

Ernst-Günther Bartsch, Alfred Golloch und Peter Sartori

## Darstellung von Perfluor-cyclobuta[1.2-*c* : 4.3-*c'*]dipyridin und Perfluor-cyclobuta[1.2-*c* : 3.4-*c'*]dipyridin als Isomerengemisch über die Zwischenstufe des 2.5.6-Trifluorpyridins \*)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 17. Januar 1972)

Die Pyrolyse des Silbersalzes der 2.5.6-Trifluor-pyridin-dicarbonsäure-(3.4) (2) lieferte die Titelverbindungen 6 und 7 als Isomerengemisch. Bei der Herstellung der Säure über Heptafluorisoquinolin (1) wurde Perfluor-5.6.7.8-tetrahydro-isoquinolin (3) als Nebenprodukt gefunden. Die Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und spektroskopisch identifiziert und charakterisiert.

### Preparation of Perfluorocyclobuta[1.2-*c* : 4.3-*c'*]dipyridine and Perfluorocyclobuta[1.2-*c* : 3.4-*c'*]dipyridine as a Mixture of the Isomers via 2.5.6-Trifluoropyridine as Intermediate

The pyrolysis of the silver salt of 2.5.6-trifluoropyridine-3.4-dicarboxylic acid (2) gave the title compounds 6 and 7 as a mixture of the isomers. During preparation of the starting acid via heptafluorisoquinoline (1) perfluoro-5.6.7.8-tetrahydroisoquinoline (3) was found as a by-product. The compounds were identified and characterized by elemental analysis and spectroscopic methods.

Die thermische Zersetzung des Silbersalzes der Tetrafluorophthalsäure führte bei 220° zur Abspaltung von CO<sub>2</sub> und elementarem Ag und lieferte als Zwischensubstanz Tetrafluorbenz-in, das durch Abfangen mit Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon) als 5.6.7.8-Tetrafluor-1.2.3.4-tetraphenyl-naphthalin isoliert werden konnte<sup>1)</sup>. Weiteres Folgeprodukt des Tetrafluorbenz-ins ist dessen stabiles Dimerisierungsprodukt Octafluorbiphenyl, das bei der Pyrolyse von Silbertetrafluorophthalat in Abwesenheit von Tetracyclon das Hauptreaktionsprodukt darstellt<sup>2)</sup>. Interessanterweise ließ sich diese Pyrolysereaktion, die eine neue Methode zur thermischen Erzeugung von Tetrafluorbenz-in bei relativ niedriger Temperatur darstellt, nicht auf die Silbersalze der übrigen perhalogenierten Phthalsäuren übertragen<sup>3)</sup>.

Dagegen erschienen perfluorierte heterocyclische Dicarbonsäuren als Ausgangssubstanzen für analoge Reaktionen interessant. Als Testverbindung bot sich die bereits bekannte 2.5.6-Trifluor-pyridin-dicarbonsäure-(3.4) (2) an, von der wir wissen, daß sie in ihrer Acidität nur um ein Geringes stärker ist als Tetrafluorophthalsäure<sup>4)</sup>. Bei gleichartigem Pyrolyseverhalten ihres Silbersalzes versprach sie eine Erweiterung der bisher bekannten Methoden zur Erzeugung perfluorierter Heterarene.

\*) IV. Mitteil. über Reaktionen von Perfluordicarbonsäuren; III. Mitteil.: I. c.<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> P. Sartori und A. Golloch, Chem. Ber. 103, 313 (1970).

<sup>2)</sup> P. Sartori und A. Golloch, Chem. Ber. 102, 1765 (1969).

<sup>3)</sup> J. F. W. McOmie, Privatmitteilung.

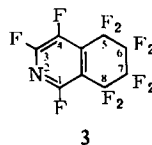
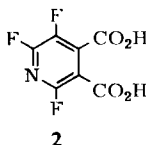
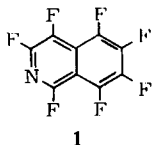
<sup>4)</sup> P. Sartori und C. Ahlers, unveröffentlicht.

### Einige Bemerkungen zur Darstellung und zu Eigenschaften von 2. Perfluor-5.6.7.8-tetrahydro-isochinolin (3) als Nebenprodukt

Zur Herstellung von 2 wurde der von *Musgrave* und Mitarbb.<sup>5,6)</sup> beschriebene, aber noch nicht optimierte Weg gewählt:

- Chlorierung von Isochinolin zu Hexachlorisochinolin in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$ .
- Vollständige Chlorierung zu Heptachlorisochinolin mit  $\text{PCl}_5$  im Autoklaven.
- Chlor-Fluor-Austausch mit KF im Autoklaven zu Heptafluorisochinolin (1).
- Oxydation von 1 zu 2.

Zur Herstellung der erforderlichen Mengen an 2 wurden die Operationen a)–d) mehrfach und in größerem Maßstab durchgeführt. Dabei fanden wir, daß beim Schritt c) ein bisher noch nicht beschriebenes Nebenprodukt auftrat, und gleichzeitig die angegebene Ausbeute von 92% an 1 nicht erreicht wurde. Alle für dieses Produkt ermittelten analytischen und spektroskopischen Daten stimmen überein mit der Struktur 3.



3 ist eine stechend riechende, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischbar ist.

Im IR-Spektrum von 3 sind die für perfluoraromatische Verbindungen charakteristischen Banden bei 1620 und 1472/cm zu finden, die den bei 1630 bzw. 1478/cm auftretenden Banden von 1 entsprechen. Im Wellenzahlenbereich von 1400–800/cm ist das Spektrum aber erheblich linienreicher als das von 1.

Das Massenspektrum bestätigte einerseits die Summenformel von 3 durch das Auftreten des Molekülion-Peaks bei  $m/e$  331 mit der höchsten Intensität und andererseits die Strukturformel durch weitere intensive Fragmente (s. Versuchsteil). Von mehreren metastabilen Peaks lagen die bedeutendsten bei  $m^*/e$  207 und 142, die den Fragmentierungen  $331 \rightarrow 262$  ( $\text{M}-\text{CF}_3$ ) und  $231 \rightarrow 181$  ( $231-\text{CF}_2$ ) zugeordnet wurden. Interessant ist das Auftreten eines sehr intensiven Peaks bei  $m/e$  231 (99% rel. Intensität bezügl.  $\text{M}^+$ -Ion), dem die Zusammensetzung  $\text{C}_7\text{F}_7\text{N}^+$  ( $\text{M}-\text{C}_2\text{F}_4$ ) zukommt.

Zur weiteren Bestätigung der vermuteten Struktur wurde das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum herangezogen (Tab. 1).

Es zeigte 5 Liniengruppen, deren Flächenverhältnis in guter Übereinstimmung mit den zu erwartenden Werten stand.

Tab. 1.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von 3, gemessen mit  $\text{C}_4\text{F}_4\text{Cl}_4$  als internem Standard und umgerechnet auf  $\text{CCl}_3\text{F}$

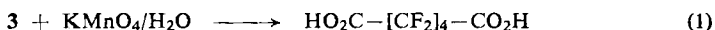
Liniengruppe	I	II	III	IV	V
Chem. Verschiebung (ppm)	62.3	74.9	108.7	133.5	143.5
Flächenverhältnis der Signale	1	1	4	4	1

<sup>5)</sup> R. D. Chambers, M. Hole, B. Iddon, W. K. R. Musgrave und R. A. Storey, J. chem. Soc. [London] C 1966, 2328.

<sup>6)</sup> R. D. Chambers, M. Hole, W. K. R. Musgrave, R. A. Storey und (teilweise) B. Iddon, J. chem. Soc. [London] C 1966, 2331.

Beim Versuch, die Positionen der Fluoratome festzulegen, gingen wir davon aus, daß die bei niedrigem Feld auftretenden Signale I und II den Fluoratomen in der nächsten Umgebung des Stickstoffs zuzuordnen waren. Der für I gemessene Wert von 62.3 ppm stimmte gut überein mit dem im Spektrum von **1** gefundenen Wert<sup>6)</sup> von 61.0 ppm für das Fluoratom in Position 1, während der bei 74.9 ppm gemessene Peak doch erheblich von dem bei 96.5 ppm gefundenen Wert für das Fluoratom in Position 3 bei 1 abwich. Wenn die Positionen 1 und 3 festgelegt waren, blieb für das Fluoratom 4 nur der bei 143.5 ppm gefundene Peak V, der in seiner chemischen Verschiebung wiederum dem in **1** vorliegenden Wert von 138.9 ppm nahekam, trotz erheblicher Unterschiede in der Umgebung des Fluoratoms 4. Die Signalgruppen III und IV gehören zum cycloaliphatischen System. In Übereinstimmung mit bereits länger bekannten Daten<sup>7)</sup> für das Perfluorcyclohexen ordnen wir die Signalgruppe III den untereinander sehr ähnlichen Fluoratomen in den Positionen 5 und 8 zu. Ebenfalls in Übereinstimmung hiermit steht die Zuordnung der Signalgruppe IV zu den Fluoratomen in den Positionen 6 und 7.

Außer durch spektroskopische Daten wurde die Struktur **3** durch den oxydativen Abbau mit  $\text{KMnO}_4$  zu Perfluoradipinsäure gestützt.



Das Auftreten von **3** ist mit Sicherheit darauf zurückzuführen, daß bei dem von uns in größeren Ansätzen durchgeführten Chlor-Fluor-Austausch zu **1** die Reaktionsbedingungen bezüglich Temperatur und Zeit nicht so gut einzuhalten waren wie in den beschriebenen kleinen Ansätzen.

Es sei darauf hingewiesen, daß die gleiche Verbindung von *Yakobson*<sup>8)</sup> als Reaktionsprodukt von substituierten Perfluorpyridinen mit  $\text{C}_2\text{F}_4$  (als  $\text{CF}_2$ -Quelle) bei 550° erhalten wurde.

Der Darstellungsweg von **2** führt zu einer gelb gefärbten „Rohsäure“ von bereits beträchtlicher Reinheit. Problematisch sind die weiteren Reinigungsoperationen. Die Umkristallisation aus Benzol oder die Vakuumsublimation verlief immer unter Bildung eines geringen Rückstandes. Eine DTA-Aufnahme von **2** wies auf ihre geringe thermische Stabilität hin. Ab 50° war ein deutlicher exothermer Effekt zu beobachten, der sich bis zum Schmelzpunkt verstärkte und vermutlich als langsame partielle Decarboxylierung zu betrachten ist. Versuche zur Reinigung der Rohsäure durch Behandlung mit A-Kohle oder über Salzbildung und Ionenaustausch führten zu keinem Ergebnis.

Die Säure entspricht in ihrer Stärke<sup>4)</sup> etwa der Tetrafluorphthalsäure,  $\text{p}K_1 = 1.62$  ( $\text{p}K_1$  Tetrafluorphthalsäure: 1.71) und  $\text{p}K_2 = 3.37$  ( $\text{p}K_2 = 3.61$ ).

Zum Vergleich des thermischen Verhaltens der Salze von **2** wurden solche durch Umsetzung der Säure mit dem entsprechenden Metallcarbonat (Ag, Cd), -oxid (Zn) oder -acetat (Hg) dargestellt und durch DTA-Analyse untersucht.

<sup>7)</sup> C. H. Dungan und J. R. van Wazer, Compilation of reported  $^{19}\text{F}$ -NMR Chemical Shifts, Wiley-Interscience, New York, Beispiele 1904 und 2529.

<sup>8)</sup> G. G. Yakobson und V. E. Platonov, Abstract A 3, 6. Internat. Symposium on Fluorine Chemistry, Durham, 1971.

Metall	% Ausb.	Zers.-Punkt
Ag	95	180–185°
Hg	79	ab 190°
Cd	94	250–270°
Zn	93	300–320°

Die Löslichkeit der Salze in Wasser ist größer als die der entsprechenden Salze der Tetrafluorophthalsäure, und ihre thermische Stabilität ist vermindert.

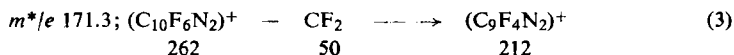
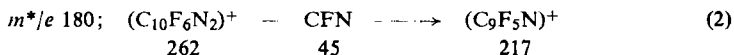
### Pyrolyse des Silbersalzes

#### Perfluor-cyclobuta[1.2-*c*: 4.3-*c'*]dipyridin (6) und Perfluor-cyclobuta[1.2-*c*: 3.4-*c'*]dipyridin (7)

Von den untersuchten Salzen wurde das Silbersalz **4** im präparativen Maßstab pyrolysiert, um die eingangs erwähnte Vorstellung der Bildung eines Hetarins zu prüfen.

Die im Vakuum ausgeführte Pyrolyse verlief bei 210–220° spontan unter Gasentwicklung und Bildung in Benzol löslicher und unlöslicher Produkte. Die gasförmigen Produkte bestanden aus geringfügig verunreinigtem Kohlendioxid, die benzolunlöslichen Rückstände aus nichtumgesetztem Silbersalz und einem Gemisch von Ag, Ag<sub>2</sub>O sowie polymeren, CF-haltigen Substanzen (Perfluorpolypyridylene). Der benzollösliche Anteil wurde durch Vakuumsublimation nochmals in flüchtige und nichtflüchtige, harzartige Bestandteile getrennt.

Von den im Sublimat durch analytische Gaschromatographie und Massenspektrometrie nachgewiesenen sieben Substanzen konnte als Hauptbestandteil eine Verbindung durch präparative Gaschromatographie isoliert werden. Trotz nochmaliger Sublimation bei 25–30°/10<sup>-2</sup> Torr zeigte sie keinen scharfen Schmelzpunkt (94–114°), obwohl Massenspektrum und analytische Gaschromatographie an einer Silicolfettsäule sie als einheitlich auswiesen. Massenspektrometrisch ergab sich eine Molekülmasse von 262, entsprechend der Summenformel (C<sub>5</sub>F<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>. Die beiden intensivsten metastabilen Signale ließen sich folgenden Übergängen zuordnen:



Molekülmasse, die Übergänge und die weiteren Molekülbruchstücke wiesen die Substanz als Perfluor-cyclobutadipyridin aus. Analytische Gaschromatographie an einer Neopentylglykolsuccinatsäule zeigte durch die Ausnutzung geringer Polaritätsunterschiede, daß das Produkt aus zwei Komponenten praktisch gleichen Dampfdrucks bestand, welche durch eine vorläufige <sup>19</sup>F-NMR-Analyse als die beiden Isomeren **6** und **7** ausgewiesen wurden (Tab. 2).

Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum zeigte 3 Paare von Signalgruppen, deren Flächenverhältnis jeweils etwa 3 : 5 betrug. Es stand in Übereinstimmung mit den zu erwartenden Signalen für 3 unterschiedliche Fluoratome jeweils für **6** und **7**, also insgesamt 6 Signal-

gruppen. Die bei niedrigerem Feld auftretenden Signalpaare  $a_1$   $b_1$  und  $a_2$   $b_2$  sollten den Fluoratomen in unmittelbarer Umgebung des Stickstoffs zuzuordnen sein, während die Signalgruppe  $a_3$   $b_3$  durch die entfernteren Fluoratome hervorgerufen werden sollte.

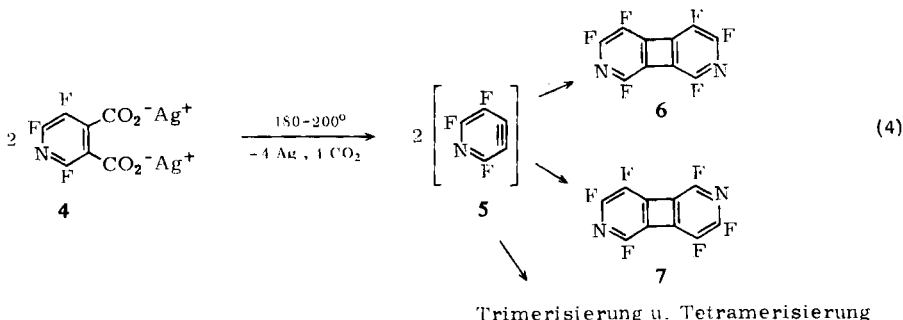
Tab. 2.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **6** und **7**, gemessen mit  $\text{C}_4\text{F}_4\text{Cl}_4$  als internem Standard und umgerechnet auf  $\text{CCl}_3\text{F}$

Liniengruppe	$a_1$	$b_1$	$a_2$	$b_2$	$a_3$	$b_3$
Chem. Verschiebung (ppm)	68.74	71.48	80.39	84.13	95.64	91.03
Flächenverhältnis:	$a : b \sim 3 : 5$					

Im ursprünglichen Sublimat gab es durch das Auftreten der Ionen  $m/e$  393 und  $m/e$  524 Hinweise auf das Vorhandensein von  $(\text{C}_5\text{F}_3\text{N})_3$  („Perfluortripyridylen“) und  $(\text{C}_5\text{F}_3\text{N})_4$  („Perfluortetrapyridylen“).

Im IR-Spektrum von **6/7** waren außer den für perfluoraromatische Verbindungen typischen Absorptionsbanden bei 1642, 1632, 1610, 1591, 1483 und 1433/cm keine weiteren, auf funktionelle Gruppen zurückzuführende Banden nachweisbar.

Damit dürfte bewiesen sein, daß die Pyrolyse des Silberosalzes **4** von **2** über die Zwischenstufe des Perfluorpyrid-ins (**5**) verläuft. **5** dimerisiert in der hauptsächlichen Folgereaktion, wobei je nach Orientierung des Dimerisierungsvorgangs die beiden Isomeren **6** und **7** auftreten:



Eine den Verbindungen **6** und **7** analoge Wasserstoffverbindung ist bisher noch nicht bekannt, auch **6** und **7** selbst sind bisher noch nicht beschrieben worden.

Die Ausbaufähigkeit unseres Konzepts zur Erzeugung perfluorierter Arine und Hetarine wird zur Zeit untersucht.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. Hägele, Universität Düsseldorf, danken wir für die Aufnahme und Diskussion von  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren.

## Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen oder kapillar mit den Geräten 521 bzw. 157 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem Gerät CH 5-3 der Firma Varian MAT. Für Differentialthermoanalysen (DTA) wurde ein Gerät des Typs 404 der Firma Netsch benutzt. Die analytische Gaschromatographie erfolgte mit dem Gerät F 6 von Perkin-Elmer, Säulenfüllung Silikonfett DC, die Bestimmung der Isomeren 6 und 7 mit Neopentylglykolsuccinat als aktiver Phase, Trägergas He. Die präparative Trennung im Gaschromatographen wurde vorgenommen mit dem Gerät APG 402, Fa. Dr. Hupe, Karlsruhe, an einer Säule mit Silikonfett, Länge  $2 \times 2$  m, Durchmesser 3 cm, Trägergas  $N_2$ . Für die  $^{19}F$ -NMR-Spektren stand ein Gerät JNM-C-60-HL der Firma Jeol zur Verfügung. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

**Perfluor-5.6.7.8-tetrahydro-isochinolin (3):** Bei einem typischen Ansatz wurden 125 g (0.338 Mol) Heptachlorisochinolin mit 315 g (5.42 Mol) getrocknetem KF gut vermischt und in einem 500-ccm-Autoklaven 24 Stdn. bei  $90-100^\circ$  unter Vak. getrocknet. Danach wurde auf  $420^\circ$  aufgeheizt. Die Temperatur wurde nach 10–15 Stdn. erreicht und weitere 24 Stdn. gehalten. Der Druck stieg auf 13–15 atü. Nach beendeter Reaktion wurden die flüchtigen Reaktionsprodukte aus dem Autoklaven abgezogen, Gesamtmenge 65.4 g. Die Destillation über eine 30-cm-Füllkörperkolonne ergab 47.8 g (56%) 1 und 11.8 g 3, Sdp.<sub>12</sub>  $45-48^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.3798.

3:  $C_9F_{11}N$  (331.1) Ber. C 32.65 N 4.23 Gef. C 33.0 N 4.2  
Mol.-Gew. 331 (massenspektrometr.)

Massenspektrum: Neben dem Peak des Molekül-Ions bei  $m/e$  331 traten noch folgende bedeutende Bruchstücke auf: 332 =  $^{13}CC_8F_{11}N^+$  (rel. Intensität bezügl.  $C_9F_{11}N^+$  12%); 312 =  $C_9F_{10}N^+$  (42%); 281 =  $C_8F_9N^+$  (30%); 262 =  $C_8F_8N^+$  (52%); 231 =  $C_7F_7N^+$  (99%); 224 =  $C_8F_6N^+$  (17%); 212 =  $C_7F_6N^+$  (17%); 193 =  $C_7F_5N^+$  (7%); 181 =  $C_6F_5N^+$  (40%); 162 =  $C_6F_4N^+$  (13%); 131 =  $C_5F_3N^+$  (17%); 117 =  $C_5F_3^+$  (11%); 93 =  $C_3F_3^+$  (8%); 69 =  $CF_3^+$  (37%).

IR: 1620 st; 1493 st; 1472 sst; 1428 m; 1392 st; 1328 st; 1288 m; 1272 st; 1200 st; 1167 st; 1130 st; 1110 st; 1040 st; 1004 st; 926 sst; 855 st; 819 st; 775 schw; 721 schw; 663 m; 645 schw; 620 m; 600 schw; 582 schw; 532/cm schw.

**Oxydation von 3:** Eine Lösung von 7.9 g (24 mMol) 3 in 50 ccm Aceton wurde tropfenweise mit einer Lösung von 30 g  $KMnO_4$  in 300 ccm Wasser versetzt und 24 Stdn. im Wasserbad erwärmt. Anschließend wurde das Aceton abdestilliert, vom  $MnO_2$  abfiltriert und das Filtrat nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure 48 Stdn. mit Äther perforiert. Die ätherische Lösung wurde mit  $MgSO_4$  getrocknet und hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers 4.2 g (60%) noch etwas verunreinigte Perfluoradipinsäure. Sie wurde bei  $60-80^\circ/10^{-2}$  Torr sublimiert, aus wasserfreiem Benzol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. Schmp.  $131.5$  bis  $132.5^\circ$  (Lit.<sup>9)</sup>:  $133-134^\circ$ ).

$C_6H_2F_8O_4$  (290.1) Ber. C 24.84 H 0.69 Äquiv.-Gew. 145  
Gef. C 24.90 H 0.90 Äquiv.-Gew. 146

### Salze der 2.5.6-Trifluor-pyridin-dicarbonsäure-(3.4) (2)

a) Ag-Salz (4): Eine Lösung von 8.0 g (36 mMol) 2 in 500 ccm Wasser wurde mit 10.5 g (38 mMol)  $Ag_2CO_3$  bis zur Neutralisation gerührt, abfiltriert und i. Vak. bei  $40^\circ$  eingeeengt. Das ausgefallene farblose Salz wurde abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 14.8 g (94%).

$Ag_2[C_7F_3NO_4]$  (434.8) Ber. Ag 49.62 Gef. Ag 48.7

<sup>9)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. V/3, S. 367, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962.

b) *Hg-Salz*: 6.37 g (20 mMol) Quecksilber(II)-acetat in 100 ccm Wasser unter Zusatz einiger ccm Essigsäure wurden mit einer Lösung von 5.5 g (25 mMol) **2** versetzt. Nach 30 Min. wurde abfiltriert und das Filtrat bei 40° bis zur Trockene eingedampft. Der hellbraune Rückstand wurde mit Äther ausgewaschen und getrocknet. Ausb. 6.6 g (79%).

Hg[C<sub>7</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>] (419.7) Ber. Hg 47.80 Gef. Hg 47.9

c) *Cd-Salz*: 2.2 g (10 mMol) **2** in 150 ccm Wasser wurden mit 2.0 g (12 mMol) CdCO<sub>3</sub> 3 Stdn. bis zur Neutralisation gerührt. Es wurde abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit Äther gewaschen. Nach dem Trocknen bei 140° verblieben 3.1 g (94%) an Cd-Salz.

Cd[C<sub>7</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>] (331.5) Ber. Cd 33.91 Gef. Cd 31.1

d) *Zn-Salz*: 3.0 g (14 mMol) **2** wurden wie vorstehend mit ZnO neutralisiert und aufgearbeitet. Ausb. 3.6 g (93%).

Zn[C<sub>7</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>] (284.4) Ber. Zn 22.98 Gef. Zn 22.7

*Pyrolyse des Silbersalzes 4*: 19.6 g (45 mMol) des Ag-Salzes wurden in 2 Einzelsätzen in einer Reaktionsfalle mit wassergekühltem Sublimationsfinger bei 10<sup>-2</sup> Torr auf 210–220° bis zur spontanen Zersetzung erwärmt. Dabei entstand als gasförmiges Produkt CO<sub>2</sub>, identifiziert durch IR-Spektrum und Molekulargewicht. Die gesamte Festsubstanz, Sublimat und dunkel gefärbter Rückstand, wurde vereinigt und mehrfach mit heißem Benzol behandelt. Aus dem benzolunlöslichen Rückstand wurden 6.0 g (13.8 mMol) nicht umgesetztes Silbersalz erhalten und 6.4 g eines Gemisches, das zu 90% aus Ag bestand. Nach dem Eindampfen der Benzollösung wurden aus dem Rückstand durch Sublimation bis 130°/10<sup>-2</sup> Torr 2.0 g eines gelben Sublimats gewonnen. Gaschromatographisch waren in dem Gemisch 7 Substanzen nachzuweisen, durch verlustreiche präparative Gaschromatographie konnte das Hauptprodukt isoliert werden. Nachfolgende Sublimation bei 25–30°/10<sup>-2</sup> Torr lieferte 0.29 g (7%) **6/7** als farblose Kristalle die von 94–114° schmolzen.

C<sub>10</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (262.1) Ber. C 45.82 N 10.68

Gef. C 45.5 N 10.9 Mol.-Gew. 262 (massenspektrometr.)

Massenspektrum: *m/e* 264 (rel. Intensität bezügl. 262: 3%); 263 (13%); 262 (100%); 243 (3%); 231 (8%); 218 (2%); 217 (18%); 213 (2%); 212 (15%); 193 (7%); 186 (5%); 172 (5%); 167 (6%); 162 (4%); 148 (18%); 141 (10%); 131 (8%); 129 (4%); 124 (7%); 122 (10%); 117 (14%); 112 (2%); 110 (5%); 105 (4%); 103 (7%); 100 (4%); 98 (8%); 93 (7%); 86 (13%); 81 (2%); 79 (5%); 74 (5%); 69 (9%); 62 (3%); 56 (3%); 55 (3%); 41 (4%); 31 (27%).

IR: 1642 m; 1632 m; 1610 m; 1591 m; 1483 m; 1433 sst; 1377 st; 1308 st; 1312 schw; 1290 schw; 1260 m; 1250 st; 1212 m; 1188 m; 1128 m; 1088 schw; 818 schw; 802 m; 778/cm schw.

[14/72]