

## Table of Contents

(Inhaltsverzeichnis s. S. I)

	Page		Page
<b>1 Perfluorohaloorgano Compounds of Main Group 1 Elements</b> .....	1	Hydrolysis .....	71
<b>1.1 Preliminary Remarks</b> .....	1	Reactions with Organoelement Halides $R_nM_mX_{m-n}$ , $M = Si, Ge, Sn, Pb$ .....	71
<b>1.2 Perfluorohaloorgano Compounds of Sodium and Potassium</b> .....	1	Reactions with Compounds Containing a C-O Group and with Transition Metals .....	71
<b>1.3 Perfluorohaloorganolithium Compounds</b> .....	2	Reactions with Halogens, Organyl Halides, B-, N-, P-, As-, O-, and S-Compounds .....	71
1.3.1 Preparation .....	2	<b>3 Perfluorohaloorgano Compounds of Main Group 3 Elements</b> .....	116
1.3.2 Physical Properties .....	8	<b>3.1 Perfluorohaloorganoboron Compounds</b> .....	116
1.3.3 Chemical Reactions .....	8	3.1.1 Trifluoromethyl-difluoroborane $CF_3BF_2$ , Trifluoromethyl-trifluoroboric Acid $[HCF_3BF_3]$ and Its Salts .....	116
Thermal Stability .....	8	Preparation .....	116
Of Perfluorohaloalkyllithium Compounds .....	8	Physical Properties .....	116
Of Perfluorohaloaryllithium Compounds .....	9	Chemical Reactions .....	116
Hydrolysis .....	12	3.1.2 Perfluorovinylboranes .....	117
Carboxylation .....	13	Preparation .....	117
Reactions with Halogens .....	14	Physical Properties .....	117
Reactions with Lithium Halides .....	14	Chemical Reactions .....	118
Reactions with Alkyl-, Alkenyl-, and Aryl Halides .....	15	3.1.3 Pentafluorophenylboranes and -borates .....	118
Reactions with Organoelement Halides ( $R_nM_mX_{m-n}$ ), Element Halides ( $MX_m$ ), and Elements ( $M =$ Main Group Element) .....	17	Preparation .....	118
Reactions with Transition Element Compounds, Aldehydes, Ketones, and Diketones .....	17	Physical Properties .....	118
<b>2 Perfluorohaloorgano Compounds of Main Group 2 Elements</b> .....	60	Chemical Reactions .....	119
<b>2.1 Perfluoroorgano Compounds of Beryllium and Calcium</b> .....	60	Thermal Stability, Hydrolysis, Perhydrolysis, and Solubility .....	119
<b>2.2 Perfluorohaloorgano Compounds of Magnesium</b> .....	60	Reactions with Lewis Bases .....	119
2.2.1 General .....	60	3.1.4 Cyclic Perfluoroorganoboron Ring Compounds .....	122
2.2.2 Preparation .....	61	Pentafluorophenylborazines .....	122
2.2.3 Physical Properties .....	67	Preparation .....	122
2.2.4 Chemical Reactions .....	68	Physical Properties .....	122
Thermal Stability .....	68	Chemical Reactions .....	122
Of Perfluorohaloalkyl- and -alkenylmagnesium Compounds .....	68	Perfluorohaloorganocarboranes .....	124
Of Perfluorohaloarylmagnesium Compounds .....	69	<b>3.2 Perfluorohaloorganoaluminum Compounds</b> .....	125
<b>2 Perfluorohaloorgano Compounds of Main Group 2 Elements</b> .....	60	3.2.1 Preparation .....	125
<b>2.1 Perfluoroorgano Compounds of Beryllium and Calcium</b> .....	60	3.2.2 Physical Properties .....	126
<b>2.2 Perfluorohaloorgano Compounds of Magnesium</b> .....	60	3.2.3 Chemical Reactions .....	126
2.2.1 General .....	60	<b>3.3 Perfluoroorganogallium Compounds</b> .....	127
2.2.2 Preparation .....	61		
2.2.3 Physical Properties .....	67		
2.2.4 Chemical Reactions .....	68		
Thermal Stability .....	68		
Of Perfluorohaloalkyl- and -alkenylmagnesium Compounds .....	68		
Of Perfluorohaloarylmagnesium Compounds .....	69		

	Page		Page
<b>3.4 Perfluoroorganoindium Compounds</b>	127	Reactions with Grignard Reagents and Metal Carbonyls	162
3.4.1 Preparation	128	Reactions of $(C_6F_5)_3SiMSi(C_6F_5)_3$	163
3.4.2 Physical Properties	128	<b>4.2 Perfluorohaloorganogermanium Compounds</b>	165
3.4.3 Chemical Reactions	128	4.2.1 Preparation	165
<b>3.5 Perfluoroorganothallium Compounds</b>	131	4.2.2 Physical Properties	169
3.5.1 Preparation	131	4.2.3 Chemical Reactions	178
3.5.2 Physical Properties	132	Thermal Behavior	179
3.5.3 Chemical Reactions	136	Hydrolysis	179
<b>4 Perfluorohaloorgano Compounds of Main Group 4 Elements</b>	147	Specific Reactions	179
<b>4.1 Perfluorohaloorganosilicon Compounds</b>	147	<b>4.3 Perfluoroorganotin Compounds</b>	181
4.1.1 Preliminary Remarks	147	4.3.1 Preparation	181
4.1.2 Preparation	147	4.3.2 Physical Properties	183
4.1.3 Physical Properties	151	4.3.3 Chemical Reactions	188
4.1.4 Chemical Reactions	153	Thermal Behavior	188
Thermal Stability	153	Hydrolysis	189
Hydrolysis	151	Specific Reactions	189
Bromolysis. Alcoholysis. Pyrolysis in Presence of HBr or $(CH_3)_3SiH$ .		<b>4.4 Perfluoroorganolead Compounds</b>	190
H-D Exchange and Ammonolysis in Presence of $AgNO_3$	162	4.4.1 Preparation	190
		4.4.2 Physical Properties	191
		4.4.3 Chemical Reactions	192
		Empirical Formula Index	193

# 1 Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der 1. Hauptgruppe

*Perfluoro-  
haloorgano  
Compounds  
of Main  
Group I  
Elements  
Preliminary  
Remarks*

## 1.1 Vorbemerkung

Von den Alkalimetallen ist hauptsächlich Lithium in der Lage, wenigstens in Lösung bei tiefen Temperaturen stabile Perfluororganoverbindungen zu bilden. Obwohl bisher keine dieser Substanzen rein isoliert werden konnte, sind sie z. B. gute Agenzien zur Einführung von R<sub>1</sub>-Resten in die verschiedensten Verbindungen. Ihre Darstellung erfolgt im wasserfreien Lösungsmittel in einer trockenen N<sub>2</sub>-Atmosphäre unter kräftigem Rühren. Physikalische Daten sind für R<sub>1</sub>Li-Verbindungen nicht bekannt. Nachgewiesen werden sie durch Primärreaktionen wie z. B. Hydrolyse, Carboxylierung, Pyrolyse und Umsetzungen mit Organohalogensilanen bzw. -stannanen, die Ausbeuteangaben beziehen sich ausschließlich auf das isolierte Reaktionsprodukt. Die Umsetzungen erfolgen in dem Medium, in dem das Lithiumperfluorhalogenorganyl synthetisiert worden ist. Sie spalten beim Erwärmen auf 20°C leicht LiF ab, wobei sich Perfluorhalogenolefine bilden. In diesem Zusammenhang ist die thermische Instabilität des C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Li und anderer Lithiumperfluoraromaten interessant. Durch Abspaltung von LiF bildet sich im Falle von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Li intermediär Tetrafluorbenzyn, das in Lösung eine Fülle von Additionsreaktionen einzugehen<sup>1</sup> vermag. Da Reaktionen von Primärprodukten hier nicht abgehandelt werden, sind lediglich wichtige und charakteristische Umsetzungen der Perfluorhalogenarane auf S. 11 aufgeführt.

Von Na und K sind nur wenige Perfluorhalogenorganoverbindungen beschrieben worden. Sie werden anschließend vollständig abgehandelt.

## 1.2 Perfluorhalogenorganoverbindungen von Natrium und Kalium

Fluoräthinylnatrium FC<sub>1</sub>CNa

Perfluorvinylnatrium CF<sub>2</sub>-CFNa

2,2-Difluor-1-chlorvinylnatrium CF<sub>2</sub>-CFCINa

Perfluorvinylnatrium CF<sub>2</sub>-CFK

2,2-Difluor-1-chlorvinylnatrium CF<sub>2</sub>-CCIK

Perfluor-t-butylkalium (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>K<sup>(+)</sup>

Das aus Na und flüssigem NH<sub>3</sub> hergestellte NaNH<sub>2</sub> reagiert mit cis-FCH-CHBr in Äther zunächst bei -60°C und dann beim Erhitzen im Rückfluß (0,5 h) zu FC<sub>1</sub>CNa, das sich mit Cyclohexanon in 69% Ausbeute zu 1,1-Fluoräthincyclohexanol umsetzt. Im IR-Spektrum von FC<sub>1</sub>CNa tritt die Bande ν(C=C) bei 2183 cm<sup>-1</sup> auf [1]. Ähnlich setzt sich CF<sub>2</sub>-CXH (X = F, Cl) mit MNH<sub>2</sub> (M = Na, K) in einem Lösungsmittelgemisch aus [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>PO und Tetrahydrofuran zu CF<sub>2</sub>-CXM um. Die Addition von CF<sub>2</sub>-CFNa an Ketonen erfolgt gemäß R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C=O + CF<sub>2</sub>-CFNa → R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C(CF-CF<sub>2</sub>)ONa  $\xrightarrow{H^+}$  R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C(CF-CF<sub>2</sub>)OH, R<sub>1</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>1</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub> [2]. Das bei der Umsetzung von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CF<sub>2</sub> mit KF in Dimethylformamid auftretende (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>K<sup>(+)</sup> wird durch die Reaktion mit (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFNO nachgewiesen. Hierbei bildet sich (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C-NOC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Siedepunkt 77 bis 78°C) in 36,5% Ausbeute [3].

Literatur:

- [1] Union Carbide Corp., H. G. Viche (D.P. 1126390 [1958/62]; C.A. 58 [1963] 10235). —  
[2] Union Carbide Corp., S. Y. Delavrenne (U.S.P. 3751492 [1970/73]; C.A. 79 [1973] Nr. 91561). —  
[3] B. L. Dyatkin, L. G. Martynova, B. I. Martynov, S. R. Sterlin (Tetrahedron Letters 1974 273/4).

*Perfluoro-  
haloorgano  
Compounds  
of Sodium  
and  
Potassium*

Perfluoro-  
haloorgano-  
lithium  
Compounds  
Preparation

### 1.3 Perfluorhalogenorgano-Lithium-Verbindungen

#### 1.3.1 Darstellung

Trifluormethylithium  $\text{CF}_3\text{Li}$

Heptafluor-n-propyllithium  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Li}$

Heptafluor-isopropyllithium  $(\text{CF}_3)_2\text{CFLi}$

Perfluor-n-heptyllithium  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Li}$

$\text{CF}_3\text{J}$  geht mit  $\text{CH}_3\text{Li}$  eine Austauschreaktion ein, wobei in 20% Ausbeute  $\text{CF}_3\text{Li}$  entsteht. Die entsprechende Umsetzung mit n- $\text{C}_3\text{F}_7\text{J}$  führt in 80% Ausbeute zu n- $\text{C}_3\text{F}_7\text{Li}$  [1, 5]. Versuche,  $\text{CF}_3\text{Li}$  aus  $\text{CF}_3\text{J}$  und Li direkt herzustellen, verliefen erfolglos [2]. Setzt man RLi ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$ ) langsam zu einer kräftig gerührten Lösung von  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{J}$  in Äther hinzu, so bildet sich  $\text{C}_3\text{F}_7\text{Li}$  in guter Ausbeute. Optimale Ausbeuten (63,8%) erzielt man bei der Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{Li}$  und n- $\text{C}_3\text{F}_7\text{J}$  in Äther bei  $-40$  bis  $-50^\circ\text{C}$  [3]. Eine kräftig gerührte Lösung von n- $\text{C}_3\text{F}_7\text{J}$  in Äther reagiert mit einer Li-Na-Legierung bei  $-74^\circ\text{C}$  (6 h) exotherm zu einer braunen Lösung von n- $\text{C}_3\text{F}_7\text{Li}$ . Zum gleichen Ergebnis führt die Umsetzung bei  $-40^\circ\text{C}$ . Die analog durchgeführte Reaktion bei  $-40^\circ\text{C}$  (6 h) in Tetrahydrofuran liefert ebenfalls einen braunen Rückstand, der in Petroläther, Äthanol und  $\text{H}_2\text{O}$  unlöslich, aber in Tetrahydrofuran, Dibutyläther, Aceton und  $\text{CCl}_4$  löslich ist. Dennoch konnte n- $\text{C}_3\text{F}_7\text{Li}$  nicht kristallin isoliert werden. In Di(2-äthoxyäthyl)äther läuft die Reaktion bei  $15^\circ\text{C}$  ab. Reines Lithium dagegen setzt sich mit  $\text{C}_3\text{F}_7\text{J}$  nicht in Pentan oder Äther zwischen  $-50$  und  $+20^\circ\text{C}$  um. Zugabe von 2% Na führt in Pentan immer noch nicht zu einer Umsetzung. In Äther setzt jedoch mit Li + 2% Na eine Reaktion zu  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Li}$  ein [4]. In Pentan gelöstes  $(\text{CF}_3)_2\text{CFJ}$  reagiert mit einer Lösung von RLi ( $\text{R} = \text{GH}_3, \text{C}_4\text{H}_9$ ) bei  $-78^\circ\text{C}$  (0,5 h) unter Rühren zu  $(\text{CF}_3)_2\text{CFLi}$  [6]. Analog setzt sich n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  mit n- $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{J}$  in Äther bei  $-95^\circ\text{C}$  zu n- $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{Li}$  um [7].

Perfluorvinylithium  $\text{CF}_2\text{-CFLi}$

1-Fluor-1,2-dichlorvinylithium  $\text{CFCl-CClLi}$

2,2-Difluor-1-chlorvinylithium  $\text{CF}_2\text{-CClLi}$

1-Fluor-2,2-dichlorvinylithium  $\text{CCl}_2\text{-CFLi}$

3,3,3-Trifluorpropinylithium  $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CLi}$

Pentafluorphenyl-äthynylithium  $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}\equiv\text{CLi}$

Fluoräthynylithium  $\text{FC}\equiv\text{CLi}$

Die Umsetzung von 1 mol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}(\text{CF}\cdot\text{CF}_2)_3$  mit 3 mol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  in Äther bei  $-35$  bis  $-40^\circ\text{C}$  führt in 97% Ausbeute zu  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$ , in Lösung bleibt  $\text{CF}_2\text{-CFLi}$ . Auch n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  reagiert mit n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}(\text{CF}\cdot\text{CF}_2)_3$  in Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  zu  $\text{CF}_2\text{-CFLi}$ . Die besten Ausbeuten (46 bis 50%) erzielt man, wenn  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  und  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}(\text{CF}\cdot\text{CF}_2)_3$  im Molverhältnis 2:1 umgesetzt werden [8, 9]. Auch aus n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  und  $\text{CF}_2\cdot\text{CFH}$  in einem Äther-Hexan-Gemisch läßt sich  $\text{CF}_2\text{-CFLi}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  synthetisieren [10]. Leitet man bei  $-78^\circ\text{C}$  einen geringen Überschuß von  $\text{CF}_2\text{-CFBr}$  in eine Lösung von  $\text{CH}_3\text{Li}$  in Äther, so bildet sich innerhalb 2 h  $\text{CF}_2\text{-CFLi}$  [108].

Die Metallierung von  $\text{CClF-CClH}$  mit  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  führt zu  $\text{CClF-CClLi}$  [11]. Protonenaustauschreaktionen mit  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  gehen auch  $\text{CF}_2\text{-CClH}$  bzw.  $\text{CF}_2\text{-CFH}$  in Äther bei  $-78$  bzw.  $-100^\circ\text{C}$  ein, wobei  $\text{CF}_2\text{-CClLi}$  bzw.  $\text{CF}_2\text{-CFLi}$  entstehen [11, 12].  $\text{CCl}_2\text{-CFLi}$  bildet sich beim langsamen Zutropfen von  $\text{R}_2\text{NLi}$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7$ ), gelöst in Äther, zu einer ätherischen Lösung von  $\text{CCl}_2\text{-CFH}$  bei  $-78^\circ\text{C}$ . Hierbei wird die Tropfgeschwindigkeit so gewählt, daß die Reaktionstemperatur sich um maximal  $5^\circ\text{C}$  erhöht [124]. Tropft man eine ätherische Lösung von  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  zu  $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$  (gelöst in Äther) zu, so bildet sich beim Aufwärmen auf  $-40^\circ\text{C}$   $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CLi}$ . Die Lösung wird danach auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und so für weitere Umsetzungen verwendet [13]. Kondensiert man bei  $-78^\circ\text{C}$  einen geringen Überschuß  $\text{R}_1\text{C}\equiv\text{CH}$  zu n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ , gelöst in einem Äther-Hexan-Gemisch, so entsteht nach einstündigem Rühren  $\text{R}_1\text{C}\equiv\text{CLi}$  ( $\text{R}_1 = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_5$ ) [14]. In flüssigem  $\text{NH}_3$  gelöstes Li reagiert mit einer ätherischen Lösung von  $\text{CHBr}\equiv\text{CHF}$  zu  $\text{FC}\equiv\text{CLi}$ , das infolge seines explosiven Verhaltens nicht näher untersucht wurde [15].

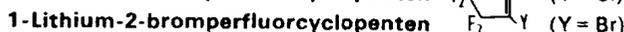
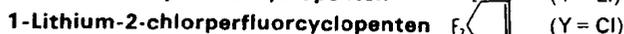
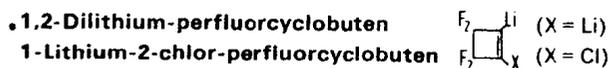
**1,4-Dilithium-octafluorbutan**  $\text{LiCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Li}$ 

Durch einen Halogen-Metallaustausch erhält man in Äther aus  $\text{J}(\text{CF}_2)_4\text{J}$  und  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  bei  $-80$  bis  $+85^\circ\text{C}$   $\text{Li}(\text{CF}_2)_4\text{Li}$  [16].

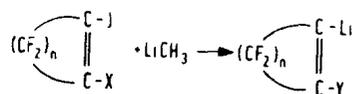
*Preparation  
of  
Perfluoro-  
haloorgano-  
lithium  
Compounds*



Alle drei Verbindungen können aus den entsprechenden 1-H-Perfluorcycloalkenen und  $\text{CH}_3\text{Li}$  in Äther bei  $-78^\circ\text{C}$  synthetisiert werden [17].



Die beiden Dilithiumverbindungen und 1-Lithium-2-bromperfluorocyclopenten werden aus den entsprechenden Dijod- bzw. Bromjodperfluorcycloolefinen und  $\text{CH}_3\text{Li}$  bei  $-75^\circ\text{C}$  in Äther erhalten [50] gemäß:

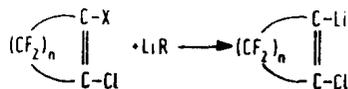


für  $n = 2$ ,  $X = \text{J}$  und  $Y = \text{Li}$  (1 h)

$n = 3$ ,  $X = \text{J}$  und  $Y = \text{Li}$  (1 h)

$n = 3$ ,  $X = Y = \text{Br}$  (1 h)

Analog werden die Chloride synthetisiert [50] nach:



für  $n = 2$ ,  $X = \text{J}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$

$n = 3$ ,  $X = \text{Cl}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$

$n = 4$ ,  $X = \text{Cl}$ ,  $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$

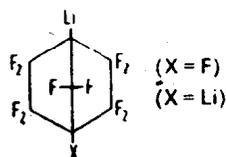
Literatur s. S. 57

1\*

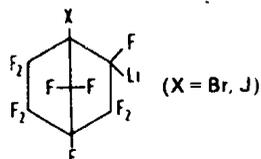
**Preparation  
of  
Perfluoro-  
haloorgano-  
lithium  
Compounds**

1-Lithium-2-Bromperfluorocyclohexen entsteht durch LiBr-Addition an das entsprechende Arin (s. S. 15) oder aus 1,2-Dibromoctafluorocyclohexen und molaren Mengen  $\text{CH}_3\text{Li}$  [17].

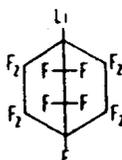
Undecafluorbicyclo[2.2.1]heptyllithium  
Decafluorbicyclo[2.2.1]heptyl-1,4-dilithium



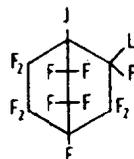
1-Halogen-2-lithium-decafluorbicyclo[2.2.1]heptan



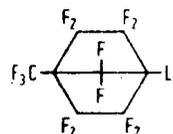
Tridecafluorbicyclo[2.2.2]octyllithium



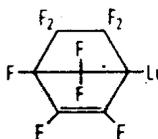
1-Jod-2-lithium-dodecafluorbicyclo[2.2.2]octan



1-Lithium-4-trifluormethyl-decafluor-bicyclo[2, 2, 1]heptan



1-Lithium-nonafluor-bicyclo[2, 2, 1]hept-2-en



In ätherischer Lösung reagieren 1H-Undecafluorbicyclo[2,2,1]heptan bzw. 1H-Tridecafluorbicyclo[2,2,2]octan mit  $\text{CH}_3\text{Li}$  bei  $-50$  [18] bzw.  $-78^\circ\text{C}$  [19] zu den entsprechenden Lithiumderivaten. Zur Synthese des Li-Heptanderivates kann anstelle von  $\text{CH}_3\text{Li}$  auch  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  eingesetzt werden [20]. Die 1,4-Dilithiumverbindung wird aus der entsprechenden 1H,4H-Verbindung und  $\text{CH}_3\text{Li}$  in Äther bei  $-78^\circ\text{C}$  synthetisiert [21]. In [125] können keine eindeutigen Beweise für die Existenz von 1,4-Dilithiumverbindungen erbracht werden, da die Disubstitutionsprodukte auch aus dem 1-H-2-Li-Derivat entstanden sein können.

1-Jod-2-Lithium-dodecafluorbicyclo[2,2,2]octan wird durch Addition von LiJ an das entsprechende Arin erhalten [19]. Analog bildet sich 1-Halogen-2-lithium-decafluorbicyclo[2,2,1]heptan [18] (s. S. 15). 1-H-4-Trifluormethyldecafluorbicyclo[2,2,1]heptan setzt sich mit  $\text{CH}_3\text{Li}$  bei  $-60^\circ\text{C}$  zum entsprechenden 1-Li-Derivat um [127]. Tropft man  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  zu 1-Jod-nonafluorbicyclo(2,2,1)hept-2-en, gelöst in Äther, bei  $20^\circ\text{C}$  (2 h) und erhitzt im Rückfluß (6 h), so bildet sich 1-Lithium-nonafluor-bicyclo(2,2,1)hept-2-en [128].

**Pentafluorphenyllithium**  $C_6F_5Li$ 

*Preparation  
of  
Perfluoro-  
haloorgano-  
lithium  
Compounds*

- 1,2-Dilithium-tetrafluorbenzol 1,2- $Li_2C_6F_4$
- 1,4-Dilithium-tetrafluorbenzol 1,4- $Li_2C_6F_4$
- 1,3,5-Trilithium-trifluorbenzol 1,3,5- $Li_3C_6F_3$
- 2-Brom-3,4,5,6-tetrafluorphenyllithium 2- $BrC_6F_4Li$
- 4-Brom-2,3,5,6-tetrafluorphenyllithium 4- $BrC_6F_4Li$
- 3-Brom-2,4,5,6-tetrafluorphenyllithium 3- $BrC_6F_4Li$
- 2-Jod-3,4,5,6-tetrafluorphenyllithium 2- $JC_6F_4Li$
- 4-Amino-2,3,5,6-tetrafluorphenyllithium 4- $NH_2C_6F_4Li$
- 4-Lithium-2,3,5,6-tetrafluor-lithiumthiophenolat 4- $LiC_6F_4SLi$
- 6-Amino-2,3,4,5-tetrafluorphenyllithium 6- $NH_2C_6F_4Li$

In ätherischer Lösung reagiert  $C_6F_5Br$  bei  $-78^\circ C$  (5 min) bzw.  $0^\circ C$  (18 h) mit  $n-C_4H_9Li$  bzw. Lithiumamalgam zu  $C_6F_5Li$  in guten Ausbeuten [22]. Durch einen H-Li Austausch entsteht  $C_6F_5Li$  aus  $C_6F_5H$  und  $n-C_4H_9Li$  in Äther bei  $-70^\circ C$  (die Temperatur soll nicht über  $-55^\circ C$  steigen) innerhalb von 14 min. Setzt man frisch hergestelltes  $n-C_4H_9Li$  ein, so ist die Umsetzung in 5 min beendet. Ebenso rasch verläuft die Reaktion in Tetrahydrofuran [23] bzw. im Hexan-Äther-Gemisch (40%:60%) [32]. Auch aus  $C_6F_5J$  (gelöst in Äther) und  $n-C_4H_9Li$  (gelöst in Hexan) ist  $C_6F_5Li$  bei  $-78^\circ C$  zugänglich [24]. Analog setzt sich  $C_6F_5Cl$  in Äther bei  $-78^\circ C$  mit  $n-C_4H_9Li$  zu  $C_6F_5Li$  um [25]. Letztere Umsetzung wird analog auch bei  $-10^\circ C$  durchgeführt [104].

Die Si-C-Bindung in  $C_6F_5SiHR_2$  ( $R = CH_3$  [26, 28],  $C_6H_5$  [27]) läßt sich mit  $n-C_4H_9Li$  in Äther bei  $-70^\circ C$  (1 h) zu  $C_6F_5Li$  und  $n-C_4H_9SiH(CH_3)_2$  spalten. Analog bildet sich  $C_6F_5Li$  aus  $(C_6F_5)_2Si(CH_3)H$  und  $RLi$  in Äther ( $R = n-C_4H_9$ ,  $-78$  oder  $-70^\circ C$ , 1 h;  $(CH_3)_3C$ ,  $-78^\circ C$ , 0,5 h;  $CH_3$ ,  $-50^\circ C$ , 1 h) sowie aus  $C_6F_5Si(CH_3)_2H$  und  $CH_3Li$  bei  $-50^\circ C$  innerhalb einer Stunde [28]. In geringer Ausbeute bildet sich  $C_6F_5Li$  aus  $(C_6H_5)_3SiLi$  und  $C_6F_5Si(CH_3)_3$  in Tetrahydrofuran [37]. Ein Metallaustausch erfolgt zwischen  $(C_6F_5)_2Hg$  und  $CH_3Li$  bei  $0^\circ C$  (5 min) in Äther wobei sich  $C_6F_5Li$  bildet [97]. Mit  $n-C_4H_9Li$  tritt diese Austauschreaktion schon bei  $-78^\circ C$  ein [98].

In Tetrahydrofuran gelöstes 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol reagiert mit  $C_4H_9Li$ , gelöst in Hexan, bei  $-70^\circ C$  (die Temperatur darf  $-55^\circ C$  nicht überschreiten) innerhalb von 20 min zu 1,4- $Li_2C_6F_4$  in 67% Ausbeute. Führt man diese Umsetzung analog in Äther durch, so erhält man nach 2 h 37,7% 1,4- $Li_2C_6F_4$ . Die in Tetrahydrofuran durchgeführte Umsetzung von  $n-C_4H_9Li$  (gelöst in Hexan) mit 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol (gelöst in Tetrahydrofuran) führt bei  $-70^\circ C$  ( $-55^\circ C$  dürfen nicht überschritten werden) in 18 min zu 1,2- $Li_2C_6F_4$  [23]. Nahezu quantitativ (92%) verläuft die Metallierung von 1,4-Dibromtetrafluorbenzol mit  $n-C_4H_9Li$  (gelöst in Hexan) in Tetrahydrofuran unterhalb  $-65^\circ C$  (1 h) zu 1,4- $Li_2C_6F_4$ . Wird diese Umsetzung in Äther (2 h) vorgenommen, so bildet sich 1,4- $Li_2C_6F_4$  in nur 21% Ausbeute. Hauptprodukt ist hierbei 4- $BrC_6F_4Li$ , das sich in 70% Ausbeute bildet. Ganz allgemein konnte festgestellt werden, daß der Li-Brom- oder Li-Jodaustausch rascher und mit höheren Ausbeuten abläuft als ein entsprechender Li-H-Austausch [29]. Setzt man einen 2,4fachen Überschuß von  $n-C_4H_9Li$ , gelöst in Hexan, bei  $-70^\circ C$  (0,5 h) mit 1,2- $Br_2C_6F_4$  um, so entstehen 94% 1,2- $Li_2C_6F_4$  und nur 7% 2- $BrC_6F_4Li$ . Mit einem zweifachen Überschuß  $n-C_4H_9Li$  bildet sich die Dilithiumverbindung nur noch in 80% Ausbeute [30]. Die vollständige Metallierung von 1,3,5- $F_3C_6H_3$  gelingt bei  $-70^\circ C$  nur mit  $n-C_4H_9Li$  und nicht mit  $(CH_3)_3CLi$  in einer von den Reaktionsbedingungen — insbesondere der Temperatur — stark abhängigen Reaktion [38].

In nur 5% Ausbeute bildet sich 1,3,5- $Li_3C_6F_3$  beim langsamen Zutropfen von 4 mol  $(CH_3)_3CLi$  zu 1,3,5- $F_3C_6H_3$  bei  $-78^\circ C$  im Tetrahydrofuran-Pentan-Gemisch (1:1). Führt man jedoch diese Reaktion bei  $-115^\circ C$  mit 3,15 mol  $(CH_3)_3CLi$  im Tetrahydrofuran-Hexan-Gemisch (Anfangsverhältnis 90:10; Endverhältnis 50:50) durch, so bildet sich die Trilithiumverbindung nahezu quantitativ (95 bis 96%). Niedrigere Ausbeuten, die bei tieferen Temperaturen nicht zunehmen, erzielt man mit  $n-C_4H_9Li$  [31]. Behandelt man 1,3,5- $Cl_3C_6F_3$  mit 3,8 mol  $n-C_4H_9Li$  (gelöst in Hexan) bei  $-75^\circ C$

Literatur s. S. 57

*Preparation of Perfluoro-haloorganolithium Compounds*

in Äther, so bildet sich  $1,3,5\text{-Li}_3\text{C}_6\text{F}_3$  in 64% Ausbeute [39]. Die Metallierung von  $1,2\text{-Br}_2\text{C}_6\text{F}_4$  mit  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  im Äther-Hexan-Gemisch bei  $-78^\circ\text{C}$  führt zu  $2\text{-BrC}_6\text{F}_4\text{Li}$  [33, 34]. Setzt man äquimolare Mengen analog um, so bildet sich 2-Bromtetrafluorphenyllithium innerhalb von 15 min [35]. Mit einer auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von  $1,2\text{-Br}_2\text{C}_6\text{F}_4$  in Äther reagiert  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  (gelöst in Hexan) in 15 s [36]. Im Hexan-Äther-Gemisch (60%:40%) wird das Reaktionsgemisch bei  $-75^\circ\text{C}$  eine halbe Stunde gerührt [32]. Infolge des glatten Hg-Li-Austausches reagiert  $(2\text{-BrC}_6\text{F}_4)_2\text{Hg}$  mit 2 mol  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  quantitativ zu  $2\text{-BrC}_6\text{F}_4\text{Li}$  [98].

$3\text{-BrC}_6\text{F}_4\text{Li}$  ist aus  $1,3\text{-Br}_2\text{C}_6\text{F}_4$  und  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  (Molverhältnis 1:1) in Äther in 50% Ausbeute synthetisiert worden [117]. In [118] wird  $2\text{-JC}_6\text{F}_4\text{Li}$  erwähnt, ohne daß nähere Angaben gemacht werden. Vermutlich entsteht es aus LiJ und Tetrafluorbenzyl. Die Verbindungen  $4\text{-NH}_2\text{C}_6\text{F}_4\text{Li}$  bzw.  $4\text{-LiC}_6\text{F}_4\text{SLi}$  werden durch Metallierung des entsprechenden H-Tetrafluoranilins bzw. Thiols mit  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  im Tetrahydrofuran-Hexan- bzw. Äther-Hexan-Gemisch bei  $-70^\circ\text{C}$  (3.25 bzw. 1.5 h) synthetisiert [45]. Fügt man eine Lösung von  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  in Hexan zu 2,3,4,5-Tetrafluoranilin, gelöst in Tetrahydrofuran, bei  $-70^\circ\text{C}$  innerhalb von 1.5 h hinzu und rührt weitere 2 h, so bildet sich  $6\text{-NH}_2\text{C}_6\text{F}_4\text{Li}$  [105].

**4-Trifluormethylperfluorphenyllithium**  $4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{Li}$

**4-Lithium-lithiumperfluorbenzoat**  $4\text{-LiC}_6\text{F}_4\text{COOLi}$

**Lithium-2,3,4,5-tetrafluor-6-lithiumphenolat**  $6\text{-(LiO)C}_6\text{F}_4\text{Li}$

**6-Lithium-2,3,4,5-tetrafluorlithiumthiophenolat**  $6\text{-LiC}_6\text{F}_4\text{SLi}$

**Bis(2-lithium-tetrafluorphenyl)sulfan**  $(2\text{-LiC}_6\text{F}_4)_2\text{S}$

**4-Lithium-perfluordiphenyläther**  $4\text{-LiC}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_5$

**Bis(4-lithium-perfluorphenyl)äther**  $(4\text{-LiC}_6\text{F}_4)_2\text{O}$

**2-Lithium-nonafluorbiphenyl**  $2\text{-LiC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_5$

**2-Lithium-2'-bromoctafluorbiphenyl**  $2'\text{-BrC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4\text{Li-2}$

**2-Lithium-2'-jodoctafluorbiphenyl**  $2'\text{-JC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4\text{Li-2}$

**2,2'-Dilithium-octafluorbiphenyl**  $2\text{-LiC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4\text{Li-2}'$

**4,4'-Dilithium-octafluorbiphenyl**  $4\text{-LiC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4\text{Li-4}'$

Tropft man  $4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ , gelöst in Tetrahydrofuran, bei  $-60^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  in Hexan innerhalb von 15 min hinzu und rührt 0.5 h weiter, so entsteht  $4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{Li}$  [40]. Kühlt man eine Lösung von  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  in Hexan auf  $-65^\circ\text{C}$  und setzt hierzu tropfenweise 2,3,5,6-Tetrafluorbenzoesäure, gelöst in Tetrahydrofuran, innerhalb von 15 min zu, so bildet sich  $4\text{-LiC}_6\text{F}_4\text{COOLi}$  [29]. Tropft man eine Lösung von  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  in Äther zu in Tetrahydrofuran gelöstem 2,3,4,5-Tetrafluorphenol unter Rühren bei  $-75^\circ\text{C}$  (3.5 h), so entsteht  $6\text{-(LiO)C}_6\text{F}_4\text{Li}$  [99]. Zu  $6\text{-LiC}_6\text{F}_4\text{SLi}$  und  $2\text{-LiC}_6\text{F}_4\text{SC}_6\text{F}_4\text{Li-2}'$  s. „Perfluorhalogenorganohalogen-Verbindungen der Hauptgruppenelemente“, Erg.-Werk, Bd. 9, Tl. 1, S. 99, Bd. 12, Tl. 2, S. 6, 23. — Die Metallierung von  $4\text{-BrC}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_5$  bzw.  $4\text{-HC}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_5$  in Tetrahydrofuran mit  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  [47] bzw.  $\text{CH}_3\text{Li}$ , beide gelöst in Äther [48], bei  $-70^\circ\text{C}$  führt zu  $4\text{-LiC}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_5$ . Tropft man  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  (gelöst in Pentan) zu einer Lösung von  $4\text{-(4-BrC}_6\text{F}_4\text{O)C}_6\text{F}_4\text{H}$  in Tetrahydrofuran bei  $-70^\circ\text{C}$  in 15 min, so entsteht  $(4\text{-Li-C}_6\text{F}_4)_2\text{O}$  [47].

$2\text{-Br-C}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_5$  läßt sich mit  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  in Äther bei  $-78^\circ\text{C}$  (15 min) zu  $2\text{-LiC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_5$  metallieren [51]. Bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$  mit  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  und anschließendem Erwärmen auf  $20^\circ\text{C}$  innerhalb 0.5 h entsteht  $2\text{Li-C}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_5$  [41], das auch aus  $2\text{-XC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_5$  und  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  synthetisiert werden kann ( $X = \text{J}$  [41],  $\text{Br}$  [42]). 2,2'-Dibrom- und 2,2'-Dijodoctafluorbiphenyl lassen sich mit 1 mol  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  in Äther-Hexan zu  $2\text{-Li-2'-X-C}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4$  ( $X = \text{Br, J}$ ) metallieren [49]. Setzt man 2 mol mit der Dibromverbindung um, so bildet sich  $2\text{-LiC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4\text{Li-2}'$  [49]. 2,2'-Dibrom- bzw. 2,2'-Dijodoctafluorbiphenyl reagiert im Äther-Hexan-Gemisch bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 2.1 mol  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  innerhalb einer Stunde quantitativ zu  $2\text{-LiC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4\text{Li-2}'$ . Selbst wenn die Umsetzung nur mit 1 mol  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  vorgenommen wird, entsteht auch die Dilithiumverbindung. Hydrolyseversuche zeigen, daß hierbei sich  $2\text{-HC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4\text{H-2}'$

Literatur s. S. 57

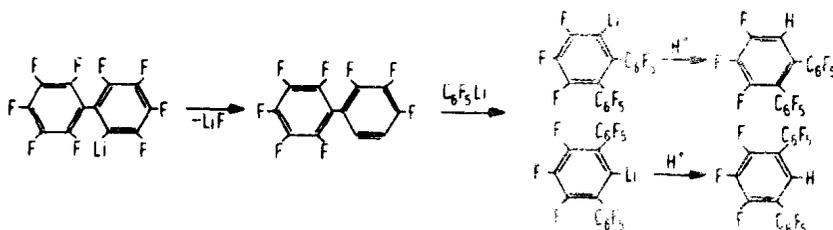
und 2-H-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Br-2' bilden. Somit verhält sich 2-BrC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Br-2' ähnlich wie 1,4-Br<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub> [43]. Unter ähnlichen Bedingungen kann es auch aus 2,2'-H<sub>2</sub>-Octafluorbiphenyl und n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li synthetisiert werden [44]. In Tetrahydrofuran-Hexan reagiert n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li (tropfenweise zugegeben) mit 4,4'-H<sub>2</sub>-Octafluorbiphenyl bei -70°C (1 h) nahezu quantitativ zu 4-LiC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Li-4' [45].

*Preparation of Perfluoro-haloorganic lithium compounds*

### 2,3-Bis(pentafluorophenyl)-4,5,6-trifluorphenyllithium 2,3-(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>Li

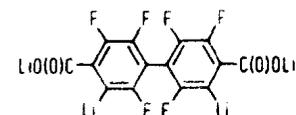
### 2,6-Bis(pentafluorophenyl)-3,4,5-trifluorphenyllithium 2,6-(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>Li

Die thermische Zersetzung des 2-LiC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> führt zu 1-Pentafluorphenyl-2,3,4-trifluorbenzol, das C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Li zu obigen beiden Isomeren addieren kann. Der Nachweis ihrer Existenz erfolgt über die Umsetzung mit 2-HC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>. Infolge Li-H-Austausch entstehen die entsprechenden 1-H-Verbindungen in 15% Gesamtausbeute, wobei 90% auf 1,2-Bis(pentafluorophenyl)-4,5,6-trifluorbenzol entfallen [42]:



### 4,4'-Dilithium-3,3'-dibrom-hexafluorbiphenyl 4-Li-3-BrC<sub>6</sub>F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>Br-3'-Li-4'

### 3,3',4,4'-Tetralithium-hexafluorbiphenyldicarboxylat



Die Umsetzung von n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li mit 3,4-Br<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>-3',4' im Hexan-Tetrahydrofuran-Gemisch bei -70°C (1 h) führt zu obiger Dilithiumverbindung. Unter ähnlichen Bedingungen reagieren 3-Br-4-[HOC(O)]C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>[HOC(O)]<sub>2</sub>-4'-Br-3' mit 4 mol n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li innerhalb von 2 h zur Tetralithiumverbindung [101].

### 4-Lithium-2,3,5,6-tetrafluorpyridin 4-LiC<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N

### 5-Lithium-2,3,4,6-tetrafluorpyridin 5-LiC<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N

### 3,5-Dilithium-2,4,6-trifluorpyridin 3,5-Li<sub>2</sub>C<sub>5</sub>F<sub>3</sub>N

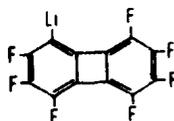
In einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre reagiert n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li nach tropfenweiser Zugabe zu 2,4,5,6- bzw. 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin in Hexan bei -60 bzw. -55°C (15 bzw. 20 min) zu 3- bzw. 4-LiC<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N. Mit 4-Jodtetrafluorpyridin liefert n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li in Äther/Benzol bei -35°C (4,5 h) 4-LiC<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N [100]. Analog setzt sich 4-BrC<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N in Äther/Hexan bei -75°C (1 h) zu 4-LiC<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N um [102]. Auch aus C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>N läßt sich mittels (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnLi in Tetrahydrofuran bei -78°C (2 h) 4-LiC<sub>5</sub>F<sub>4</sub>N synthetisieren [103]. In Tetrahydrofuran setzt sich n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li mit 2,4,6-Trifluorpyridin bei -75°C (20 min) zu 3,5-Li<sub>2</sub>C<sub>5</sub>F<sub>3</sub>N um [46].

### 2-Lithium-2'-chlor-octafluorbiphenyl 2-LiC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Cl-2'

### 2-Lithium-2'-lithiumcarboxy-octafluorbiphenyl 2-LiC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C(O)OLi

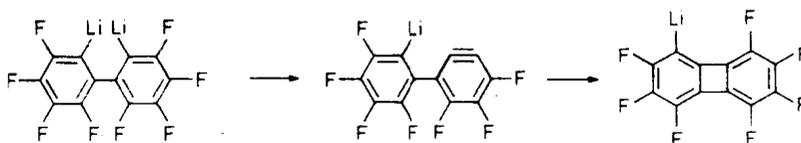
### 4-Lithium-4'-brom-octafluorbiphenyl 4-LiC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Br-4'

### 1-Lithium-heptafluorbiphenylen

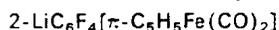


Literatur s. S. 57

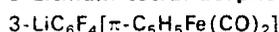
Leitet man  $\text{Cl}_2$  in eine Lösung von  $2\text{-LiC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4\text{Li-2'}$  15 min ein, erwärmt auf  $20^\circ\text{C}$  und läßt anschließend 2 h stehen, so bilden sich etwa 5%  $2\text{-LiC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4\text{Cl-2'}$  [43]. Die Umsetzung von  $2\text{-BrC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4(\text{COOH})\text{-2'}$  mit  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  führt in guten Ausbeuten zu  $2\text{-LiC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4(\text{COOLi})\text{-2'}$  [113]. Setzt man 1 mol  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  mit  $4\text{-BrC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4\text{Br-4'}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  um, so bildet sich in guter Ausbeute  $4\text{-LiC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4\text{Br-4'}$  [33].  $2,2\text{-Li}_2\text{-C}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4$  zersetzt sich bei  $0^\circ\text{C}$  (0.5 h) in Äther-Hexan und Abspaltung von 1 mol LiF. Das sich intermediär bildende Arin lagert sich zu 1-Lithiumheptafluorbiiphenylen um [25, 116] gemäß:



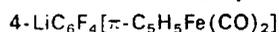
#### 2-Lithium-tetrafluorophenyl-cyclopentadienyldicarbonylisen



#### 3-Lithium-tetrafluorophenyl-cyclopentadienyldicarbonylisen



#### 4-Lithium-tetrafluorophenyl-cyclopentadienyldicarbonylisen



$2\text{-Br}$ ,  $3\text{-Br}$ - bzw.  $4\text{-BrC}_6\text{F}_4[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$  reagieren mit  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  in Äther bei  $-78^\circ\text{C}$  (2 h) zu den entsprechenden  $2\text{-Li}$ ,  $3\text{-Li}$ - bzw.  $4\text{-Li}$ -Verbindungen in 93, 87 bzw. 94% Ausbeute. Anstelle eines  $\text{Br-Li}$ -Austausches kann auch ein  $\text{H-Li}$ -Austausch vorgenommen werden, doch sind in Äther bei  $-78^\circ\text{C}$  (2 h) die Umsetzungen nicht vollständig. Die Charakterisierung der  $\text{Li}$ -Verbindungen erfolgt durch Hydrolyse oder Reaktion mit Brom. Im ersteren Fall entstehen die entsprechenden  $\text{H}$ - und im letzteren  $\text{Br}$ -Derivate [122].

### Physical Properties

#### 1.3.2 Physikalische Eigenschaften

Physikalische Untersuchungen über Perfluorhalogenorgano-Lithium-Verbindungen liegen nicht vor.

### Chemical Reactions

#### 1.3.3 Chemisches Verhalten

### Thermal Stability

#### 1.3.3.1 Thermische Beständigkeit

### Of Perfluoro-haloalkyl-lithium Compounds

#### 1.3.3.1.1 Von Perfluorhalogenalkyl-Lithium-Verbindungen

Perfluorhalogenalkyl-Lithium-Verbindungen spalten relativ leicht in Lösung LiF ab, wobei sich das entsprechende Olefin bildet:



$\text{R}_1 = \text{CF}_3$ . Erhitzen im Rückfluß (0.5 h), 77% [3]. Die Stabilität von  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{Li}$  ist vom Lösungsmittel abhängig. In Äther erfolgt der Zerfall bei  $-74^\circ\text{C}$ , wobei  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ , eine Spur  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$  und nichtflüchtige Polymere entstehen. Das Auftreten von Polymeren und  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$  zeigt, daß eine  $\text{H}$ -Abstraktion vom Lösungsmittel eintritt. Bei  $-40^\circ\text{C}$  bildet sich kein  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$  mehr. Zerfall und  $\text{H}$ -Abstraktion sind konkurrierende Reaktionen, wobei mit steigender Temperatur der Zerfall zunimmt und bei  $-40^\circ\text{C}$  ausschließlich erfolgt. In Tetrahydrofuran zerfällt es bei  $-40^\circ\text{C}$ , wobei  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$  und  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$  im Verhältnis 10:1 entstehen. Die größere Stabilität in Tetrahydrofuran zeigt, daß es ein besseres Solvatisierungsmittel als Äther ist. Die  $\text{H}$ -Abstraktion erfolgt aber in Äther leichter [4]. Der Zerfall des  $(\text{CF}_3)_2\text{CFLi}$  zu  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$  bei  $20^\circ\text{C}$  und anschließendem Erhitzen im Rückfluß (1 h) erfolgt zu 74% [6]. Unterhalb  $-90^\circ\text{C}$  ist  $n\text{-C}_7\text{F}_{15}\text{Li}$  stabil, zersetzt sich

Literatur s. S. 57

aber vor allem in Gegenwart von  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  über die Stufe des  $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CF}\cdot\text{CF}_2$  zu  $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CF}\cdot\text{CFC}_4\text{H}_9$  [7]. Undecafluorbicyclo[2,2,1]heptyllithium spaltet  $\text{LiF}$  ab und liefert Decafluorbicyclo[2,2,1]hept-1-en [21]. Wesentlich stabiler ist Tridecafluorbicyclo[2,2,2]octyllithium, das sich bei  $35^\circ\text{C}$  (1 h) nur zu etwa 25% zersetzt, wie Hydrolysereaktionen und Umsetzungen mit  $\text{J}_2$  bzw.  $\text{CH}_3\text{J}$  gezeigt haben [19]. Bis  $-15^\circ\text{C}$  ist  $\text{CF}_2\cdot\text{CFLi}$  stabil, jedoch bei  $0^\circ\text{C}$  bereits zerfallen, wie Umsetzungen mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$  gezeigt haben [9]. Festes  $\text{LiC}_x\text{CF}$  ist explosiv; die Zersetzungswärme beträgt  $3.6\text{ kcal/g}$  [52]. Unter  $\text{LiF}$ -Abspaltung zerfällt Nonafluorocyclohexenyllithium zu Octafluorocyclohexin und Octafluorocyclohexa-1,2-dien [17]. Sowohl 1-Halogen-2-lithiumdecafluorbicyclo[2,2,1]heptan als auch 1-Jod-2-lithiumdodecafluorbicyclo[2,2,2]octan sind instabil und spalten  $\text{LiF}$  ab. Hierbei entstehen 1-Halogennonafluorbicyclo[2,2,1]hept-2-en (Halogen: Brom, Jod) [18] bzw. 1-Jod-undecafluorbicyclo[2,2,2]oct-2-en [19].

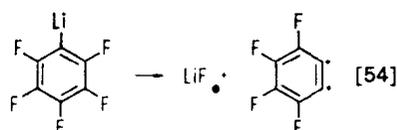
In Gegenwart von 1 mol  $\text{CH}_3\text{Li}$  zerfällt 1-Lithium-undecafluor-bicyclo[2,2,1]heptan in Äther bei  $-55^\circ\text{C}$  (0.25 h) zu einem gaschromatographisch nicht trennbaren Gemisch aus 1-Methylnonafluor-bicyclo[2,2,1]hept-2-en (90%) und 1-Methyl-undecafluor-bicyclo[2,2,1]heptan (10%), zu 1-Bromnonafluorbicyclo[2,2,1]hept-2-en und zu 1,2-Dimethyloctafluorbicyclo[2,2,1]hept-2-en sowie zu einem Gemisch aus exo- und endo-1,6-Dimethyloctafluorbicyclo[2,2,1]hept-2-en. In Anwesenheit von 2 mol  $\text{CH}_3\text{Li}$  entstehen 1-Methyl-nonafluor-, 1,2- sowie ein Gemisch aus exo- und endo-1,6-Dimethyl-octafluor-bicyclo[2,2,1]hept-2-en [126].

Der Zerfall des 1-Lithium-4-trifluormethyl-decafluorbicyclo[2,2,1]heptan in Äther bei  $-40^\circ\text{C}$  (0.5 h), Rückfluß (2 h) und anschließendem Rühren bei  $20^\circ\text{C}$  (12 h) in Gegenwart von  $\text{LiJ}$  führt zu: 1) einem Gemisch aus 1-Methyl-4-trifluormethyl-decafluorbicyclo[2,2,1]heptan, 1-H- und 1-Methyl-4-trifluormethyl-octafluorbicyclo[2,2,1]hept-2-en, 2) 1-Jod und 1-H-4-Trifluormethyl-decafluorbicyclo[2,2,1]heptan, 3) 1-Jod und 1-H-4-Trifluormethyl-octafluorbicyclo[2,2,1]hept-2-en. In Anwesenheit von  $\text{LiBr}$  bilden sich unter analogen Bedingungen 1-H- und 1-Brom-4-trifluormethyl-octafluorbicyclo[2,2,1]hept-2-en sowie 1-Brom-4-trifluormethyl-decafluorbicyclo[2,2,1]heptan. Mit einem Überschuß  $\text{CH}_3\text{Li}$  (dargestellt aus  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{Li}$ ) bilden sich bei  $-55^\circ\text{C}$  (0.5 h),  $25^\circ\text{C}$  (0.5 h) und  $35^\circ\text{C}$  (1 h) die Produkte: 1-H- sowie 1-Methyl-4-trifluormethyl-decafluorbicyclo[2,2,1]heptan, 1-H-4-Trifluormethyl-octafluorbicyclo[2,2,1]hept-2-en und ein Gemisch aus 1,2-Dimethyl- sowie exo- und endo-1,6-Dimethyl-4-trifluormethyl-heptafluorbicyclo[2,2,1]hept-2-en. In Gegenwart von  $\text{CH}_3\text{Li}$ , das aus  $\text{CH}_3\text{Br}$  und  $\text{Li}$  bei  $-40^\circ\text{C}$  synthetisiert wird, verläuft die Zersetzungsreaktion analog [127].

### 1.3.3.1.2 Von Perfluorhalogenaryl-Lithium-Verbindungen

Der thermische Zerfall von Perfluoraryl-Lithium-Verbindungen führt nicht zu stabilen Endprodukten, sondern zu den sehr reaktiven Perfluorarinen, die in Gegenwart von z. B. Furan oder Benzol Diels-Alder-Reaktionen eingehen. Obwohl es sich hier um Reaktionen von Primärprodukten, nämlich Arinen, handelt, werden in dem Abschnitt über thermische Zersetzung in Gegenwart von Abfangagencien wenigstens einige wichtige charakteristische Reaktionen angegeben werden, da sie wesentlich zum Verständnis des chemischen Verhaltens von Perfluorhalogenaryl-Lithium-Verbindungen beitragen.

Ähnlich wie Perfluoralkyl-Lithium-Verbindungen spalten auch Lithiumperfluoraryle  $\text{LiF}$  ab, wie z. B.:



Bei  $-10^\circ\text{C}$  ist  $\text{LiC}_6\text{F}_5$  nach 24 h zu 45% und nach 144 h nur noch zu 5% erhalten [22]. Die Stabilität von  $\text{C}_6\text{X}_5\text{Li}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) nimmt in der Reihenfolge  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{Li} > \text{C}_6\text{F}_5\text{Li} \gg \text{C}_6\text{Br}_5\text{Li}$  ab [53]. Die Thermolyse von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$  wird bei  $-78^\circ\text{C}$  in benzolischer Lösung durch die Anwesenheit von Hexaorganodisilan, aber auch von Silanen und Siloxanen beschleunigt. Es entstehen hierbei eine Reihe von Perfluorbromkohlenwasserstoffen mit 6, 12, 30 und 32 C-Atomen. Das bei der Synthese von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$  anfallende  $\text{LiBr}$  ist für die Bromierung verantwortlich [62]. Unter  $\text{LiF}$ -Abspaltung wandelt sich 2-Li- $\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_5$  in 1-Pentafluorphenyl-2,3,4-trifluorbenzyl [42] und 2-Bromtetrafluorphenyl-

Literatur s. S. 57

*Thermal  
Stability of  
Perfluoro-  
haloalkyl-  
lithium  
Compounds*

*Of Perfluoro-  
haloaryl-  
lithium  
Compounds*

*Thermal  
Stability of  
Perfluoro-  
haloaryl-  
lithium  
Compounds*

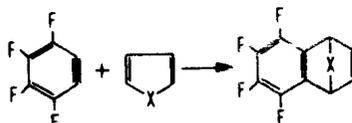
lithium in 1-Brom-2,3,4-trifluorbenzyl um [55] Keine Zersetzung erleidet 2-Brom-3,4,5,6 tetrafluorphenyllithium sowohl bei  $-70^{\circ}\text{C}$  (24 h) als auch bei  $-27^{\circ}\text{C}$  (6 h) Dagegen können bei  $0^{\circ}\text{C}$  (4 h) nach Hydrolyse eines aliquoten Teils mit  $\text{H}_2\text{O}$  2 Brom-3,4,5,6-tetrafluorbenzol und 14 andere Substanzen gaschromatographisch nachgewiesen werden Nach zusätzlichen 4 h bei  $0^{\circ}\text{C}$  sind nur noch Spuren der 2-Brom-Verbindung nachzuweisen, während die Intensität der 14 Peaks zunimmt [36]

Das in Tetrahydrofuran synthetisierte  $4\text{-LiC}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_5$  zersetzt sich bei  $-70^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 4 h zu 20% Läßt man es von  $-70^{\circ}\text{C}$  auf Raumtemperatur erwärmen und ruht anschließend weitere 8 h, so entsteht ein benzollösliches Polymer (Molgewicht  $4000 \pm 100$ ) In Furan bleibt die Verbindung nach 4 h bei  $-70^{\circ}\text{C}$  und nach einer weiteren Stunde bei  $-30^{\circ}\text{C}$  unzersetzt [47]

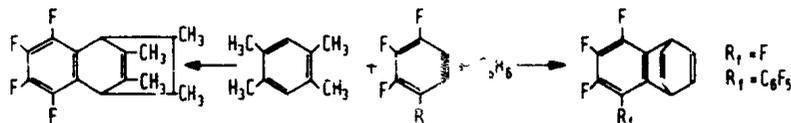
*In  
Presence  
of  
Scavengers*

**In Gegenwart von Abfangagencien**

Die thermische Zersetzung eines Perfluorarylolithiums kann intramolekular erfolgen wobei sich intermediär ein Perfluorarin bildet Dieses kann nun mit entsprechenden Partnern Diels-Alder Reaktionen eingehen So zersetzt sich  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$  in Gegenwart von Furan [22] Thiophen oder 1-Methylpyrrol [113] unter 3,4-Addition zu Derivaten des 1,2,3,4-Tetrafluor-5,8-dihydronaphthalins gemäß

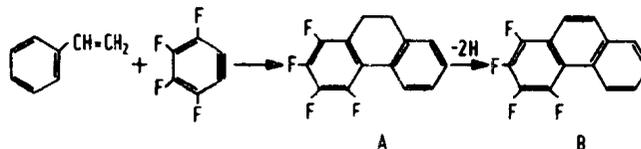


$\text{X} = \text{O}$  ( $15^{\circ}\text{C}$ , 18 h, 48% Ausbeute) [22],  $\text{X} = \text{S}$  ( $25^{\circ}\text{C}$ , 5% Ausbeute) Die Verbindung ist sehr instabil und zerfällt in S und 1,2,3,4-Tetrafluornaphthalin [113]  $\text{X} = \text{NCH}_3$  ( $25^{\circ}\text{C}$ , 52% Ausbeute) [113] Mit  $\text{C}_6\text{H}_6$  reagiert  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$  bei  $0^{\circ}\text{C}$  (2 h) zu Tetrafluorbenzobicyclo[2,2,2]octatrien (Schmelzpunkt  $70$  bis  $71^{\circ}\text{C}$ ) in 55% Ausbeute [33, 82], und bei  $20^{\circ}\text{C}$  (18 h) entstehen 75% [25] Da  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$  bei diesen Reaktionstemperaturen ( $20^{\circ}\text{C}$ , 18 h [25] bzw.  $0^{\circ}\text{C}$ , 4 h [42]) teilweise zu  $2\text{-LiC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_5$  zerfällt, bildet sich in geringer Ausbeute auch 1-(Pentafluorphenyl)-2,3,4-trifluorbenzobicyclo[2,2,2]octatrien (Schmelzpunkt  $171$  bis  $173^{\circ}\text{C}$ ) [42] Auch mit Duren erfolgt analog 1,4-Addition [113]

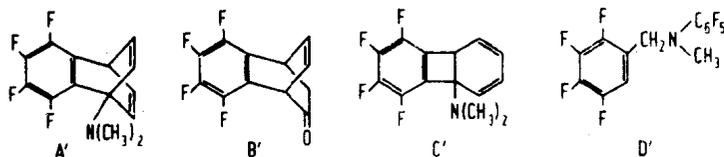


Bei all diesen Reaktionen ist Furan ein besseres Abfangagencz als Benzol [25]

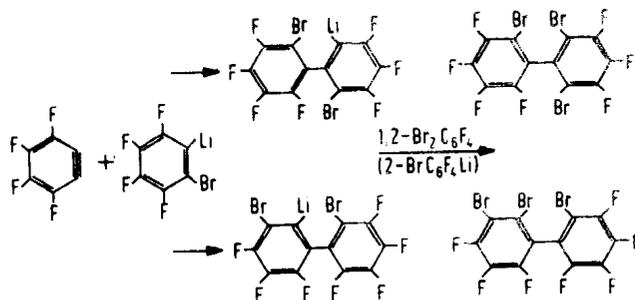
Anders reagiert  $\text{C}_6\text{F}_4$  mit Styrol bei  $20^{\circ}\text{C}$  (14 h) in Äther Hierbei entsteht primär das Tetrahydroprodukt A (nur in geringer Menge isoliert), das unter den Reaktionsbedingungen zu B (20% Ausbeute) dehydriert wird gemäß [25]



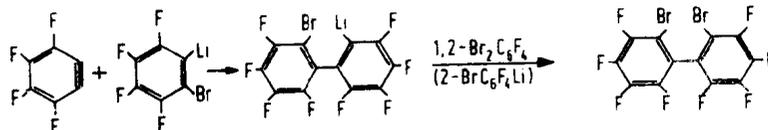
Ähnlich durchgeführte Umsetzungen von Tetrafluorbenzyl mit Toluol, o-, m-Xylol ( $0^{\circ}\text{C}$ , 3 h) und p-Xylol ( $0^{\circ}\text{C}$ , 9 h) ergeben entsprechende 1,4-Additionsprodukte. Reaktionen mit Duren ( $15^{\circ}\text{C}$ , 2 Tage), Thiophen ( $15^{\circ}\text{C}$ , 12 h), 1-Methylpyrrol ( $15^{\circ}\text{C}$ , 12 h) führen zu den bereits angegebenen Verbindungen Mit Benzol in Gegenwart von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$  entsteht neben dem 1,4-Additionsprodukt ~~ebenfalls~~ noch  $2\text{-HC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_5$  und Eicosafluorquinquephenyl [114]. Ein möglicher Mechanismus für die Bildung des letzten Produktes ist in [54] angegeben In Äther gelöstes  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$  zerfällt in Gegenwart von N,N-Dimethylanilin und liefert 5 5% A', 0 5% B', 12 5% C' und über eine Zwischenstufe 9 5% D' [115]:



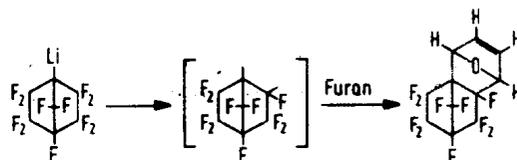
Der Zerfall der 1-Li-2-BrC<sub>6</sub>F<sub>4</sub> kann so erfolgen, daß einmal 1-Br-2,3,4-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub> (in Furan 95% und in Benzol 99%) und C<sub>6</sub>F<sub>4</sub> (in Furan 5% und in Benzol 1% [118]) entstehen kann. Führt man diese Zersetzung in Gegenwart von 1,2-Br<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub> durch, so können als Hauptprodukte 2,3,2'- und 2,6,2'-Tribromheptafluorbiphenyl isoliert werden. Diese beiden Verbindungen entstehen gemäß:



Zusätzlich lassen sich 2,2'-Dibromooctafluorbiphenyl, 4-Br-, 2-Br- und 2-HC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> sowie 2-Brom-2'-Hydrooctafluorbiphenyl nachweisen. Da 1-Li-2-BrC<sub>6</sub>F<sub>4</sub> teilweise auch unter LiBr-Abspaltung C<sub>6</sub>F<sub>4</sub> liefert, vermag dieses überschüssige Li-Verbindungen zu addieren. Li-Br-Austausch führt dann zu einem Endprodukt nach:



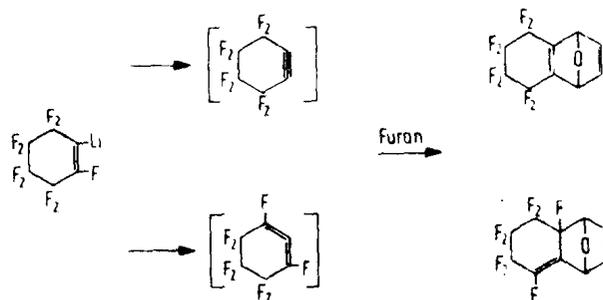
Die H-haltigen Stoffe sind vermutlich infolge Hydrolyse entstanden, und 4-Br- bzw. 2-BrC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> treten infolge vorhandener Verunreinigungen von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Br und C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Li in geringen Mengen auf. In Gegenwart von 1,2-Br<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub> zerfällt C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Li und liefert hauptsächlich 2-BrC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, 2-BrC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-Br-2' und 2,6-Br<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> [35]. Die Bildung des 2-LiC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> aus C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Li erfolgt ebenfalls über eine Addition der Li-Verbindung an das Tetrafluorbenzol [41, 54] (s. S. 6). Mit C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>SH setzt sich Tetrafluorbenzol zu Perfluordibenzothiophen um („Perfluorhalogenorganoverbindungen der Hauptgruppenelemente“, Erg.-Werk, Bd. 9, Tl. 1, S. 85) [55]. Eine ätherische Lösung von 1-Lithiumnonafluorbicyclo[2,2,1]heptan reagiert mit Furan zunächst bei -55°C (0,5 h), dann bei 25 bis 30°C (0,5 h) zu einem Addukt [18] gemäß:



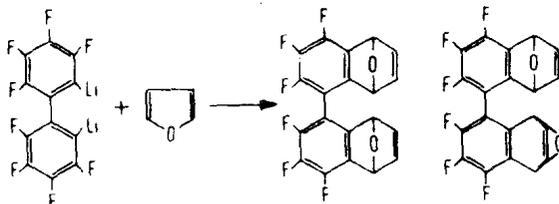
Zwei Zwischenprodukte können bei der thermischen Zersetzung des 1-Lithiumnonafluorocyclohexen in Äther auftreten, die wie folgt mit Furan weiter reagieren können [17]:

Literatur s. S. 57

Perfluoro-  
haloorgano-  
lithium  
Compounds

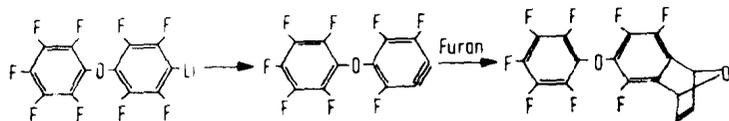


Ebenfalls zwei Arin-Tetrahydrofuran-Addukte entstehen beim Zerfall des 2-LiC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Li-2' bei 20°C in Gegenwart von Furan gemäß



In Abwesenheit eines Abfangreagenzes jedoch liefert die Dilithiumverbindung unter Abspaltung von 1 mol LiF bei 0°C (0.5 h) in Ather-Hexan primär ein Nonaarin, das sich zu 1-Lithiumheptafluorbiphenyl umlagert (s. S. 7) [25, 116]; dieses scheint mit Furan kein Addukt zu bilden, da mehrstündiges Rühren bei 20°C nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lediglich das entsprechende 1-Hydroheptafluorbiphenyl ergab [25].

Ein Diels-Alder-Addukt wird auch infolge Zersetzung von 4-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>OC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Li bei 20°C in Anwesenheit von Furan gebildet [47] nach:

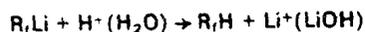


3- und 4-Lithium-tetrafluorphenyl-(cyclopentadienyl)eisendicarbonyl zerfallen in Gegenwart von Furan unter LiF-Abspaltung und das sich bildende Arin geht mit Furan die bekannten Diels-Alder-Additionen ein [131].

Hydrolysis

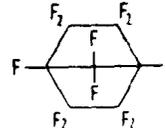
1.3.3.2 Hydrolyse

Perfluorhalogenorgano-Lithium-Verbindungen sind hydrolyseempfindlich und reagieren mit H<sub>2</sub>O bzw. H<sup>+</sup> zu LiOH bzw. Li<sup>+</sup> und dem entsprechenden H-Perfluorkohlenwasserstoff gemäß:



Nachfolgend werden R<sub>n</sub>, Hydrolysemittel, Reaktionsbedingungen und Ausbeute angegeben:

n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, 3 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0°C (1 h) und anschließend Rückfluß (35 h), 99.4% [3]; (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF, 3 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, -10°C und anschließend langsames Erhitzen auf Siedetemperatur, kein bzw. nur

wenig CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>3</sub>, 66% CF<sub>3</sub>CF=CF<sub>2</sub> [6];  , D<sub>2</sub>O, 20°C (1 h), 60% [18]

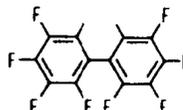
und D<sub>2</sub>O, Zugabe bei 0°C, gerührt bei 18°C (1 h), 70%, H<sub>2</sub>O + H<sup>+</sup>, Zugabe bei 35°C, 82% [19]. Nonafluorbicyclo[2,2,1]hept-2-en-1-yl, verdünnte Säure, 20°C, 60% [128].

Literatur s. S. 57

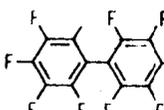


( $n = 2, 3, 4$ ),  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $20^\circ\text{C}$  [50].  $\text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $15^\circ\text{C}$ , brauchbare Ausbeute. [22];

1,2- $\text{C}_6\text{F}_4$ ,  $6n \text{ HCl}$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 94%, 1,2- $\text{H}_2\text{C}_6\text{F}_4$  und 7% 2- $\text{BrC}_6\text{F}_4\text{H}$ . Ändert man das Molverhältnis der Reaktionspartner  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}/\text{C}_6\text{F}_4\text{Br}_2$  von 2,5:1 auf 2:1, so ändert sich das Verhältnis 1,2- $\text{H}_2\text{C}_6\text{F}_4/1\text{-BrC}_6\text{F}_4\text{H}$  auf 4:1. Führt man die Umsetzung 1,2- $\text{Br}_2\text{C}_6\text{F}_4$  mit  $\text{CH}_3\text{Li}$  in Äther im Verhältnis 1:2 durch, so entsteht nach Hydrolyse mit  $6n \text{ HCl}$  bei  $20^\circ\text{C}$  1,2- $\text{H}_2\text{C}_6\text{F}_4$  und 2- $\text{BrC}_6\text{F}_4\text{H}$  im Verhältnis 6:1 [30].



$\text{H}_2\text{O}$ , —, 96 bis 98% [43, 49].



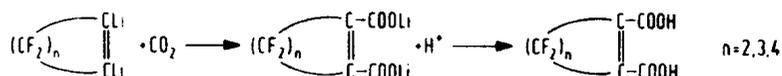
—, Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$

bei  $20^\circ\text{C}$  führt nach 0,5 h zu brauchbaren Ausbeuten. Bewahrt man die Li-Verbindung länger als 0,5 h bei  $20^\circ\text{C}$  auf und hydrolysiert dann, so fällt die Ausbeute an 2- $\text{HC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_5$  [41],  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $20^\circ\text{C}$  [51].

Die Hydrolyse des 2- $\text{BrC}_6\text{F}_4\text{Li}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $20^\circ\text{C}$  liefert 2- $\text{BrC}_6\text{F}_4\text{H}$  als Hauptprodukt [35] und die von 3- $\text{BrC}_6\text{F}_4\text{Li}$  die entsprechende H-Verbindung in 50% Ausbeute [117]. Setzt man 2- $\text{LiC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4\text{Cl}\cdot 2'$  bzw. 1-Lithium-heptafluorbiphenyl mit Wasser um, so bildet sich 2- $\text{HC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4\text{Cl}\cdot 2'$  [43] bzw. 1-Hydro-heptafluorbiphenyl [25, 116]. Mit  $\text{H}_2\text{O}$  liefert 4- $\text{LiC}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_5$  in 98% Ausbeute 4- $\text{HC}_6\text{F}_4\text{OC}_6\text{F}_5$  [47, 48].

### 1.3.3.3 Carboxylierung

Eine zum Nachweis und Charakterisierung von Perfluororgano-Lithium-Verbindungen geeignete Reaktion ist die Carboxylierung mit  $\text{CO}_2$ . Hierbei wird die C-Li-Bindung in eine C-C(O)OLi-Verbindung umgewandelt, die auf Zugabe von  $\text{H}^+$  in die entsprechende Carbonsäure übergeht. Carboxyliert man  $\text{R}_1\text{Li}$  bei  $-90^\circ\text{C}$  in Äther durch Einleiten von  $\text{CO}_2$ , läßt auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmen und hydrolysiert mit  $\text{KOH}$ -Lösung, so bildet sich  $\text{R}_1\text{C(O)OLi}$ , das beim Ansäuern mit  $\text{HCl}$  in die Carbonsäure übergeht. Für  $\text{R}_1 = n\text{-C}_3\text{F}_7$  beträgt die Ausbeute an Li-Salz 54%, für  $\text{R}_1 = (\text{CF}_3)_2\text{CF}$  4% und für  $\text{R}_1 = n\text{-C}_7\text{F}_{15}$  38% [7]. Aus  $\text{CF}_2\text{-CFLi}$  und  $\text{CO}_2$  bildet sich in Äther bei  $-78^\circ\text{C}$  und anschließendem Erwärmen auf  $20^\circ\text{C}$   $\text{CF}_2\text{-CFCOOH}$  in 56,5% Ausbeute [11]. 1,2-Dilithiumperfluorocycloolefine liefern ebenfalls die entsprechenden Dicarbonsäuren gemäß [50]:



Mit  $\text{CO}_2$  reagiert 1-Lithiumundecafluorbicyclo[2,2,1]heptan bei  $-60^\circ\text{C}$  (4 h) und dann bei  $20^\circ\text{C}$  (12 h) unter ständigem Rühren, nach Ansäuern mit 4 normalem  $\text{HCl}$  zur entsprechenden 1-Carbonsäure [126]. Analog reagiert 1-Lithium-4-trifluormethyl-decafluorbicyclo[2,2,1]heptan zum 1-Carbonsäuremonohydrat [127] und 1-Lithium-nonafluorbicyclo[2,2,1]hept-2-en zum 1-Carbonsäurederivat [128].

Leitet man durch eine Lösung von 1,2- $\text{Li}_2\text{C}_6\text{F}_4$  während 0,5 h  $\text{CO}_2$  ein, versetzt mit  $6n \text{ HCl}$ , so bildet sich Tetrafluorphthalsäure in 90% Ausbeute [30]. Die Carboxylierung des 1,4- $\text{Li}_2\text{C}_6\text{F}_4$  (erhalten aus 1,4- $\text{H}_2\text{C}_6\text{F}_4$  und  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ) in Tetrahydrofuran bei  $-55^\circ\text{C}$  und anschließendem Erwärmen auf  $20^\circ\text{C}$  führt zu 3,2% 2,3,5,6-Tetrafluorbenzoesäure und zu 67% Tetrafluorphthalsäure. Wird diese Reaktion in Äther durchgeführt, entsteht die Monocarbonsäure in 33% und die Dicarbonsäure in 37,7% Ausbeute. Unter gleichen Bedingungen liefert 1,2- $\text{Li}_2\text{C}_6\text{F}_4$  (hergestellt aus 1,2- $\text{H}_2\text{C}_6\text{F}_4$  und  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ) in Tetrahydrofuran 36% 2,3,4,5-Tetrafluorbenzoesäure und 9% Tetrafluorphthalsäure [23]. Tetrafluorphthalsäure kann auch aus 4- $\text{Li-C}_6\text{F}_4\text{COOLi}$  und  $\text{CO}_2$  in 94% Ausbeute synthetisiert werden. Analog entsteht aus 2- $\text{LiC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4\text{Li}\cdot 2'$  und  $\text{CO}_2$  bei  $20^\circ\text{C}$  (2 h) in 66% Ausbeute Octafluordiphenyl-2,2'-dicarbonsäure [43]. 4- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{F}_4\text{Li}$  und 1-Li-4-(SLi) $\text{C}_6\text{F}_4$  liefern mit  $\text{CO}_2$  ebenfalls die entsprechenden Carbonsäuren [45].

Beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine Lösung von 4,4'- $\text{Li}_2\text{C}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4$  bei  $-70^\circ\text{C}$  (0,5 h) und anschließendem Erwärmen auf  $20^\circ\text{C}$ , wobei der  $\text{CO}_2$ -Strom nicht unterbrochen wird, erhält man nach Ansäuern mit  $6n \text{ HCl}$  Octafluorbiphenyl-4,4'-dicarbonsäure [45]. Leitet man unter Rühren  $\text{CO}_2$  in 2- $\text{BrC}_6\text{F}_4\text{Li}$

*Perfluoro-  
haloorgano-  
lithium  
Compounds*

bei  $-65^{\circ}\text{C}$  (1 h) ein und erwärmt anschließend auf  $20^{\circ}\text{C}$ , so erhält man 71.1% 2,3,5,6-Tetrafluorbenzoesäure [29]. Letztere Reaktion scheint in Wirklichkeit komplizierter abzuläufen, denn unter ähnlichen Reaktionsbedingungen ( $-70^{\circ}\text{C}$ , 0.5 h) entstehen Tetrafluorophthalsäure, 2-Bromtetrafluorbenzoesäure und 2,3,5,6-Tetrafluorbenzoesäure im Verhältnis 76:22:2.

Gießt man  $2\text{-BrC}_6\text{F}_4\text{Li}$  in eine Suspension aus Trockeneis und Äther, so bilden sich die drei Carbonsäuren im Verhältnis 11:82:7 [36]. In 99% [23] bzw. 90% Ausbeute [56] entsteht  $\text{C}_6\text{F}_5\text{COOH}$  aus  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$  und  $\text{CO}_2$ . Leitet man bei  $-60^{\circ}\text{C}$   $\text{CO}_2$  in eine Lösung von  $3\text{-LiC}_5\text{F}_4\text{N}$  innerhalb von 0.5 h ein und läßt die Lösung, ohne den  $\text{CO}_2$ -Strom zu unterbrechen, sich auf  $20^{\circ}\text{C}$  erwärmen, so bildet sich 2,4,5,6-Tetrafluornicotinsäure in 62% Ausbeute. Analog erhält man aus 4-Lithiumtetrafluorpyridin die entsprechende Perfluorisonicotinsäure in 50% Ausbeute [46]. Behandelt man  $4\text{-LiC}_5\text{F}_4\text{N}$ , gelöst im Äther-Benzol-Gemisch, bei  $-10^{\circ}\text{C}$  mit festem, gepulvertem  $\text{CO}_2$ , so bildet sich die entsprechende Säure in 65% Ausbeute [100] bzw. bei  $-75^{\circ}\text{C}$  (1 h) in Äther/Hexan in 80% Ausbeute [102].

Die Carboxylierung von 3,5-Dilithiumtrifluorpyridin in Tetrahydrofuran bei  $-75^{\circ}\text{C}$  führt zu Trifluorpyridin-3,5-dicarbonsäure [46] und die von  $4\text{-C}_6\text{F}_5\text{OC}_6\text{F}_4\text{Li}$  bei  $-70^{\circ}\text{C}$  (15 min) zu 73%  $4\text{-C}_6\text{F}_5\text{OC}_6\text{F}_4\text{COOH}$  [47].

Beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine Lösung von Lithium-3,4,5,6-tetrafluoranilin in Tetrahydrofuran bei  $-70^{\circ}\text{C}$  entsteht 3,4,5,6-Tetrafluoranthranilsäure [105]. Sowohl  $4\text{-Li-3-BrC}_6\text{F}_3\text{C}_6\text{F}_3\text{Br-3'-Li-4'}$  als auch  $3\text{-Li-4-(LiOCO)C}_6\text{F}_3\text{C}_6\text{F}_3\text{LiOCO-4'-Li-3'}$  reagieren mit  $\text{CO}_2$  unterhalb  $-55^{\circ}\text{C}$  zu  $3\text{-Br-4-(COOH)C}_6\text{F}_3\text{C}_6\text{F}_5(\text{COOH})\text{-4'-Br-3'}$  (85% Ausbeute) bzw.  $3,3',4,4'\text{-(COOH)}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{C}_6\text{F}_3(\text{COOH})_2\text{-4',3'}$  (93% Ausbeute) [101].

*Reactions  
with  
Halogens*

#### 1.3.3.4 Reaktionen mit Halogenen

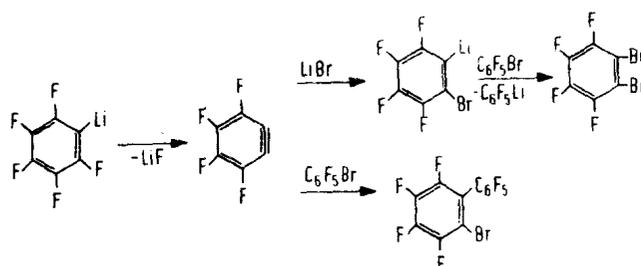
Nonafluorocyclohexenyllithium setzt sich bei  $-70^{\circ}\text{C}$  in Äther mit  $\text{J}_2$  bzw.  $\text{Br}_2$  zu 1-Jod- (59% Ausbeute, Siedepunkt  $118^{\circ}\text{C}$ ) bzw. 1-Brom-nonafluorocyclohexen (46% Ausbeute, Siedepunkt 95 bis  $96^{\circ}\text{C}$ ) um [17]. Ähnlich reagiert Undecafluorbicyclo[2,2,1]heptyllithium in Äther mit  $\text{Br}_2$  bei  $-55^{\circ}\text{C}$  (0.5 h) und anschließend bei  $20^{\circ}\text{C}$  (1 h) zu 1-Bromundecafluorbicyclo[2,2,1]heptan in 68% Ausbeute (Schmelzpunkt: 109 bis  $110^{\circ}\text{C}$ ) [18, 21]. Die entsprechende Jodverbindung entsteht analog in 73% Ausbeute [21] oder durch Zugabe von  $\text{J}_2$  bei  $-50^{\circ}\text{C}$  und Erwärmen auf  $20^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 4 h [126]. Die analog durchgeführte Umsetzung von 1,4-Dilithiumdecafluorbicyclo[2,2,1]heptan mit  $\text{Br}_2$  bzw.  $\text{J}_2$  liefert 1,4-Dibrom- bzw. 1,4-Dijoddecafluorbicyclo[2,2,1]heptan in 45 bzw. 7% Ausbeute [21]. Fügt man zu einer ätherischen Lösung von Lithiumtridecafluorbicyclo[2,2,2]octan bei  $-78^{\circ}\text{C}$   $\text{J}_2$  hinzu und rührt die Lösung bei  $20^{\circ}\text{C}$  (2 h), so bildet sich 1-Jodtridecafluorbicyclo[2,2,2]octan in 64% Ausbeute (Schmelzpunkt: 108 bis  $111^{\circ}\text{C}$ ) [19]. Mit  $\text{J}_2$  reagiert 1-Lithium-4-trifluormethyl-decafluorbicyclo[2,2,1]heptan bei  $-60^{\circ}\text{C}$  und dann bei  $20^{\circ}\text{C}$  zur 1-Jodverbindung. Brom liefert in Äther bei  $-60^{\circ}\text{C}$  (0.5 h) und  $20^{\circ}\text{C}$  (2 h) 1-Brom-4-trifluormethyl-decafluorbicyclo[2,2,1]heptan [127]. Die Bromierung des 1-Lithiumheptafluorbiphenylen führt zu 1-Bromheptafluorbiphenylen (Schmelzpunkt: 65 bis  $66^{\circ}\text{C}$ ) [25, 116]. Beim Einleiten von  $\text{Cl}_2$  in eine Lösung von  $4\text{-Li-C}_6\text{F}_4\text{COOLi}$  bei  $-65^{\circ}\text{C}$  (1.5 h) und anschließender Hydrolyse bei  $20^{\circ}\text{C}$  mit 6 n HCl führt zu  $4\text{-ClC}_6\text{F}_4\text{COOH}$  (Schmelzpunkt: 128 bis  $130^{\circ}\text{C}$ ) [29]. 2,2'-Dilithiumoctafluorbiphenyl reagiert mit Halogenen bei  $-78^{\circ}\text{C}$  (15 min) in Äther/Hexan und anschließendem Erwärmen auf  $20^{\circ}\text{C}$  (2 h) zu  $2,2'\text{-X}_2\text{-C}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_4$  (X = Cl, 95% Ausbeute, Schmelzpunkt: 103.5 bis  $104.5^{\circ}\text{C}$ ; X = Br, etwa 100% Ausbeute; X = J, 92% Ausbeute) [43].

*Reactions  
with  
Lithium  
Halides*

#### 1.3.3.5 Reaktionen mit Lithiumhalogeniden

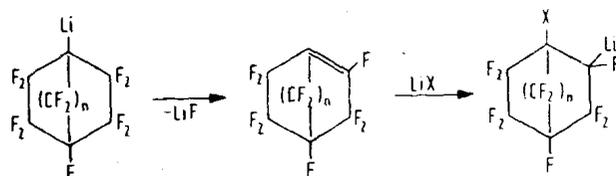
Stellvertretend für alle Additionen von  $\text{LiX}$  (X = Br, J) an ein perfluoriertes Arin — entstanden durch thermische Zersetzung eines Perfluorarylithiums — soll der Reaktionsmechanismus am Beispiel der Umsetzung von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$  mit  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$  angegeben werden. Setzt man  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$  mit  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$  in Äther bei  $-40^{\circ}\text{C}$  um, so erfolgt hauptsächlich nucleophile Substitution, und  $4\text{-BrC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_5$  ist Hauptprodukt. Außerdem entstehen auch Polyphenyle  $\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{F}_4)_n\text{Br}$ , da die nucleophile Substitution über das  $4\text{-BrC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_5$  hinausgeht. Bei  $15^{\circ}\text{C}$  dagegen sind  $1,2\text{-Br}_2\text{C}_6\text{F}_4$  und  $2\text{-BrC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_5$  Hauptprodukte, und  $4\text{-BrC}_6\text{F}_4\text{C}_6\text{F}_5$  fällt hierbei nur noch in geringen Mengen an. Dieses unterschiedliche Verhalten ist auf die temperaturabhängige Stabilität des  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$  zurückzuführen. Unterhalb  $-20^{\circ}\text{C}$  ist es ziemlich stabil und reagiert hauptsächlich nucleophil. Bei  $15^{\circ}\text{C}$  zerfällt es dagegen unter LiF-Abspaltung zu Tetrafluorbenzyl, das in der Lage ist, entstandenes  $\text{LiBr}$  bzw. vorhandenes  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$  zu  $1\text{-Li-2-BrC}_6\text{F}_4$  bzw.  $2\text{-BrC}_6\text{F}_4\text{-C}_6\text{F}_5$  zu addieren, wobei ersteres  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$  unter Bildung von  $1,2\text{-Br}_2\text{C}_6\text{F}_4$  zu metallieren vermag, gemäß:

Literatur s. S. 57



*Perfluoro-  
haloorgano-  
lithium  
Compounds*

Fügt man Lithiumhalogenide von vornherein hinzu, so steigt die Ausbeute an 1,2-Dihalogen-tetrafluorbenzol beträchtlich. Die hierbei einzeln isolierten Produkte sind auf S. 16 angegeben [79]. Die bei 20°C vorgenommene Umsetzung von 4-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Li in Gegenwart eines 10fachen Überschusses LiJ in Tetrahydrofuran führt vermutlich nach einem ähnlichen Mechanismus zu jodhaltigen Polymeren [47]. Nonafluorocyclohexenyllithium spaltet bei 20°C LiF ab, und das sich bildende Arin addiert LiBr zu 1-Li-2-Br-octafluorocyclohexen [17]. Gesättigte cyclische perfluorierte Li-Verbindungen spalten ebenfalls LiF ab, wobei das sich bildende perfluorierte Cycloolefin auch LiX addiert, gemäß:



Für  $n = 1$ ,  $X = \text{Br}, \text{J}$  [18]; für  $n = 2$ ,  $X = \text{J}$  [19]; s. S. 4.

### 1.3.3.6 Reaktionen mit Alkyl-, Alkenyl- und Arylhalogeniden

Umsetzungen von Perfluorhalogenorgano-Lithium-Verbindungen mit Alkyl- bzw. Arylhalogeniden verlaufen uneinheitlich komplex und führen zu einer Vielzahl von Reaktionsprodukten. Im allgemeinen werden vier Typen von Reaktionen beobachtet:

- Kondensationsreaktionen unter Austritt von LiX, wobei X das Halogen des eingesetzten Alkyl- bzw. Arylhalogenids ist.
- Nucleophile Substitution, wobei LiF austritt.
- Additionsreaktionen infolge intramolekularer LiF-Abspaltung und Bildung eines perfluorierten Arins.
- Austauschreaktionen (Li gegen Halogen oder Wasserstoff).

Welche der vier Reaktionstypen hauptsächlich ablaufen, hängt von der Reaktionstemperatur, dem Lösungsmittel und den Reaktanden ab. So kondensiert z. B. 1,2-Li<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub> mit CH<sub>3</sub>Br in Tetrahydrofuran bei -70°C zu 1,2-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub> und 2-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H (nach Hydrolyse), während in Äther keine Reaktion eintritt. Bei tiefen Temperaturen zeigt C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Li nucleophile Eigenschaften und reagiert mit C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Br bei -40°C hauptsächlich zu einem Gemisch paragebundener Bromperfluorpolyphenyle. Bei 20°C dagegen entsteht 2-BrC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> vermutlich durch Addition von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Br an das Tetrafluorbenzyl. Das bei der Zersetzung von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Li auftretende Gemisch von 1,2-Bis(pentafluorphenyl)-3-lithium- und 1,3-Bis(pentafluorphenyl)-2-lithium-trifluorbenzol setzt sich mit 2-H- bzw. 2-BrC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> unter Li-H- bzw. Li-Br-Austausch zu den entsprechenden Derivaten um (s. S. 7). Nachfolgend werden die einzelnen Umsetzungen abgehandelt.

Erwärmt man Nonafluorocyclohexenyllithium in Gegenwart von CH<sub>3</sub>Br von -70 auf +20°C und erhitzt anschließend 0,5 h im Rückfluß, so bildet sich 1,2-Dibromoctafluorocyclohexen (13% Ausbeute) und ein Polymer (82% Ausbeute), vermutlich hauptsächlich aus Poly(octafluorocyclohex-1-en) bestehend (Schmelzpunkt: 175 bis 183°C). 1-Lithium-2-bromoctafluorocyclohexan bildet mit CH<sub>3</sub>Br die entsprechende 1,2-Dibromverbindung [17]. Die Kondensation von Undecafluorbicyclo[2,2,1]heptyllithium mit CH<sub>3</sub>Br bei -50°C (0,5 h), 25 bis 30°C (0,5 h) und Erhitzen im Rückfluß (0,5 h) führt zu 1-Methylundecafluorbicyclo[2,2,1]heptan in 50% Ausbeute (Schmelzpunkt: 125,5

Literatur s. S. 57

*Reactions  
with  
Alkyl-,  
Alkenyl-,  
and Aryl  
Halides*