

KARL O. CHRISTE und ATTILA E. PAVLATH

Notiz über Octafluoranthrachinon

Aus dem Research Center, Stauffer Chemical Company, Richmond/California

(Eingegangen am 20. April 1963)

Bekanntlich läßt sich durch Umsetzung von perchlorierten aromatischen Systemen mit KF partieller Fluor-Chlor-Austausch erzielen. Ein perfluoriertes aromatisches System jedoch wurde lediglich durch Reaktion von gasförmigem Tetrachloranil mit KF bei höheren Temperaturen erhalten¹⁾.

Überraschenderweise fanden wir jetzt, daß bei der Umsetzung von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid mit KF in DMF als Lösungsmittel in geringer Ausbeute ein perfluoriertes aromatisches System, nämlich Octafluoranthrachinon, entsteht, möglicherweise gebildet aus intermediärem Tetrafluorphthalsäureanhydrid durch Decarboxylierung.

Der Beweis, daß es sich tatsächlich um Octafluoranthrachinon handelt, wurde auf folgende Weise erbracht:

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt zwei Dubletts bei 141 und 147 ppm (innerer Standard CFCl_3). Dies läßt auf zwei verschiedene Arten von Fluoratomen schließen (vier Fluoratome in α - und vier Fluoratome in β -Stellung). Die Aufspaltung in zwei Dubletts zeigt, daß alle acht Fluoratome nur ein nicht äquivalentes Fluoratom als Nachbar haben.

Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmung stimmen mit den für Octafluoranthrachinon berechneten Werten gut überein. Der Sublimationspunkt liegt mit 304° nur unwesentlich höher als der des unsubstituierten Anthrachinons (286°). Dies entspricht der allgemeinen Regel, daß der Ersatz von Wasserstoffatomen durch Fluoratome den Siedepunkt einer Verbindung nur geringfügig erhöht.

Das Infrarotspektrum (in KBr) zeigt folgende Banden:

cm^{-1}	Intensität	Zuordnung	cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.
1708	s	ν_{CO}	1425	vw Sch.	1043	vw
1690	s	ν_{CO}	1385	vs	1004	w
1628	s	aromat. Ringschwingung, wenn Ring in Konjugation zu Doppelbindung	1305	m	954	s
1613	m		1293	m	938	vw Sch.
1598	w Sch.		1278	vw Sch.	828	m
1521	w Sch.		1229	vw	805	w
1516	s	aromat. Ringschwingung	1199	s	758	m
1480	s		1143	vw	700	w Sch.
1471	w Sch.		1132	vw	682	m
1450	vw		1120	vw	668	w
			1085	vs	653	w

Das Auftreten von zwei C=O-Valenzschwingungen könnte, ähnlich wie beim *p*-Benzochinon²⁾, durch intramolekulare Fermi-Resonanz erklärt werden. Die Carbonylschwingung könnte entweder mit einem Oberton einer Grundschwingung oder mit einer Kombinations-schwingung koppeln.

¹⁾ K. WALLENFELS und W. DRABER, Chem. Ber. 90, 2819 [1957].

²⁾ J. F. BAGLI, J. physic. Chem. 65, 1052 [1961].

Die beiden bei 1628 und 1613/cm beobachteten Schwingungen sind charakteristisch für aromatische Ringschwingungen, wenn der Ring in Konjugation zu einer Doppelbindung steht.

Tetrachlorterephthalsäure-difluorid, die andere von uns neu dargestellte Verbindung, wurde durch Umsetzung des entspr. Dichlorids mit KF ohne Lösungsmittel bei 220° in 98-proz. Ausbeute erhalten. Das Vorliegen der Verbindung wurde durch NMR-, IR-Spektrum und Analyse bewiesen. Das NMR-Spektrum zeigt für die ¹⁹F-Resonanz ein Singulett bei 50.5 ppm (bez. auf CFCl_3 als inneren Standard).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Octafluoranthrachinon wurde in geringer Ausb. durch Umsetzung von 0.1 Mol *Tetrachlorterephthalsäureanhydrid* mit 0.5 Mol *Kaliumfluorid* in Dimethylformamid erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stdn. unter Röhren rückfließend erhitzt, der Kaliumfluorid-, -chlorid-Rückstand durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation entfernt. *Octafluoranthrachinon* destillierte zusammen mit den letzten Resten des Lösungsmittels über. Statt durch Destillation kann das Octafluoranthrachinon auch chromatographisch auf einer Aluminiumoxidsäule getrennt werden, nachdem das stark polare DMF i. Vak. entfernt und durch ein unpolares Lösungsmittel ersetzt worden ist. Ausb. 2.1% d. Th.

Die blaßgelbe Verbindung sublimiert bei 304° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln nur mäßig löslich.

$\text{C}_{14}\text{F}_8\text{O}_2$ (352.1) Ber. C 47.76 F 43.17 H 0.00 Cl 0.0
Gef. C 47.25 F 42.8 H 0.08 Cl 0.0 Mol.-Gew. 348 (nach RAST)

Tetrachlorterephthalsäure-difluorid wurde durch Umsetzung von 0.1 Mol *Tetrachlorterephthalsäure-dichlorid* mit 1.2 Mol *Kaliumfluorid* ohne Lösungsmittel bei 220° in 98-proz. Ausb. erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde in Benzol gelöst, filtriert und aus Benzol umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 138°.

$\text{C}_8\text{Cl}_4\text{F}_2\text{O}_2$ (307.9) Ber. C 31.20 Cl 46.07 F 12.34 Gef. C 31.00 Cl 45.76 F 12.70

© Verlag Chemie, GmbH. 1963 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.
Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhago), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Postfach 129/149 · Fernsprecher Sammel-Nr. 3635 · Fernschreiber 04 — 65516
chemieverl wnh · Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. — Preis jährlich DM 190.— zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 16.—. Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varnrentrapstraße 40—42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., 694 Weinheim/Bergstr. — Postfach 129/149 — Postscheckkonten: 6 Frankfurt Nr. 145314, Wien 108750, Zürich VIII 47055, Stockholm 74137. — Banken: Dresdner Bank AG., 68 Mannheim, P 2, 10/13, Volksbank eGmbH., 694 Weinheim, Deutsche Bank AG., 694 Weinheim. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahrs. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.