetrischen Verbindungen $CF_3Te_xC_6F_5$ ein. Die Darstellungsmethoden, NMR- und Massenspektren der neuen Verbindungen werden beschrieben.

EINLEITUNG

In einer früheren Arbeit haben wir ein Verfahren beschrieben, mit dem $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ bei der photochemischen Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ mit Furan neben einigen neuen Trifluormethylfuran-Derivaten erstmals in präparativem Maßstab hergestellt werden konnte [2,3]. Es galt daher zu überprüfen, ob diese Methode als allgemeiner Weg zur Synthese von Bis(perfluororgano)ditellur-Verbindungen geeignet ist. Dies wird am Beispiel der C_6F_5 -Verbindungen untersucht. Über $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ist bisher nur von Kostiner *et al.* [4] berichtet worden. Es soll durch folgende Reaktionen in sehr geringer Ausbeute entstanden sein:

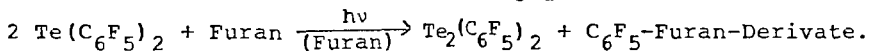


Außer einer Schmelzpunktsangabe und widersprüchlichen C-Analysen wurden keine weiteren Angaben gemacht. Eigene Versuche, auf diesem Weg $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ herzustellen, verliefen nicht erfolgreich.

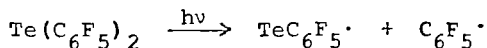
Wir berichten daher in dieser Arbeit über die erste photochemische Synthese von $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, die Trennung und Identifizierung neuer, durch direkte Umsetzung mit Furan leicht darstellbarer Pentafluorphenylfuran-Derivate, über die erste Synthese von $\text{Hg}(\text{TeC}_6\text{F}_5)_2$ sowie über die Gleichgewichtsreaktionen von $\text{Te}_x(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Te}_x(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ($x = 1,2$), bei denen die ebenfalls noch unbekanntens unsymmetrischen Perfluororganotellur-Verbindungen $\text{CF}_3\text{Te}_x\text{C}_6\text{F}_5$ ($x = 1,2$) gebildet werden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die photochemische Reaktion von $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit Furan verläuft analog zur Umsetzung von $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ mit Furan:

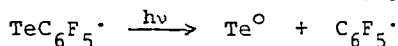


In einem Primärschritt wird $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ homolytisch gespalten:



Die C_6F_5 -Radikale reagieren rasch in einer bei den gewählten Bedingungen irreversiblen Reaktion zu den weiter unten beschriebenen Pentafluorphenylfuran-Verbindungen, während die

TeC₆F₅-Radikale zu Te₂(C₆F₅)₂ dimerisieren. Das bei dieser Reaktion ebenfalls entstehende elementare Tellur wird vermutlich aus den intermediären TeC₆F₅-Radikalen abgespalten:



Die Isolierung des auf diesem Weg erstmals in präparativem Maßstab erhaltenen Te₂(C₆F₅)₂ gelingt nach Abdestillieren des überschüssigen Furans und der C₆F₅-Furan-Derivate durch Sublimation des Rohprodukts. Nach zweifacher Kristallisation aus CCl₃F wird Te₂(C₆F₅)₂ als roter Festkörper in reiner Form gewonnen. Die Ausbeute nach Reinigung beträgt 66%. Der Schmelzpunkt wird zu 97-98°C bestimmt und liegt damit um 53°C höher als der von Kostiner *et al.* [4] angegebene Wert. Daraus ist zu schließen, daß das beschriebene Produkt kein oder nur sehr stark verunreinigtes Te₂(C₆F₅)₂ war.

Die Identifizierung von Bis(pentafluorphenyl)ditellur erfolgt durch ¹⁹F- und ¹²⁵Te-NMR- sowie Massenspektren. In Tab. 1 sind die chemischen Verschiebungen der E₂(C₆F₅)₂-Verbindungen (E = S, Se, Te) gegenübergestellt. Die chemische Verschiebung der o-Fluoratome zeigt in der Reihe S, Se, Te die erwartete Tieffeldverschiebung. Das ¹²⁵Te-Signal ist durch Kopplung mit zwei o-Fluoratomen zum Triplet aufgespalten, während in Te(C₆F₅)₂ eine Quintettaufspaltung auftritt. Das Massenspektrum zeigt den Molpeak mit 58% Intensität bezogen auf den Basispeak von TeC₆F₅⁺.

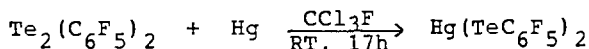
TABELLE 1

¹⁹F-NMR-Daten von E₂(C₆F₅)₂ und Hg(EC₆F₅)₂ (E = S, Se, Te) ^a

E	E ₂ (C ₆ F ₅) ₂			Hg(EC ₆ F ₅) ₂		
	δ (F _O)	δ (F _P)	δ (F _M)	δ (F _O)	δ (F _P)	δ (F _M)
S [5]	-134,1	-151,3	-162,9	-132,7	-157,4	-161,9
Se [5]	-125,8	-149,4	-159,8	-124,6	-156,7	-161,9
Te	-114,0	-149,4	-159,3	-112,5	-155,2	-161,3

^a chem. Verschiebung in ppm gegen CCl₃F.

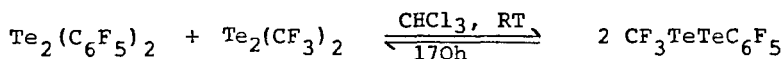
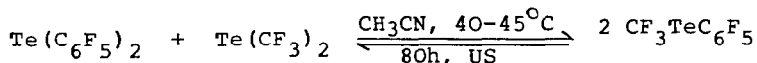
Mit Hg reagiert $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ zu der bisher nicht beschriebenen Verbindung $\text{Hg}(\text{TeC}_6\text{F}_5)_2$.



Das Reaktionsende ist leicht durch das Verschwinden der für Diorganoditellur-Verbindungen typischen roten Farbe erkennbar. $\text{Hg}(\text{TeC}_6\text{F}_5)_2$ ist ein hellgelber, licht- und temperaturempfindlicher Festkörper. Am Licht oder beim Erwärmen erfolgt bereits nach wenigen Stunden Zersetzung unter Schwarzfärbung; fluorhaltige Zersetzungsprodukte sind $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. In Tab. 1 sind die ^{19}F -NMR-Daten der Bis(pentafluorphenylchalkogen)quecksilber-Verbindungen gegenübergestellt.

Mit elementarem Fluor oder Xenondifluorid reagiert $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ zu $\text{C}_6\text{F}_5\text{TeF}_3$ [6].

Um zu untersuchen, ob auch unsymmetrische perfluorierte Diorganomono- und -ditellur-Verbindungen gebildet werden, wurden die entsprechenden Trifluormethyl- und Pentafluorphenyl-Derivate umgesetzt. Die Reaktionsverläufe wurden ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. In beiden Fällen stellen sich in Lösung Gleichgewichte ein:



Die unsymmetrischen Verbindungen konnten aus den Lösungen nicht isoliert werden. Die ^{19}F -NMR-Daten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Die ^{19}F -NMR-Signale der CF_3 -Gruppen in den $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{F}_5\text{-Te}$ -Verbindungen sind durch Kopplungen mit den beiden o-Fluoratomen der C_6F_5 -Gruppen zu Triplettts aufgespalten, wobei die Kopplungskonstante der Monotellur-Verbindung erwartungsgemäß größer ist als die der Ditellur-Verbindung. Das Integrationsverhältnis der F-Signale von $\text{CF}_3\text{Te}_x\text{C}_6\text{F}_5$ wird zu annähernd $\text{CF}_3:\text{F}_o:\text{F}_p = 3:2:1$ bestimmt.

Eine Gleichgewichtsreaktion von $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}_2$ und $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ wurde von Dance et al. [7] beschrieben. Hierfür wurde $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ nach der Methode von Kostiner et al. [4] herge-

TABELLE 2

¹⁹F-NMR-Daten von Perfluororganomono- und ditellur-Verbindungen

Verbindung	Chemische Verschiebung ^a			Kopplungskonstanten ^d		
	$\delta(\text{CF}_3)$	$\delta(\text{F}_O)$	$\delta(\text{F}_P)$	$\delta(\text{F}_M)$	$J(\text{CF}_3, \text{F}_O)$	$J(^{19}\text{F}(\text{CF}_3), ^{125}\text{Te})$
$\text{CF}_3\text{TeC}_6\text{F}_5^b$	-25,82(t)	-113,55(d,q,m)	-148,93(t,t)	-159,16(m)	3,8	97,9
$\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2^b$	-26,30(s)	-	-	-	-	102,7
$\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2^b$	-	-113,99(d,m)	-149,35(t,t)	-159,33(m)	-	-
$\text{CF}_3\text{TeC}_6\text{F}_5^c$	-23,81(t)	-114,98(d,m)	-151,14(t)	-160,25(m)	6,9	85,4
$\text{Te}(\text{CF}_3)_2^c$	-21,24(s)	-	-	-	-	41,3
$\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2^c$	-	-115,19(d,m)	-151,22(t)	-160,41(m)	-	-

^a Chem. Verschiebung in ppm gegen CCl_3F , ^b in CHCl_3 , ^c in CH_3CN , ^d in Hz

stellt, so daß unsicher ist, ob tatsächlich die Ditellurverbindung eingesetzt wurde.

Bei der Isolierung von photochemisch dargestelltem $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ wird durch Destillation ein Gemisch aus drei Pentafluorphenylfuran-Derivaten folgender Zusammensetzung erhalten: 63% 2-Pentafluorphenylfuran, 15% 3-Pentafluorphenylfuran und 22% 2,5-Dihydro-2-pentafluorphenylfuran. Die Gesamtausbeute beträgt 35% bezogen auf eingesetztes $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Die Bildung der Pentafluorphenylfurane kann mit dem von Burkey *et al.* für die Reaktion von C_6H_5 -Radikalen mit Furan aus ESR-spektroskopischen Untersuchungen abgeleiteten Mechanismus erklärt werden [8].

Die Trennung des Substanzgemischs gelingt durch präparative Gaschromatographie. Lediglich 3-Pentafluorphenylfuran kann auch durch mehrfache Trennversuche nicht als Reinsubstanz erhalten werden. Die eindeutige Identifizierung der bisher unbekanntem Pentafluorphenylfuran-Derivate gelingt durch ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie (s. experimenteller Teil). Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale erfolgte durch Vergleich der Daten anderer 2-substituierter Furan-[9,10]- bzw. Dihydrofuran-[11,12]-Verbindungen. Die NMR-Signale zeigen in allen Fällen die erwarteten Multiplizitäten. Die Integrationsverhältnisse zeigen im Rahmen der Meßgenauigkeit gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. In den Massenspektren von 2- bzw. 3-Pentafluorphenylfuran wird der Molpeak als Basispeak gefunden. Die beobachteten Fragmentierungsmuster stimmen mit bereits früher beschriebenen 2-substituierten Furanderivaten überein [11].

Somit ermöglichen die Reaktionen von Perfluororganotellur-Verbindungen mit organischen π -Systemen nicht nur die Darstellung von Bis(perfluororgano)ditellur-Verbindungen, sondern stellen auch einfache Synthesewege bisher unbekannter oder nur schwer zugänglicher perfluororganosubstituierter Verbindungen dar [vgl. auch 3,13].

EXPERIMENTELLES

NMR-Spektren: Bruker FT-NMR AM 300. IR-Spektren: Perkin-Elmer PE 580B. Laser-Raman-Spektren: Coderg Modell PHO mit He-Ne-Laser der Fa. Spectra-Physics. Massenspektren: Finnigan MAT 8230. Molekulargewichtsbestimmungen: Knauer-Dampfdruck-Osmometer. Präparative GC: Perkin-Elmer F 21.

$\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ wurde nach einem neuen, von uns entwickelten Verfahren [14], $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ nach [15], $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ nach [2] hergestellt. Furan wurde durch übliche Verfahren gereinigt.

Darstellung von $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

10,5 g (22,7 m Mol) $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in 28,5 ml Furan - aufgeteilt auf 11 abgeschmolzene Glasampullen - werden im Abstand von 6 cm um die wassergekühlte Strahlungsquelle (Hg-Hochdruckstrahler) angeordnet und 14 Tage bestrahlt (Reaktionskontrolle durch ^{19}F -NMR-Spektren). Nach Abdestillieren überschüssigen Furans und der Pentafluorphenylfuran-Derivate wird $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ durch fraktionierte Sublimation ab 50°C bis $110^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr isoliert und nach zweifacher Kristallisation aus CCl_3F in reiner Form als roter Festkörper erhalten. Ausbeute: 4,4 g (7,5 m Mol; 66% bezogen auf $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$). Fp. $97-98^\circ\text{C}$.

^{19}F -NMR-Spektrum in CDCl_3 : $\delta(\text{F}_\text{O})$ -113,99 ppm (d,m), $\delta(\text{F}_\text{P})$ -149,35 ppm (t,t), $\delta(\text{F}_\text{M})$ -159,37 ppm (m); chem. Verschiebung ist lösungsmittelabhängig; Integrationsverhältnis $\text{F}_\text{O}:\text{F}_\text{M}:\text{F}_\text{P} = 2:2:1$; $^3\text{J}(\text{F}_\text{P},\text{F}_\text{M})$ 19,8 Hz, $^4\text{J}(\text{F}_\text{P},\text{F}_\text{O})$ 3,1 Hz; $^3\text{J}(\text{F}_\text{O},\text{Te})$ 70,7 Hz; $^1\text{J}(\text{F}_\text{O},\text{C})$ 243,1 Hz, $\Delta\delta = 0,0901$ ppm; $^1\text{J}(\text{F}_\text{M},\text{C})$ 257 ± 3 Hz, $\Delta\delta = 0,0885$ ppm; $^1\text{J}(\text{F}_\text{P},\text{C})$ 256,8 Hz, $\Delta\delta = 0,0829$ ppm. ^{13}C -NMR-Spektrum: $\delta(\text{C}_1)$ 79,38 ppm (t), $\delta(\text{C}_2)$ 148,80 ppm (dm), $\delta(\text{C}_3)$ 136,11 ppm (dm), $\delta(\text{C}_4)$ 143,12 ppm (dm). ^{125}Te -NMR-Spektrum (gegen $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ in C_6D_6 , extern): $\delta(\text{Te})$ 300,2 ppm (t), $^3\text{J}(\text{Te},\text{F}_\text{O})$ 70,5 Hz.

Massenspektrum (70 eV, 50°C , m/e; nur Te-haltige Bruchstücke, jeweils intensivster Massenpeak): 590 ($\text{C}_{12}\text{F}_{10}\text{Te}_2^+$, 58%), 464 ($\text{C}_{12}\text{F}_{10}\text{Te}^+$, 11%), 423 ($\text{C}_6\text{F}_5\text{Te}_2^+$, 4%) 297 ($\text{C}_6\text{F}_5\text{Te}^+$, 100%), 256 (Te_2^+ , 6%), 149 (TeF^+ , 19%), 130 (Te^+ , 16%). Berechnete und gemessene Isotopengatter sind identisch.

IR-Spektrum (CsBr-Preßling, cm^{-1}): 1634 s, 1514 vs, 1480 vs, 1459 sh, 1381 s, 1336 w, 1279 m, 1230 vw, 1148 w, 1142 sh, 1090 s, 1081 vs, 1071 s, 1049 w, 1028 w, 1010 m, 972 vs, 796 m, 722 w, 618 w, 582 vw, 496 vw, 396 w, 311 vw, 280 vw, 230 w*, 195 w* (*Polyethylenpreßling). Raman-Spektrum (cm^{-1}): 1635 w, 587 w, 495 w, 200 vs, 185 s.

Molekulargewichtsbestimmung: gef. 586, ber. $589 \text{ g}\cdot\text{Mol}^{-1}$.
C-Bestimmung: gef. 24,6%, ber. 24,5%.

Darstellung von $\text{Hg}(\text{TeC}_6\text{F}_5)_2$

0,50 g (0,85 m Mol) $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ werden in 30 ml CCl_3F gelöst, mit 0,17 g (0,85 m Mol) Hg versetzt und 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. $\text{Hg}(\text{TeC}_6\text{F}_5)_2$ fällt als hellgelber Festkörper aus. Die Reaktion ist vollständig, sobald die für $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ typische rote Lösung entfärbt ist. Nach Filtration, Waschen mit CCl_3F und Abtrennung der Lösungsmittelreste im Vakuum werden 0,59 g (0,75 m Mol, entsprechend 88% Ausbeute) $\text{Hg}(\text{TeC}_6\text{F}_5)_2$ erhalten. Der isolierte Festkörper und seine Lösungen sind licht- und temperaturempfindlich, nach wenigen Stunden bei Raumtemperatur tritt Schwarzfärbung ein.

^{19}F -NMR-Spektrum in DMSO: $\delta(\text{F}_\text{O}) -112,5 \text{ ppm}$, $\delta(\text{F}_\text{P}) -155,2 \text{ ppm}$, $\delta(\text{F}_\text{M}) -161,3 \text{ ppm}$; $^3\text{J}(\text{F}_\text{P}, \text{F}_\text{M}) 23 \text{ Hz}$; Integrationsverhältnis $\text{F}_\text{O}:\text{F}_\text{M}:\text{F}_\text{P} = 2:2:1$.

Massenspektrum (70 eV, 100°C , m/e; nur Te- und Hg-haltige Bruchstücke, jeweils intensivster Massenpeak): 590 ($\text{C}_{12}\text{F}_{10}\text{Te}_2^+$, 19%), 464 ($\text{C}_{12}\text{F}_{10}\text{Te}^+$, 55%), 297 ($\text{C}_6\text{F}_5\text{Te}^+$, 100%), 202 (Hg^+ , 23%), 168 (TeF_2^+ , 14%), 149 (TeF^+ , 29%), 130 (Te^+ , 23%). Berechnete und gemessene Isotopengatter sind identisch.

IR-Spektrum (CsBr-Preßling, cm^{-1}): 1638 w, 1522 s, 1488 s, 1458 w, 1386 w, 1138 w, 1086 w, 1070 w, 1005 w, 975 m, 970 sh, 797 m, 612 vw, 351 vw, 249 vw, 210 vw.

Bildung von $\text{CF}_3\text{TeTeC}_6\text{F}_5$

0,1 g (0,3 m Mol) $\text{Te}_2(\text{CF}_3)_2$ und 0,5 g (0,8 m Mol) $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ werden in 0,5 ml CHCl_3 gelöst und 1 Woche bei Raumtemperatur gerührt. ^{19}F -NMR-Daten s. Tab. 2.

Bildung von $\text{CF}_3\text{TeC}_6\text{F}_5$

0,46 g (1,73 m Mol) $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und 0,53 g (1,15 m Mol) $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ werden in 1,22 ml CH_3CN gelöst und in einer abgeschmolzenen Ampulle bei 40 bis 55°C 80 Stunden in einem Ultraschallbad umgesetzt. ^{19}F -NMR-Daten s. Tab. 2.

Darstellung von Pentafluorphenylfuranen

Bei der Darstellung von $\text{Te}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ werden durch Destillation bei 26–28°C/10⁻³ Torr 1,84 g (entsprechend 35% bezogen auf $\text{Te}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$) eines Gemischs isoliert, das drei Pentafluorphenylfuranen enthält: 63% 2- C_6F_5 -furan (I), 15% 3- C_6F_5 -furan (II) und 22% 2,5-Dihydro-2- C_6F_5 -furan (III). (I) und (III) können durch präparative GC in reiner Form isoliert werden, (II) läßt sich dabei lediglich anreichern.

2-Pentafluorphenyl-furan. Fp. 31–33°C. ^{19}F -NMR-Spektrum in CDCl_3 : $\delta(\text{F}_\text{O})$ -141,62 ppm (d,m), $\delta(\text{F}_\text{P})$ -156,37 ppm (t), $\delta(\text{F}_\text{M})$ -162,65 ppm (m); $^3\text{J}(\text{F}_\text{P}, \text{F}_\text{M})$ 21,4 Hz, $^1\text{J}(\text{F}_\text{O}, \text{C})$ 253,3 Hz mit $\Delta\delta = 0,083$ ppm, $^1\text{J}(\text{F}_\text{P}, \text{C})$ 254,8 Hz mit $\Delta\delta 0,083$ ppm, $^1\text{J}(\text{F}_\text{M}, \text{C})$ 251,8 Hz mit $\Delta\delta 0,081$ ppm. ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 : $\delta(\text{H}_3)$ 6,87 ppm (m), $\delta(\text{H}_4)$ 6,56 ppm (d,d), $\delta(\text{H}_5)$ 7,60 ppm (m); $^3\text{J}(\text{H}_4, \text{H}_5)$ 1,81 Hz, $^3\text{J}(\text{H}_4, \text{H}_3)$ 3,43 Hz; die Zuordnung der ^1H -NMR-Daten erfolgt durch Vergleich mit Daten anderer bekannter 2-substituierter Furan-Derivate [9,10]. Massenspektrum (70 eV, Raumtemp., nur Massen >100, m/e): 234 ($\text{C}_{10}\text{H}_3\text{F}_5\text{O}^+$, M^+ , 100%), 205 ($\text{C}_9\text{H}_2\text{F}_5^+$, 94,9%), 187 ($\text{C}_9\text{H}_3\text{F}_4^+$, 59,3%), 186 ($\text{C}_9\text{H}_2\text{F}_4^+$, 3,2%), 185 (C_9HF_4^+ , 5,9%), 179 (C_7F_5^+ , 7,4%), 167 (C_6F_5^+ , 6,4%), 161 (C_7HF_4^+ , 3,3%), 156 ($\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_3^+$, 11,0%), 155 ($\text{C}_8\text{H}_2\text{F}_3^+$, 4,9%), 117 (C_5F_3^+ , 11,8%). Gemessene und berechnete Isotopen-gatter stimmen überein.

3-Pentafluorphenyl-furan. ^{19}F -NMR-Spektrum in CDCl_3 : $\delta(\text{F}_\text{O})$ -140,89 ppm (d,m), $\delta(\text{F}_\text{P})$ -157,58 ppm (t), $\delta(\text{F}_\text{M})$ -162,99 ppm (m); $^3\text{J}(\text{F}_\text{P}, \text{F}_\text{M})$ 21,4 Hz. ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 : $\delta(\text{H}_2)$ 7,93 ppm (m), $\delta(\text{H}_4)$ 6,85 ppm (m), $\delta(\text{H}_5)$ 7,55 ppm (m). Massenspektrum (aus GC-MS-Kopplung, 70 eV, nur Massen >100, m/e): Zuordnung s.o.: 234 (100%), 205 (79,4%), 187 (49,2%), 186 (5,2%), 185 (10,0%), 179 (10,2%), 174 ($\text{C}_8\text{H}_2\text{F}_4^+$, 4,1%), 167 (6,4%), 161

(5,7%), 156 (17,8%), 155 (7,8%), 136 ($C_8H_2F_2^+$, 4,2%), 117 (7,1%), 105 ($C_4F_3^+$, 6,1%). Gemessene und berechnete Isotopengatter stimmen überein.

2,5-Dihydro-2-pentafluorphenyl-furan. ^{19}F -NMR-Spektrum in CCl_4 : $\delta(F_O)$ -144,43 ppm (d,m), $\delta(F_P)$ -154,83 ppm (t), $\delta(F_M)$ -162,06 ppm (m); $^3J(F_P, F_M)$ 20,5 Hz. 1H -NMR-Spektrum in $CDCl_3$: $\delta(H_2)$ 5,78 ppm (d,d,d), $\delta(H_3)$ 6,13 ppm (d,d,d), $\delta(H_4)$ 6,19 ppm (m), $\delta(H_5)$ 4,78 ppm (d,m), $\delta(H_{5'})$ 4,90 ppm (d,d,m); $^2J(H_5, H_{5'})$ 12,5 Hz, $^3J(H_2, H_3)$ 1,8 Hz, $^4J(H_2, H_4)$ 2,5 Hz, $J(H_2, H_5)$ 4,2 Hz, $J(H_2, H_{5'})$ 6,3 Hz, $^3J(H_3, H_4)$ 6,2 Hz. Die Zuordnung der 1H -NMR-Daten erfolgt durch Vergleich mit Daten anderer 2-substituierter 2,5-Dihydrofurane [11,12]. Massenspektrum (70 eV, Raumtemp., nur Massen >100, m/e): 236 ($C_{10}H_5F_5O^+$, M^+ , 11%), 234 ($C_{10}H_3F_5O^+$, 7%), 217 ($C_{10}H_5F_4O^+$, 2%), 208 ($C_9H_5F_5^+$, 11%), 207 ($C_9H_4F_5^+$, 19%), 205 ($C_9H_2F_5^+$, 16%), 195 ($C_7F_5O^+$, 100%), 187 ($C_9H_3F_4$, 53%), 181 ($C_7H_2F_5^+$, 45%), 169 ($C_9H_4F_3^+$, 6%), 167 ($C_6F_5^+$, 17%), 161 (C_7HF_4 , 10%), 156 ($C_8H_3F_3^+$, 8%), 136 ($C_8H_2F_2^+$, 8%), 117 ($C_5F_3^+$, 12%). Gemessene und berechnete Isotopengatter stimmen überein.

DANKSAGUNG

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Kali-Chemie A.G. danken wir für großzügige Unterstützung.

LITERATUR

- 1 Teil der Dissertation von R. Kasemann, Universität Dortmund, 1987.
- 2 J. Kischkewitz und D. Naumann, Z. Anorg. Allg. Chem. 547 (1987) 167.
- 3 Isolierung und Identifizierung der Trifluormethylfuran-Derivate: D. Naumann und J. Kischkewitz, J. Fluorine Chem., accepted.
- 4 E. Kostiner, M.L.N. Reddy, D.S. Urch und A.G. Massey, J. Organometall. Chem. 15 (1968) 383.
- 5 S.C. Cohen und A.G. Massey, Adv. Fluorine Chem. 6 (1970) 83.

- 6 R. Kasemann und D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* 41 (1988) 321.
- 7 N.S. Dance, W.R. McWhinnie und C.H.W. Jones, *J. Organometal. Chem.* 125 (1977) 291.
- 8 T.J. Burkey, D. Griller, L. Lunozzi und A.S. Nazran, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3704.
- 9 A.P. Stefani, *Fluorine Chem. Rev.* 5 (1971) 115.
- 10 D.C. Ayres und J.R. Smith, *J. Chem. Soc. (C)* 1968, 2737.
- 11 J. Kischkewitz, Dissertation, Universität Dortmund, 1986, und dort zitierte Literatur.
- 12 M. Barfield, R.J. Spear und S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5160.
- 13 D. Naumann, B. Wilkes und J. Kischkewitz, *J. Fluorine Chem.* 30 (1985) 73.
- 14 R. Kasemann und D. Naumann, Publikation in Vorbereitung.
- 15 S. Herberg und D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 492 (1982) 95.