

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

74. JAHRGANG
NR. 16 · SEITE 189–224
21. MÄRZ 1962

Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Fluoralkyl- und verwandter Verbindungen

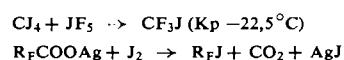
VON PROF. DR. H. J. EMELÉUS

UNIVERSITY CHEMICAL LABORATORY, CAMBRIDGE (ENGLAND) *)

Die Entdeckung des Trifluorjodmethans vor etwa 14 Jahren eröffnete ein weites Feld von Möglichkeiten zur Darstellung neuer organometall- und organometalloid-Verbindungen mit Fluoralkyl-Gruppen. Gleichzeitig ergab sich zum erstenmal die Möglichkeit zur Untersuchung und Erklärung der Unterschiede zwischen diesen Verbindungen und deren Alkyl- oder Aryl-Analoga. Es werden einige Grundlagen wiederholt, von ihnen aus neuere, entscheidende Ergebnisse der Fluoralkylschwefel-, der Fluoralkylstickstoff-Chemie sowie einiger Trifluoralkylmetall-Verbindungen darzulegen.

Darstellung und Eigenschaften des Trifluorjodmethans

Trifluorjodmethan wurde ursprünglich durch Erhitzen von Tetrajodkohlenstoff mit Jodpentafluorid erhalten [1].



Die erstgenannte Reaktion ist nicht leicht kontrollierbar und liefert nur schlechte Ausbeuten. Deshalb war die Entdeckung einer allgemein anwendbaren Methode durch Haszeldine [2] ein willkommener Fortschritt zur Darstellung von Fluoralkyljodiden. Man erhitzt die Silbersalze völlig fluorierter organischer Säuren mit Jod. Diese Reaktion liefert nicht nur ausgezeichnete Ausbeuten von Trifluorjodmethan aus Silbertrifluoracetat und Jod, sondern sie gestattet auch die Darstellung einer Reihe von Homologen, die nur durch die Zugänglichkeit fluorierter organischer Säuren begrenzt wird.

Trifluorjodmethan ist eine typische Verbindung mit positivem Jod, die bei der alkalischen Hydrolyse Fluorform CF_3H und nicht den Alkohol CF_3OH ergibt. Sie unterscheidet sich daher grundsätzlich vom analogen Kohlenwasserstoff Methyljodid. Beide Verbindungen stimmen jedoch darin überein, daß die C-J-Bindung der heterolytischen Spaltung bei Bestrahlung mit UV-

[*] Nach einem Vortrag auf dem Chemikertreffen in Wien im Oktober 1961.

[1] A. A. Banks, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine u. V. Kerrigan, J. chem. Soc. (London) 1948, 2188.

[2] R. N. Haszeldine, ebenda 1951, 584.

Licht etwa der Wellenlänge 2800 Å oder durch Erhitzen auf 250 °C unterliegt. Diese Tatsache ermöglichte die Darstellung einer Anzahl neuer Fluoralkyl-Derivate des Phosphors, Arsens, Antimons, Schwefels und Selens durch einfaches Erhitzen von Trifluorjodmethan mit einem Überschuß des betreffenden Elementes im Bombenrohr oder Autoklaven. Die auf diese Weise dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

P	$(\text{CF}_3)_3\text{P}$ $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$ CF_3PJ_2	$\text{K}_p 17,5^\circ\text{C}$ 73°C $69^\circ/29 \text{ mm Hg}$
As	$(\text{CF}_3)_3\text{As}$ $(\text{CF}_3)_2\text{AsJ}$ CF_3AsJ_2	$33,3^\circ\text{C}$ 92°C 154°C
Sb	$(\text{CF}_3)_3\text{Sb}$ $(\text{CF}_3)_2\text{SbJ}$	72°C $109–110^\circ\text{C}$
S	$(\text{CF}_3)_2\text{S}_2$ $(\text{CF}_3)_2\text{S}_3$ $(\text{CF}_3)_2\text{S}_4$	35°C $86,5^\circ\text{C}$ 135°C
Se	$(\text{CF}_3)_2\text{Se}$ $(\text{CF}_3)_2\text{Se}_2$	-1°C 70°C

Tabelle 1

Über die Chemie der erwähnten Verbindungen wurde bereits ausführlich berichtet [3]. Am Beispiel des Phosphors und Schwefels sei die Art der Arbeiten erläutert. Die Umsetzung von elementarem Phosphor und CF_3J findet bei 200–220 °C statt, und es sprechen viele Anzeichen für ein Gleichgewicht zwischen den Produkten $(\text{CF}_3)_3\text{P}$, $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$, CF_3PJ_2 und PJ_3 , wobei die Trisverbindung im Reaktionsgemisch überwiegt.

[3] J. J. Lagowski, Quarterly Reviews 13, 233 (1959); dort weitere Literaturangaben.

Folgende Hauptreaktionen wurden beobachtet:

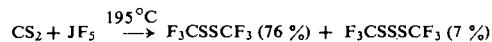
1. Substitution des Jods in Jodperfluoralkyl-phosphor-Verbindungen durch Reaktion mit den entsprechenden Silbersalzen (z. B. AgCN, AgCl) unter Bildung von $(CF_3)_2PCN$, $(CF_3)_2PCl$.
2. Reduktion zu den Phosphinen $(CF_3)_2PH$ und $CF_3\cdot PH_2$.
3. Addition von Chlor an die Trisverbindung und die beiden Chlorverbindungen $[(CF_3)_2PCl, CF_3PCl_2]$ zu $(CF_3)_3PCl_2$, $(CF_3)_2PCl_3$ und $CF_3\cdot PCl_4$.
4. Hydrolyse der Halogenverbindungen unter Bildung sehr starker Säuren. Die beiden erwähnten Jod-Verbindungen liefern die Säure $CF_3\cdot PO(OH)$, wobei bei der Hydrolyse des $(CF_3)_2PJ$ ein Mol Fluoroform frei wird. Diese Säure wird leicht zur Phosphorsäure oxydiert, während die zweite Phosphorsäure durch einfache Hydrolyse des $(CF_3)_2PCl_3$ entsteht.
5. Umsetzungen von Dijod-trifluormethylphosphin oder Jod-bis-(trifluormethyl)-phosphin mit Quecksilber ergeben Verbindungen, die P-P-Bindungen enthalten.

Zu erwähnen wären noch die Reaktionen des Diborans mit Fluor-bis-(trifluormethyl)-phosphin oder Bis-(trifluormethyl)-phosphin, wobei beide zu der luftbeständigen trimeren Verbindung $[(CF_3)_2P\cdot BH_2]_3$ führen.

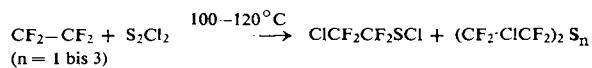
Das Verhalten des Arsens und Antimons ist notwendigerweise dem des Phosphors ähnlich; ein bemerkenswerter Unterschied im Falle des Antimons ist die Bildung von Säuren mit Anionen des Typus $[Sb(CF_3)_3(OH)_3]^-$.

Fluoralkyl-Derivate des Schwefels

Über die recht unterschiedlichen Derivate des Schwefels wurde in letzter Zeit viel Grundsätzliches berichtet. Das Hauptprodukt der Reaktion von Trifluorjodmethan mit Schwefel ist das Disulfid $(CF_3)_2S_2$, aber dieses lässt sich bequemer durch die Reaktion von Schwefelkohlenstoff und Jodpentafluorid bei $195^\circ C$ im Autoklaven erhalten [4].



Die Fluorierung des Schwefelkohlenstoffs mit Quecksilberdifluorid bei $>300^\circ C$ liefert gleichfalls das Disulfid und etwas Monosulfid; letzteres bildet sich auch bei Bestrahlung des Disulfids [5]. Verwandte Verbindungen werden auch durch Addition von Schwefelhalogeniden an Fluorolefine erhalten [6]:



[4] R. N. Haszeldine u. J. M. Kidd, J. chem. Soc. (London) 1953, 3219.

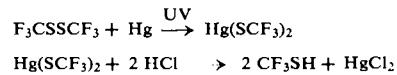
[5] E. H. Man, D. D. Coffman u. E. L. Muettterties, J. Amer. chem. Soc. 81, 3575 (1959).

[6] I. L. Knunyants u. A. V. Fokin, Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., Div. Chem. Sci. 1955, 627; I. L. Knunyants u. E. G. Bykhovskaya, ebenda 1955, 821; M. S. Raasch, U.S.-Pat. 2451 411 (1948).

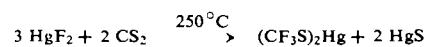
Asymmetrisch fluor-haltige Sulfide bilden sich ebenfalls durch basisch katalysierte Addition von Thiolen an Fluorolefine, z. B. [7]:



Bis-(trifluormethyl)-disulfid ist eine Flüssigkeit ($K_p 34^\circ C$), welche leicht durch Alkali zersetzt wird. Es reagiert mit Quecksilber im UV-Licht unter Bildung von $Hg(SCF_3)_2$, das bei der Umsetzung mit Chlorwasserstoff das Thiol liefert [8].

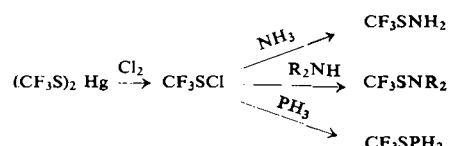


Das $Hg(SCF_3)_2$ ist eine sehr interessante Verbindung, die auch aus Schwefelkohlenstoff und Quecksilber(II)-fluorid bei $250^\circ C$ im Autoklaven in guter Ausbeute entsteht [9].



Auch andere Salze dieses Typs sind bekannt; so bildet sich das Silbersalz durch Reaktion von Silbernitrat mit $Hg(SCF_3)_2$ in wässriger Lösung oder besser durch Erhitzen von Silberfluorid mit Schwefelkohlenstoff im Autoklaven. Das Cu(I)-Salz, $CuSCF_3$, und das Quecksilbersalz können aus dem Silbersalz durch Austauschreaktionen in nichtwässriger Lösung gewonnen werden; außerdem konnte durch konduktometrische Titration in nichtwässriger Lösung gezeigt werden, daß ähnliche Reaktionen mit Nickelchlorid, Cadmiumjodid, Phosphortrichlorid, Arsentrichlorid, Zinn(IV)-jodid und Trimethylsilylchlorid [10] stattfinden.

Bis(trifluormethylthio)-quecksilber ist ein Reagens zur Einführung der Trifluormethylsulfid-Gruppe in andere Moleküle. So reagiert es leicht mit Alkyljodid zu Verbindungen des Typs RSR_F und bildet mit Acetylchlorid CH_3COSCF_3 ; auch Phosphor- und Arsen-Derivate des Typs R_3M , R_2MCl und $RMCl_2$ erhält man aus den Trichloriden der beiden Elemente [11]. Vor kurzem konnten wir zeigen, daß es mit $(CF_3)_2PJ$ und $(CF_3)_2AsJ$ zu $(CF_3)_2PSCF_3$ und $(CF_3)_2AsSCF_3$ reagiert [11]. Interessant ist auch die Reaktion mit Chlor, die zum Sulfenylchlorid CF_3SCl , einer Substanz, die sich in ihrer Reaktion mit Ammoniak, Aminen und überraschenderweise auch mit Phosphinen als typisches Säurechlorid verhält. Das Selen-Analogon ist auch bekannt, so auch das Trichlorid CF_3SeCl_3 . Die Existenz des entsprechenden CF_3SCl_3 ist jedoch zweifelhaft [12].



[7] K. E. Rapp, R. L. Pruett, J. T. Barr, J. D. Gibson u. R. H. Lafferty, J. Amer. chem. Soc. 78, 849 (1956).

[8] R. N. Haszeldine u. J. M. Kidd, J. chem. Soc. (London) 1953, 3219.

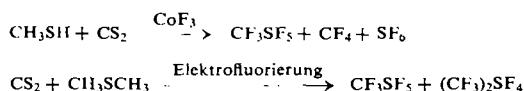
[9] E. H. Man, D. D. Coffman u. E. L. Muettterties, J. Amer. chem. Soc. 81, 3575 (1959).

[10] H. J. Emeléus u. D. E. MacDuffie, J. chem. Soc. (London) 1961, 2597 und unveröffentlichte Ergebnisse.

[11] H. J. Emeléus u. H. Pugh, J. chem. Soc. (London) 1960, 1108.

[12] J. W. Dale, H. J. Emeléus u. R. N. Haszeldine, ebenda 1958, 2939.

Schwefel bildet Fluoralkyl-Derivate im hexa- oder tetravalenten Zustand. Die einfachsten und bekanntesten Derivate des S^{VI} sind CF₃SF₅ und (CF₃)₂SF₄, die auf mehreren Wegen dargestellt werden können [13, 14].



Die direkte Fluorierung anderer schwefelhaltiger organischer Verbindungen liefert eine Anzahl Substanzen, die die SF₅-Gruppe enthalten; zu erwähnen ist das Pentafluor-schwefelnitril SF₅CN (aus Methylthiocyanat) [15]. Direkte Fluorierung von Schwefelkohlenstoff mit durch Stickstoff verdünntem Fluor gibt ein unübersichtliches Gemisch von

CF₃SF₅, CF₃SF₃, SF₅CF₂SF₅, SF₃CF₂SF₅, CSF₂, CF₄, SF₆, SF₄ und SF₁₀ [16].

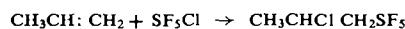
Derivate, die den Schwefel in der höchsten Oxydationsstufe enthalten, zeigen nahezu dieselbe thermische und chemische Beständigkeit wie das Schwefelhexafluorid selbst. Von großem Interesse ist die Frage, ob es möglich ist, eine Chemie der SF₅-Gruppe zu entwickeln, vergleichbar der der Perfluororganoo-Gruppen, und es wurden bereits große Bemühungen unternommen, um diese Frage zu beantworten. Den größten Fortschritt brachte bisher die Synthese des SF₅Cl. Es kann auf mehreren Wegen erhalten werden; der zufriedenstellendste ist die Umsetzung von SF₄ mit ClF [17]. Beide Ausgangssubstanzen sind heute leicht zugänglich.



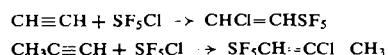
Im ganzen gesehen, sind die Reaktionen des SF₅Cl enttäuschend, da die Substanz zu stark oxydierende Wirkung besitzt. So reagiert sie mit Phosphor zu PF₅ und SF₄, und die Metalle liefern Metallfluoride. Zwei Reaktionsarten haben jedoch beträchtliches praktisches Interesse. Die erste führt zur Telomerisation, z. B.



Es ist eine Kettenreaktion, die durch Benzoylperoxyd ausgelöst wird. Reaktionen mit Olefinen finden im UV-Licht oder Autoklaven statt.



Auch Addition an Acetylenen wurde beobachtet:



Die Substanzen sind gegen Alkali beständig, vorausgesetzt, daß sich Wasserstoff- und Chloratome nicht an benachbarten Kohlenstoffatomen befinden, dann wird Chlorwasserstoff abgespalten.

[13] G. A. Silvey u. G. H. Cady, J. Amer. chem. Soc. 72, 3624 [1950]; 74, 5792 (1952).

[14] A. F. Clifford, El-Shamy, H. J. Emeléus u. R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. (London) 1953, 2372.

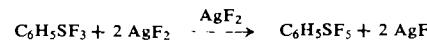
[15] J. A. Attaway, R. H. Groth u. L. A. Bigelow, J. Amer. chem. Soc. 81, 3599 (1959).

[16] E. A. Tyckowski u. L. A. Bigelow, ebenda 75, 3523 (1953).

[17] H. L. Roberts, Quarterly Reviews 15, 30 (1961). Dort finden sich ausführliche Literaturangaben über neuere Arbeiten über SF₅-Derivate.

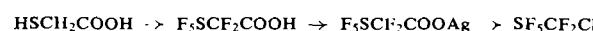


Eine andere interessante Entwicklung auf diesem Gebiet ist die Darstellung von Aryl-pentaschwefelfluoriden, in denen die SF₅-Gruppe den Benzolring äußerst stark deaktiviert und meta-Substitution verursacht.



Die zweite beachtenswerte Reaktion des SF₅Cl ist die photochemische Oxydation, die zwei weitere SF₅-Derivate lieferte: SF₅OSF₅ und SF₅OOSF₅. Ersteres ähnelt den Perfluoräthern R_{F₂}O und ist daher sehr reaktionsfähig. Es siedet trotz des hohen Molekulargewichts bei 31 °C. Das Hypofluorit SF₅OF andererseits ist sehr reaktionsfähig. Dasselbe gilt, wenn auch nicht im gleichen Maße für das (SF₅O)₂, dessen Stabilität jedoch beträchtlich größer ist als die der meisten organischen Peroxyde; es ist jedoch ein guter Polymerisationskatalysator.

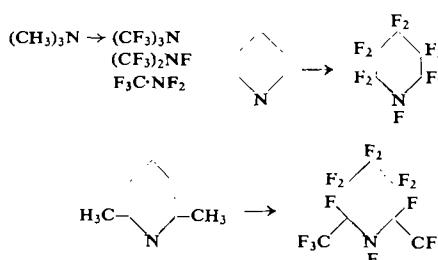
Es gibt weitere Verbindungen, die die SF₅-Gruppe enthalten, obwohl, wie bereits gesagt wurde, sich keine Metall- oder einfache Nichtmetallderivate (z. B. die des Phosphors) davon ableiten lassen. Als Beispiel wäre eine Substanz zu erwähnen, die bei der Elektrofluorierung der Thioglykolsäure entsteht [18].



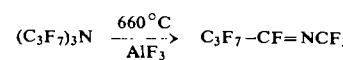
Das Silbersalz unterliegt der Decarboxylierung bei Behandlung mit Chlor bei tiefer Temperatur und liefert SF₅CF₂Cl.

Fluoralkyl-Verbindungen des Stickstoffs

Die Chemie der Fluoralkyl-Verbindungen des Stickstoffs beansprucht großes Interesse. Die einfachen Perfluoralkylamine sind seit geraumer Zeit bekannt. Zu erwähnen sind aber nicht nur Perfluoralkyl-Analoga der aliphatischen Amine, sondern auch eine Anzahl cyclischer Verbindungen:



Die Perfluoralkylamine haben keine basischen Eigenschaften und sind relativ inert, obwohl sie bei hoher Temperatur der Pyrolyse unterliegen [19].

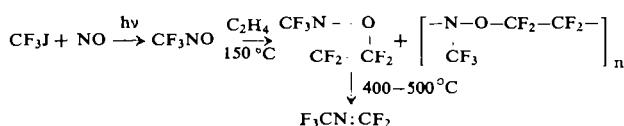


Die Verbindung F₃CN:CF₂, Perfluormethylen-methylamin, wurde bei der Umsetzung von Trifluorjod-

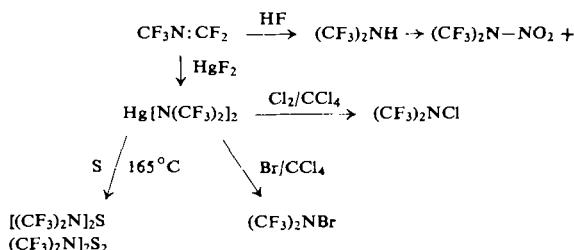
[18] R. N. Haszeldine u. F. J. Nyman, J. chem. Soc. (London) 1956, 2684.

[19] W. H. Pearson u. L. J. Hals, U.S.-Pat. 2643 267 (1953).

methan mit Stickoxyd(NO) im UV-Licht gewonnen [20]:



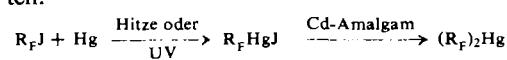
$\text{CF}_3\text{N:CF}_2$ addiert Fluorwasserstoff unter Bildung des Amins, $(\text{CF}_3)_2\text{NH}$, [21], das zum $(\text{CF}_3)_2\text{N}\cdot\text{NO}_2$ nitriert werden kann und außerdem mit HgF_2 unter Bildung einer neuen Quecksilber-Verbindung, $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_2$, reagiert. Von dieser werden durch Reaktion mit Halogenen in Tetrachlorkohlenstoff die Chlor- und Bromderivate erhalten. Die Umsetzung von $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_2$ mit Schwefel bei 165°C führt zu den Verbindungen $[(\text{CF}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$ und $[(\text{CF}_3)_2\text{N}]_2\text{S}_2$



Diese Derivate erlauben die Darstellung vieler Metall- und Nichtmetall-Verbindungen mit der relativ reaktionsträgen $\text{N}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppe, und hier dürften wesentliche Fortschritte zu erwarten sein. Im Hinblick auf die große Ähnlichkeit der Perfluoramidine und des Stickstoff-trifluorids NF_3 ist in diesem Zusammenhang zu überlegen, ob es nicht analoge Derivate gibt, die die NF_2 -Gruppe enthalten. Eine der aussichtsreichsten Substanzen zur Gewinnung von NF_2 -Radikalen ist das Perfluorhydrazin, N_2F_4 , das aus NF_3 durch Umsetzung mit Kupfer dargestellt werden kann [22]. Über seine Reaktionen ist bis jetzt wenig bekannt. Insbesondere weiß man nicht, ob es Metall- oder Nichtmetallderivate bildet, noch wie groß die Stabilität solcher Verbindungen möglicherweise ist.

Metall-perfluoralkyl-Derivate

Schließlich sei auf die jüngsten Fortschritte in der Untersuchung von Metall-perfluoralkyl-Derivaten eingegangen. Es sei daran erinnert, daß die ersten Verbindungen dieser Art Quecksilberverbindungen mit einer Fluoralkyl-Gruppe waren. Sie wurden durch Umsetzung von Quecksilber mit Perfluoralkyljodiden unter Einwirkung von Hitze oder Licht und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Cadmiumamalgam [22] erhalten.



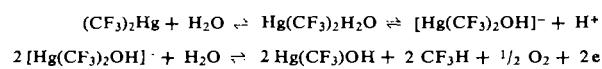
Diese Art von Verbindungen zeigt eine Reihe interessanter Eigenschaften. So ist Bis-(trifluormethyl)-quecksil-

[20] D. A. Barr u. R. N. Haszeldine, Nature (London) 175, 991 (1955); J. chem. Soc. (London) 1955, 1881.

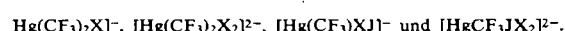
[21] D. A. Barr u. R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. (London) 1955, 2532. J. A. Young, S. N. Tsonkalas u. R. D. Dresdner, J. Amer. chem. Soc. 80, 3604 (1958).

[22] H. J. Emeléus u. R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. (London) 1949, 2953.

ber eine weiße kristalline Substanz, die sich sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln löst. Die wäßrige Lösung zeigt geringe Leitfähigkeit. Der ionische Charakter, den diese Verbindung im Gegensatz zum Dimethylquecksilber besitzt, wird der Ionisation nach folgendem Schema zugeschrieben:



Die zweite Gleichung gilt für die beobachtete Entwicklung von Fluoroform an der Anode bei der Elektrolyse der wäßrigen Lösung der Verbindung. Das Produkt $\text{Hg}(\text{CF}_3)\text{OH}$ ist ebenfalls ein Elektrolyt und für das an der Kathode gebildete Fluoroform [23] verantwortlich. Das Verhalten der Quecksilber-Verbindung deutet darauf hin, daß sich die Trifluormethyl-Gruppe in dieser Verbindung wie ein Pseudoalogen verhält. Das wird durch mehrere Beweise gestützt. So liegt die Elektronegativität der CF_3 -Gruppe zwischen der des Fluors und Chlors. Außerdem sind Trifluormethyl-mercurat-Anionen bekannt, deren Existenz zuerst durch konduktometrische Titration wäßriger Lösungen von Bis-(trifluormethyl)-quecksilber und Trifluormethyl-quecksilberjodid mit Kaliumhalogeniden bewiesen wurde. Knicke in der Leitfähigkeitskurve bei ganzzahligen molaren Verhältnissen der Reaktionspartner stimmen mit der Existenz folgender Anionentypen überein:



Die Stabilität dieser Anionen steigt von $\text{X} = \text{Cl}$ zu $\text{X} = \text{J}$ an. Kristalline Derivate, die diese Anionen enthalten [24], wurden ebenfalls dargestellt, z. B. $\text{Zn}(\text{en})_3[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2\text{J}_2]$. In letzter Zeit wurde gezeigt, daß Perfluoralkyl-quecksilber-Verbindungen bei der Reaktion von HgF_2 mit Fluorolefinen bei $50\text{--}150^\circ\text{C}$ gebildet werden, ein Weg, der die Darstellung dieser Substanzgruppe beträchtlich vereinfacht [25]. Im ganzen gesehen, enttäuschten die Quecksilber-Verbindungen als Zwischenprodukte für die Gewinnung neuer Perfluoralkyl-Verbindungen anderer Elemente. Sie unterscheiden sich besonders dadurch von den Dialkylquecksilber-Verbindungen, daß sie nicht mit anderen Metallen oder Metallhalogeniden reagieren.

Ein weiterer Weg zur Darstellung von Perfluoralkyl-Verbindungen ist die Bildung von *Grignard*-Reagentien. Perfluoralkyljodide reagieren mit Magnesium in basischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran. Die Produkte sind viel weniger stabil als ihre Alkyl- und Aryl-Analoga. Die meisten Umsetzungen mit ihnen mußten unterhalb Zimmertemperatur durchgeführt werden [26]. Perfluoralkyl-Derivate des Zinks wurden nach ähnlichen Methoden gewonnen, aber ihre Stabilität ist ebenfalls gering [27]. Von Interesse ist noch, daß Ver-

[23] J. J. Lagowski, Quarterly Rev. 13, 233 (1959).

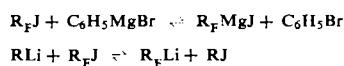
[24] H. J. Emeléus u. J. J. Lagowski, J. chem. Soc. (London) 1959, 1497.

[25] C. G. Krespan, U.S.-Pat. 2844614 (1958); J. org. Chemistry 25, 105 (1960). Vgl. auch J. Amer. chem. Soc. 75, 992 (1953).

[26] R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. (London) 1952, 3423; 1954, 1273.

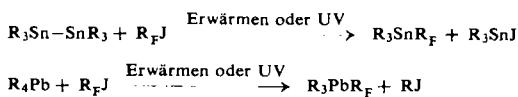
[27] W. T. Miller, E. Bergman u. A. H. Fainberg, J. Amer. chem. Soc. 79, 4159 (1957).

bindungen dieser Art bei Radikalaustauschreaktionen gebildet werden können [28], z. B.



Trotz der Schwierigkeiten bei der Darstellung von *Grignard*-Verbindungen mit gesättigten Perfluoralkyl-Gruppen war es möglich, eine Reihe dieser Verbindungen mit Perfluorvinyl-Gruppen zu gewinnen. So reagiert das im Handel befindliche Perfluorvinylbromid, $CF_2:CFBr$, in Diäthyläther direkt mit durch Jod aktiviertem Magnesium unter Bildungen von $CF_2:CFMgBr$. Diese Magnesium-Verbindung ist äußerst wertvoll für die Gewinnung von Perfluorvinylverbindungen anderer Elemente. Ihre Umsetzung mit $HgCl_2$ in Äther liefert z. B. Bis-(perfluorvinyl)-quecksilber ($CF_2:CF)_2Hg$ ($K_p 65^\circ/17\text{ mm}$) [29].

Die Umsetzung von Perfluorvinyl-magnesiumbromid mit Siliciumtetrachlorid führt zur Darstellung von $(CF_2:CF)_4Si$ [30]. Dimethyl-dichlorstannan reagiert mit der *Grignard*-Verbindung ebenfalls und bildet das Perfluorvinyl-Derivat $(CF_2:CF)_2Sn(CH_3)_2$, und dieses liefert mit Bortrichlorid eine der wenigen Perfluororganobor-Verbindungen $(CF_2:CF)BCl_2$ [31]. Weitere Beispiele dieses interessanten und kürzlich erweiterten Gebietes könnten noch erwähnt werden. Es ist offenkundig, daß die Fluorvinyl-Gruppe selbst ebenfalls sehr leicht abgewandelt werden kann. Es sei noch einmal auf die Reaktionen der Perfluoralkyljodide eingegangen, von denen noch einige andere interessante Synthesewege zu erwähnen sind. Sie umfassen die Spaltung der Sn-Sn-Bindung in der Substanz $R_3Sn-SnR_3$ in Gegenwart eines Perfluoralkyl-jodides und außerdem die direkte Reaktion eines Fluoralkyl-jodids mit Tetralkylblei [32]:



In einer anderen Gruppe von Perfluoralkyl-Verbindungen liegt eine σ -Bindung zwischen Übergangsmetall- und Kohlenstoffatom vor. Es wurde bereits bei mehreren Gelegenheiten darauf hingewiesen, daß die starke Elektronegativität der Perfluoralkyl-Gruppe zu solcher Bindung befähigen könnte. Die Erfolge experimenteller Untersuchungen blieben vorerst auf die Darstellung von Metallcarbonyl-Derivaten beschränkt, obwohl nicht eingesehen werden kann, warum es dabei bleiben sollte. *Stone* und Mitarbeiter [33] zeigten zuerst, daß die Umsetzung der Alkalosalze bestimmter Metallcarbonyle mit

[28] E. T. McBee, C. W. Roberts u. A. F. Meiners, J. Amer. chem. Soc. 79, 335 (1957).

[29] R. N. Sterlin, Li-Vei-Gan u. I. L. Knunyants, Izvest. Akad. Nauk. S.S.R., 1959, 1506.

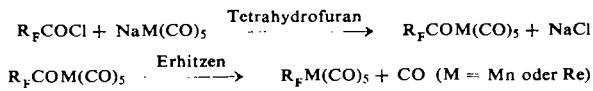
[30] R. N. Sterlin, I. L. Knunyants, L. N. Purkina u. D. R. Yatsenko, Izvest. Akad. Nauk. S.S.R., 1959, 1492.

[31] H. D. Kaez, S. L. Stafford u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 81, 6336 (1959).

[32] H. D. Kaez, J. R. Phillips u. F. G. A. Stone, Chem. and Ind. 1959, 1409; J. Amer. chem. Soc. 82, 6228 (1960); F. G. A. Stone u. P. M. Treichel, Chem. and Ind. 1960, 837.

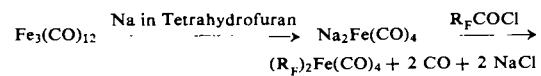
[33] R. B. King, P. M. Treichel u. F. G. A. Stone, Z. Naturforsch. 15b, 763 (1960). R. B. King, P. M. Treichel u. F. G. A. Stone, Proc. chem. Soc. 1961, 69.

Perfluoracylhalogeniden unter Austritt von Alkali-halogenid möglich ist.

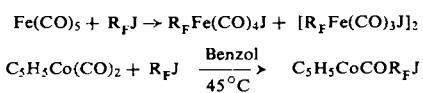


Durch Decarbonylierung des Zwischenproduktes erfolgt die Ausbildung der R_F-M -Bindung.

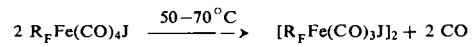
In gewissen Fällen bildet sich die Perfluoralkyl-Metallverbindung direkt aus dem Natriumsalz mit Perfluoracylchlorid in Tetrahydrofuran, z. B.



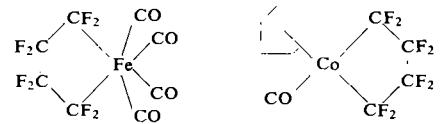
Perfluoralkyljodide reagieren ebenfalls direkt mit Metallcarbonylen, soweit diese fähig sind, Metallcarbonyljodide zu bilden. Dies gilt z. B. für Eisenpentacarbonyl und auch für Cyclopentadienyl-kobaltdicarbonyl [34]:



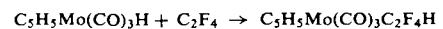
Das dimere Perfluor-alkyleisen-tricarbonyljodid erhält man noch besser nach folgender Reaktion:



Eine weitere Methode zur Darstellung von σ -Bindungen dieser Art ist das Erhitzen [35] von Perfluor-olefinen mit Metallcarbonylen:



Es ist ebenfalls möglich, ein Fluor-olefin an Übergangsmetallhydride zu addieren [36].



Diese neuen Verbindungen sind in den meisten Fällen beständig und flüchtig und stehen somit in scharfem Gegensatz zu den wenigen bekannten Alkyl- und Aryl-Derivaten der Übergangsmetalle. Die Stabilität der σ -gebundenen Perfluoralkyl-Gruppe geht aus der Tatsache hervor, daß nur Spuren von C_2F_5H bei der Behandlung von $(C_2F_5)_2Fe(CO)_4$ mit wäßrigem Alkali bei $60^\circ C$ entstehen.

Das Interessanteste an diesen Übergangsmetallderivaten ist wohl die überraschend schnelle Entwicklung der Fluor-Chemie. Das Gebiet wurde in den letzten 20 Jahren tiefgehend und schnell erweitert, und es erscheint gewiß, daß wir uns noch lange nicht am Ende einer faszinierenden Reise befinden.

Übersetzt von Dr. Alois Haas, Aachen
Eingegangen am 5. Oktober 1961 [A 172]

[34] T. A. Manuel, S. L. Stafford u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 83, 249 (1961).

[35] T. A. Manuel, S. L. Stafford u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 83, 249 (1961).

[36] Vortrag auf der 6. Internationalen Konferenz über Komplex-Chemie, Detroit, August 1961. Ich danke Prof. Stone für die Erlaubnis, mich auf die in seinem Vortrag mitgeteilten Ergebnisse beziehen zu dürfen.