

DARSTELLUNG NEUER TRIFLUORMETHYL-GERMANIUMHALOGENIDE

^1H , ^{13}C UND ^{19}F -KMR-SPEKTREN VON CF_3 -DERIVATEN DER ELEMENTE C, Ge UND Sn

REINT EUJEN und HANS BÜRGER*

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, 33 Braunschweig (B.R.D.)

(Eingegangen den 14. Oktober 1974)

Summary

The reaction of CF_3I with GeI_2 has been optimized with respect to a maximum yield of $(\text{CF}_3)_2\text{GeI}_2$. This compound has been converted into $(\text{CF}_3)_2\text{GeF}_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{GeCl}_2$ and $(\text{CF}_3)_2\text{GeBr}_2$ by reaction with the appropriate silver halides. $(\text{CF}_3)_2\text{GeF}_2$ is associated in the solid state forming GeFGe bridges. The ^{19}F NMR spectra of these compounds, of the series CF_3GeX_3 and the ^1H and ^{13}C NMR spectra of comparable compounds of the series $\text{CF}_3\text{E}^{\text{IV}}\text{Me}_3$ ($\text{E}^{\text{IV}} = \text{C}, \text{Ge}, \text{Sn}$) are reported.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von CF_3I und GeI_2 wurde zur Darstellung von $(\text{CF}_3)_2\text{GeI}_2$ optimiert. Hieraus wurden durch Reaktion mit Silberhalogenid die bisher unbekannten Verbindungen $(\text{CF}_3)_2\text{GeF}_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{GeCl}_2$ und $(\text{CF}_3)_2\text{GeBr}_2$ dargestellt. $(\text{CF}_3)_2\text{GeF}_2$ ist im Festzustand über GeFGe -Brücken assoziiert. Die ^{19}F -KMR-Spektren dieser Verbindungen, der Substanzklasse CF_3GeX_3 sowie ^1H - und ^{13}C -KMR-Spektren von Vergleichssubstanzen aus der Reihe $\text{CF}_3\text{E}^{\text{IV}}\text{Me}_3$ ($\text{E}^{\text{IV}} = \text{C}, \text{Ge}, \text{Sn}$) werden mitgeteilt.

Einführung

Mit Ausnahme des Kohlenstoffs sind von den Elementen der 4. Hauptgruppe nur wenige CF_3 -Derivate bekannt geworden [1]. Besonders das Si weicht der CF_3Si -Gruppierung unter Eliminierung von $:\text{CF}_2$ und Bildung einer SiF -Bindung aus; CF_3SiF_3 ist die einzige voll charakterisierte CF_3Si -Verbindung [2].

Von den CF_3Ge -Halogeniden wurden bisher CF_3GeX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ und J) beschrieben sowie $(\text{CF}_3)_2\text{GeI}_2$ als Nebenprodukt bei der Synthese von CF_3GeJ_3 erwähnt [3]. Im Zusammenhang mit unseren schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an CF_3Ge -Verbindungen [4,5] waren wir an der gesamten Sub-

stanzreihe $(\text{CF}_3)_2\text{GeX}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ und J) interessiert. Wir beschreiben im folgenden die Versuche, die zur Darstellung dieser bislang unbekannten Substanzen führten, und teilen physikalische Daten und KMR-Spektren mit.

Zu Vergleichszwecken werden die ^1H , ^{13}C und ^{19}F -KMR-Spektren der Methyl-Derivate $\text{CF}_3\text{E}^{\text{IV}}\text{Me}_3$ ($\text{E}^{\text{IV}} = \text{C}, \text{Ge}, \text{Sn}$) und Trihalogenide CF_3GeX_3 angegeben und diskutiert.

Darstellung

Da zum Einführen von CF_3 -Gruppen metallorganische Synthesen wenig geeignet sind, hat sich, analog zur Synthese von CF_3P - bzw. CF_3As -Verbindungen aus CF_3J und P bzw. As , die Addition von CF_3J an GeJ_2 oder SiF_2 als wichtiger Syntheseweg bewährt. Daneben haben in der letzten Zeit die Synthesen mit CF_3 -Radikalen, darstellbar durch eine Mikrowellenentladung in C_2F_6 [6], z.B. zur Darstellung von $(\text{CF}_3)_4\text{Ge}$ Bedeutung erlangt.

Reaktion 1 von CF_3J mit GeJ_2 :



führt nach Literaturangaben nur mit 0.5% Ausbeute nach Gl. 2a oder 2b zum Disubstitutionsprodukt $(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$ [3]:



Wir haben durch Optimierung der Reaktionsbedingungen das Verhältnis von gebildetem $(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2/\text{CF}_3\text{GeJ}_3$ auf 1/3.5 steigern können und 10 g-Mengen an $(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$ in die Hand bekommen.

Dieses setzt sich mit überschüssigem Silberhalogenid AgX in glatter Reaktion unter Halogenidaustausch nach Gl. 3 zu den neuen Bis(trifluormethyl)-germaniumdihalogeniden $(\text{CF}_3)_2\text{GeF}_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{GeCl}_2$ und $(\text{CF}_3)_2\text{GeBr}_2$ um.



Die Vollständigkeit der Reaktion lässt sich analytisch am besten am Verschwinden der ausserordentlich intensiven Ra-Linie der GeJ -Valenzschwingung [4,5] erkennen.

Eigenschaften

Bei den $(\text{CF}_3)_2\text{GeX}_2$ -Verbindungen handelt es sich (mit Ausnahme des Fluorids) um bei Raum-Temperatur flüssige Substanzen, deren physikalische Daten in Tabelle 1 zusammengefasst und mit denen von GeX_4 [7] und CF_3GeX_3 [3] verglichen werden. $(\text{CF}_3)_2\text{GeF}_2$ bildet bei Raumtemperatur farblose Kristalle, die bei 32° unter Bildung eines monomeren Dampfes sublimieren. Im Festzustand liegt nach Auskunft des Raman- und ^{19}F -KMR-Spektrums ein GeFGe -fluorverbrücktes Polymeres vor, über dessen Struktur im Moment noch keine weiteren Aussagen gemacht werden können. $(\text{CF}_3)_2\text{GeF}_2$ unterscheidet sich von seinen höheren Homologen weiterhin durch seine schlechte Löslichkeit in Lösungsmitteln wie CCl_4 .

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN GeX_4 , CF_3GeX , UND $(\text{CF}_3)_2\text{GeX}_2$

	X = F	Cl	Br	J
GeX_4 [7]	Subl. -37° d_{-11} 2.46	m.p. -49.5° b.p. 84° d_{10} 1.84	m.p. 26.1° b.p. 186.5° d_{29} 3.13	m.p. 144° d_{26} 4.32
CF_3GeX , [3]	m.p. 3° Subl. -1.7° d_{15} 2.05	m.p. $< -80^\circ$ P_{25} 120 Torr d_{15} 1.91	m.p. -79° ^a P_{25} 8 Torr ^a d_{15} 2.90 ^a	m.p. 8.8° b.p. $37^\circ/0.1$ Torr d_{15} 3.11
$(\text{CF}_3)_2\text{GeX}_2$ ^a	m.p. 49.2° Subl. 32°	m.p. $< -80^\circ$ P_{25} 200 Torr d_{15} 1.90	m.p. $< -80^\circ$ P_{25} 65 Torr d_{15} 2.48	m.p. -49° b.p. $54^\circ/60$ Torr d_{15} 2.58

^a Diese Arbeit.

Über die Schwingungsspektren der hier behandelten Verbindungen berichten wir im Detail an anderer Stelle [4].

KMR-Spektren

Die Mono- und Bis(trifluormethyl)-germaniumhalogenide sind der ^{19}F -kernmagnetischen Resonanz zugänglich. Die beobachteten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten (Tabelle 2) sind bei allen Verbindungen einschliesslich CF_3GeMe_3 sehr ähnlich; sie sprechen, ebenso wie die Schwingungsspektren [4,5], für eine relative Unempfindlichkeit der CF_3 -Gruppe gegenüber den Ge-Substituenten X.

Ein Isotopenshift $\delta(^{13}\text{CF}) - \delta(^{12}\text{CF})$ wurde bereits bei anderen CF-Verbindungen beobachtet [8]. Das breite $\text{GeF}-^{19}\text{F}$ -KMR-Signal von $(\text{CF}_3)_2\text{GeF}_2$ deutet auf einen intermolekularen Austauschprozess.

^{13}C -KMR-Spektren (Tabelle 3) konnten aus technischen Gründen nur von CF_3GeMe_3 und seinen Homologen CF_3CMe_3 und CF_3SnMe_3 aufgenommen werden. Es zeigt sich, dass die KMR-Parameter der CF_3 -Gruppen stark auf das Atom ansprechen, an das sie direkt gebunden sind.

TABELLE 2

 ^{19}F -KMR-SPEKTREN VON TRIFLUORMETHYLGERMANIUMHALOGENIDEN

	$\delta(\text{FC})$ (ppm) ^a	$\delta(\text{FGe})$ (ppm)	$\delta(\text{F}^{13}\text{C}) - \delta(\text{F}^{12}\text{C})$ (ppm)	$1J(^{13}\text{CF})$ (Hz)
CF_3GeMe_3	61			338
CF_3GeF_3	53.3	162	0.18	323
$(\text{CF}_3)_2\text{GeF}_2$	55	175		
CF_3GeCl_3	60.7		0.15	335
$(\text{CF}_3)_2\text{GeCl}_2$	58.2		0.18	332
CF_3GeBr_3	61.7		0.13	338
$(\text{CF}_3)_2\text{GeBr}_2$	57.8		0.10	335
CF_3GeJ_3	65.6		0.16	337
$(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$	56.9		0.12	337

^a $\delta(\text{CCl}_3\text{F}) = 0$, positive Werte von δ zu höherem Feld.

TABELLE 3

¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-KMR-SPEKTREN VON CF₃GeCl₃, (CF₃)₂GeCl₂, CF₃GeMe₃, CF₃CMe₃ UND CF₃SnMe₃

	CF ₃ GeCl ₃	(CF ₃) ₂ GeCl ₂	CF ₃ GeMe ₃	CF ₃ CMe ₃	CF ₃ SnMe ₃
δ(F _C) (ppm) ^a	60.7	58.2	61	81	49.3
¹ J(CF) (Hz)	335	332	338	281	356
² J(FC ¹¹⁷ Sn/ ¹¹⁷ Sn)					264/252
δ(CF) (ppm) ^b			132.6	129.2	133.8
δ(CH) (ppm) ^b			-5.2	22.6	-10.8
δ(CCF ₃) (ppm) ^b				36.9	
² J(CCF) (Hz)				25	
δ(HC) (ppm) ^c			0.52	1.05	0.27 (0.30 [8])
¹ J(HC) (Hz)			130	128	131 (131.7 [8])
¹ J(HCCCCF) (Hz)				0.75	

^a δ(CCl₄F) = 0; positive Werte von δ zu höherem Feld. ^b δ(TMS) = 0; gemessen gegen CCl₄ = 96.0 ppm. Positive Werte von δ zu niedrigerem Feld. ^c δ(TMS) = 0; gemessen gegen C₆H₆ = 7.27 ppm. Positive Werte von δ zu niedrigerem Feld.

Experimentelles

Substanzen

Bis(trifluormethyl)-germaniumdijodid. 81 g (0.25 Mol) GeJ₂ und 120 g (0.61 Mol) CF₃J werden in einer 150 ml Bombe aus V2A-Stahl (Hooke) 10 Tage auf 150° erhitzt. Nach Abziehen des überschüssigen CF₃J werden die schwerer flüchtigen, flüssigen Reaktionsprodukte über eine Drehbandkolonne fraktioniert. Man erhält 12 g (10.5%) (CF₃)₂GeJ₂, b.p. 54°/60 Torr, daneben 48 g (37%) CF₃GeJ₃ (b.p. 37°/0.1 Torr).

Die übrigen Bis(trifluormethyl)-germaniumhalogenide wurden aus dem Dijodid und AgF, AgCl und AgBr dargestellt. In einem typischen Ansatz werden 2 mMol (CF₃)₂GeJ₂ bei -196° auf ca. 10 mMol Silberhalogenid in einer Ampulle kondensiert, die Ampulle wird abgeschmolzen und aufgetaut. Es setzt eine teilweise heftige Reaktion ein. Nach 24 Std. wird die Ampulle geöffnet, man kondensiert die flüchtigen Produkte auf ca. 2 mMol frisches Silberhalogenid und belässt 24 Std. bei Raumtemperatur. Sodann wird in üblicher Vakuumtechnik durch Umkondensieren die reine Verbindung erhalten. Ausbeute nahezu quantitativ.

Analysen [gef. (ber.) (%)] nach Hydrolyse: (CF₃)₂GeCl₂, Cl: 25.4 (25.19); (CF₃)₂GeBr₂, Br: 42.7 (43.14); (CF₃)₂GeJ₂, J: 54.5 (54.65); CF₃ (als HCF₃): 29.1 (29.71).

KMR-Spektren

¹H: Varian HA/HR 60 und Jeol C-60 HL, 10%ig in C₆H₆ als Lösungsmittel und innerer Standard.

¹⁹F: Varian HA/HR 60 und Jeol C-60 HL, reine Flüssigkeit, externer Standard CFCl₃. Lösungen in CCl₄ oder C₆H₆ zeigen Abweichungen der δ-Werte bis zu 2 ppm.

¹³C: Bruker HFX 90, ca. 50%ig in CCl₄ (innerer Standard); interner lock C₆F₆.

Dank

Wir danken der VW-Stiftung für die Bereitstellung des ^{13}C -KMR-Gerätes, dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel.

Literatur

- 1 R.E. Banks, *Fluorocarbons and their Derivatives*, McDonald, London, 1970.
- 2 K.G. Sharp und T.D. Coyle, *J. Fluorine Chem.*, 1 (1971) 249.
- 3 H.C. Clark und C.J. Willis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 898.
- 4 H. Bürger und R. Eujen, *Spectrochim. Acta*, im Druck.
- 5 H. Bürger und R. Eujen, *Spectrochim. Acta*, im Druck.
- 6 R.A. Jacob und R.J. Lagow, *Chem. Commun.*, (1973) 104;
R.J. Lagow, Privatmitteilung.
- 7 *Handbook of Chemistry and Physics*, 52nd ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1972.
- 8 H.C. Clark, J.T. Kwon, L.W. Reeves and E.J. Wells, *Inorg. Chem.*, 3 (1969) 907.