

Martin Schmeißer\*), Peter Sartori und Bernd Lippsmeier

## Zur Chemie der Perfluoralkansulfonsäuren<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 13. Oktober 1969)

$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  (**1**) wird ohne Anwendung der Elektrofluorierung dargestellt. **1** und  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{H}$  bilden glatt die Zirkonium- und Thorium-tetrakis(perfluoralkansulfonate). Bei Titan gelingt die Darstellung der Verbindungen  $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OSO}_2\text{R}_f)_2$  und  $\text{ClTi}(\text{OSO}_2\text{R}_f)_3$  ( $\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$ ).  $\text{Si}(\text{OSO}_2\text{R}_f)_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OSO}_2\text{R}_f)_4$  und  $\text{Pb}(\text{OSO}_2\text{R}_f)_4$  konnten nicht isoliert werden. Dagegen gelang es, die Organosilane  $\text{R}_n\text{Si}(\text{OSO}_2\text{R}_f)_{4-n}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}_f = \text{CF}_3, n = 1-3; \text{R} = \text{CH}_3, \text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5, n = 1-3$ ), Organostannane  $\text{R}_n\text{Sn}(\text{OSO}_2\text{R}_f)_{4-n}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}_f = \text{CF}_3, n = 1-3$ ) und  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OSO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  sowie Organoplumbane  $\text{R}_3\text{PbOSO}_2\text{CF}_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  darzustellen.

### Chemistry of Perfluoro Alkane Sulfonic Acids

A new method for the preparation of  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  (**1**) without use of electrofluorination has been worked out. **1** and  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{H}$  (**2**) form smoothly the tetrakis(perfluoroalkane sulfonates) of Zr and Th. In the case of Ti the preparation of  $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OSO}_2\text{R}_f)_2$  and  $\text{ClTi}(\text{OSO}_2\text{R}_f)_3$  ( $\text{R}_f = \text{CF}_3$  and  $\text{C}_2\text{F}_5$ ) was successful.  $\text{Si}(\text{OSO}_2\text{R}_f)_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OSO}_2\text{R}_f)_4$  and  $\text{Pb}(\text{OSO}_2\text{R}_f)_4$  could not be isolated. However, organosilanes  $\text{R}_n\text{Si}(\text{OSO}_2\text{R}_f)_{4-n}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}_f = \text{CF}_3, n = 1-3; \text{R} = \text{CH}_3, \text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5, n = 1-3$ ), organostannanes  $\text{R}_n\text{Sn}(\text{OSO}_2\text{R}_f)_{4-n}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}_f = \text{CF}_3, n = 1-3$ ) and  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OSO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  as well as organoplumbanes  $\text{R}_3\text{PbOSO}_2\text{CF}_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) and  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  were produced.

Im Gegensatz zu den Abkömmlingen der Perfluoralkancarbonsäuren<sup>2,3)</sup> ist über die entsprechenden Derivate der Perfluoralkansulfonsäuren bisher nur wenig bekannt. Nach Leitfähigkeits- und NMR-Messungen<sup>4,5)</sup> sind die Säuren des Typs  $\text{R}_f\text{SO}_3\text{H}$  als die stärksten zur Zeit bekannten Säuren anzusprechen. Als allgemein anwendbare Darstellungsmethode für die chemisch äußerst aggressiven Säuren steht bisher nur die elektrochemische Gewinnung<sup>6-8)</sup> der Perfluoralkansulfonsäurefluoride und deren anschließende Verseifung zur Verfügung, wobei die Ausbeuten mit wachsender Kettenlänge rapide abnehmen. Von besonderem Interesse ist die starke oberflächenaktive Wirkung aller Perfluoralkansulfonsäuren und ihrer Alkalisalze<sup>6)</sup>. Da die Kapazität

\*) Neue Anschrift: Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund.

1) II. Mitteil. über Reaktionen von Perfluoralkansulfonsäuren; I. Mitteil.: M. Schmeißer, P. Sartori und B. Lippsmeier, Chem. Ber. 102, 2150 (1969).

2) M. Schmeißer, K. Dahmen und P. Sartori, Chem. Ber. 100, 1633 (1967).

3) P. Sartori und M. Weidenbruch, Chem. Ber. 100, 2049 (1967).

4) R. N. Haszeldine und J. M. Kidd, J. chem. Soc. [London] 1954, 4228.

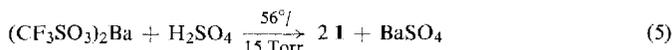
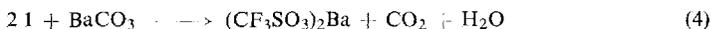
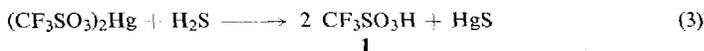
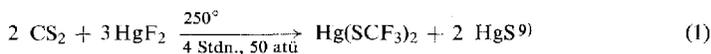
5) Th. Gramstad, Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 19, 62 (1959), ref. nach C. 1961, 18643.

6) T. J. Brice und P. W. Trott, Amer. Pat. 2732398 vom 24. 1. 56, C. A. 50, 13982 (1956).

7) T. Gramstad und R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] 1956, 173; 1957, 2640.

8) Zusammenfassung vgl. M. Schmeißer und P. Sartori, Chemie-Ing.-Techn. 36, 9 (1964).

einer Elektrofluorierungsanlage im Labormaßstab sehr begrenzt ist, war uns die Möglichkeit sehr willkommen, als einfachste dieser Säuren die Trifluormethansulfonsäure,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  (**1**), durch eine Kombination anderer Reaktionen<sup>9,4)</sup> noch auf einem weiteren Weg in präparativen Mengen darzustellen:



Da es uns besonders auf das Umsetzungsverhalten der äußerst starken Säuren ankam, beschränkten wir unsere Untersuchungen vorerst auf die beiden einfachsten Glieder der homologen Reihe der Perfluoralkansulfonsäuren, **1** und  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{H}$  (**2**).

Beide Säuren sind farblose, bewegliche Flüssigkeiten, die auf Grund ihrer geringen Assoziation weitaus niedriger siedend als die entsprechenden Alkansulfonsäuren:

- 1  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  Sdp.  $162^\circ$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  Sdp.<sub>8.5</sub>  $165^\circ$
- 2  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{H}$  Sdp.  $175^\circ$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$  Sdp.<sub>1</sub>  $123^\circ$

Die Säuren sind äußerst hygroskopisch und bilden stabile, feste Monohydrate, die nur durch Dest. mit heißer konz. Schwefelsäure wieder entwässert werden können.

**1** ähnelt der Fluorsulfonsäure (Sdp. **1**  $162^\circ$ , Sdp.  $\text{FSO}_3\text{H}$   $162.6^\circ$ ), übertrifft sie aber in der chemischen Reaktivität. Außerdem ist  $\text{FSO}_3\text{H}$  im Gegensatz zu **1** eine bifunktionelle Verbindung.

### Perfluoralkansulfonate von Elementen der IV. Nebengruppe

Mit Ausnahme der einfachen Silber- und Zinksalze von **1** waren Perfluoralkansulfonate der Nebengruppenelemente bisher nicht bekannt. Besonders interessierten<sup>us</sup> uns die Derivate mit den weniger stark basischen Elementen der mittleren Nebengruppen im Hinblick auf die neuen thermischen Reaktionen, die sich bei Perfluoracyloxyverbindungen der entsprechenden Elemente gezeigt hatten<sup>3)</sup>.

Während die Umsetzung der Perfluoralkansulfonsäuren mit wasserfreiem  $\text{ZrCl}_4$  und  $\text{ThCl}_4$  (das wegen seiner gleichen Eigenschaften an Stelle des teuren  $\text{HfCl}_4$  eingesetzt wurde, nachdem in sehr kleinen Ansätzen die identische Reaktion von  $\text{HfCl}_4$  und  $\text{ThCl}_4$  bewiesen worden war) glatt zu den entsprechenden Tetrakis(perfluoralkansulfonaten)  $\text{M}(\text{OSO}_2\text{R}_f)_4$  führte, ließ sich bei  $\text{TiCl}_4$  unter schonenden Bedingungen zwischen  $-30$  und  $+25^\circ$  nur eine Disubstitution erreichen. Es bildete sich das gelbe  $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OSO}_2\text{R}_f)_2$  und nicht wie bei Perfluoralkancarbonsäuren die  $[\text{OTi}(\text{OCOR}_f)_2]_n$ <sup>3)</sup> entsprechende Titanoxidverbindung. Erst unter verschärften Reaktionsbedingungen gelang auch die Darstellung von  $\text{ClTi}(\text{OSO}_2\text{R}_f)_3$ . Offensichtlich reicht der Ionen- oder Kovalenzradius des Titans ( $1.36$  bzw.  $1.47 \text{ \AA}$ ) nicht aus, um dem Raumbedarf von vier umgebenden  $-\text{OSO}_2\text{R}_f$ -Gruppen gerecht zu werden.

<sup>9)</sup> E. H. Man, D. D. Coffman und E. L. Muettterties, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3575 (1959).

## Orientierende Versuche zur thermischen Zersetzung von Perfluoralkansulfonaten

Während bei Perfluoralkancarbonsäurederivaten die Art der thermischen Zersetzung sehr stark vom Zentralatom abhängt<sup>3)</sup>, konnte bei den entsprechenden Perfluoralkansulfonsäurederivaten eine solche Abhängigkeit nicht beobachtet werden.

Die Trifluormethansulfonate von Zr und Th zerfielen bei 208 bzw. 275° in  $\text{COF}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ , daneben entstand  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{ThO}_2$ . Die analoge Pyrolyse der Pentafluoräthansulfonate lieferte  $\text{CF}_3\text{COF}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{F}$  sowie die Metalloxide. Bei den gemischten Titanchloridperfluoralkansulfonaten zeigte das symmetrische  $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OSO}_2\text{R}_f)_2$  die höchste Stabilität. So gingen  $\text{Cl}_3\text{TiOSO}_2\text{CF}_3$  und  $\text{Cl}_3\text{TiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$  schon bei 60–80° im Vakuum unter  $\text{TiCl}_4$ -Abspaltung in  $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  und  $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OSO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  über. Ähnliche Befunde wie die Pyrolyse der Zr- und Th-Verbindungen zeigte auch die Pyrolyse der entsprechenden Hg(II)-Verbindungen. Die Thermolyseprodukte waren unabhängig vom Zentralatom und hingen nur vom Säurerest ab. Alle Verbindungen waren stabil genug, daß ein thermischer Zerfall erst bei Temperaturen eintrat, bei denen nur noch niedermolekulare Bruchstücke stabil waren, also kein Säureanhydrid mehr auftreten konnte.

## Perfluoralkansulfonate der IV. Hauptgruppe

Der hohe Raumbedarf der Perfluoralkansulfonat-Gruppen machte sich auch bei den Derivaten mit Elementen der IV. Hauptgruppe bemerkbar. Eine Vierfachsubstitution mit notwendigerweise sehr stark kovalent gebundenen Sulfato-Gruppen scheint nach *DesMarteau*<sup>10)</sup> beim Kohlenstoff in der Verbindung  $\text{C}(\text{OSO}_2\text{F})_4$  erreichbar zu sein. Im Fall der Umsetzung von **1** und **2** und deren Ag- oder Hg-Salzen mit  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBrCl}_3$  und  $\text{CJCl}_3$  ist nur das Monosubstitutionsprodukt  $\text{R}_f\text{SO}_3\text{CCl}_3$  ( $\text{R}_f = \text{CF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5$ ) isolierbar<sup>11)</sup>. Auch  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{SiBr}_4$  reagierten mit **1** und **2** nur unbefriedigend:  $\text{SiCl}_4$  und **1** alleine zeigten bis zum Sdp. von  $\text{SiCl}_4$  keine Reaktion. Das Reaktionsgemisch blieb heterogen. Zusatz eines organischen Lösungsmittels in größerer Menge führte zum bevorzugten Angriff von **1** auf das Lösungsmittel und zur ausschließlichen Bildung teeriger Zersetzungsprodukte. Dagegen konnte durch Zugabe von wenig Benzol eine Homogenisierung des Reaktionsgemisches erreicht werden, die es gestattete,  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  zu isolieren. Außerdem entstanden offensichtlich geringe Mengen unterschiedlich substituierter Siloxane.  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  dismutierte bei Raumtemperatur langsam unter Bildung von  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Cl}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$  und  $\text{ClSi}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ . Aber auch hierbei entstand kein  $\text{Si}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4$ .

Die Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$  führte wohl zur Ausscheidung von  $\text{AgCl}$ , jedoch war auch hier kein  $\text{Si}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4$  isolierbar.

## Umsetzung von Organochlorsilanen mit Perfluoralkansulfonaten

Günstigere Reaktionsbedingungen bot die Umsetzung von alky- oder arylsubstituierten Halogensilanen mit Silber- oder Quecksilberperfluoralkansulfonat, da hierbei der Säureangriff auf das Lösungsmittel unterblieb und durch die Organosubstitution eine bessere Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln erreichbar war. Es konnte so die

<sup>10)</sup> D. D. *DesMarteau*, *Inorg. Chem.* **7**, 434 (1968).

gesamte Reihe der bisher unbekanntenen Alkyl- bzw. Arylsilicium-perfluoralkansulfonate  $R_nSi(OSO_2R_f)_{4-n}$  ( $R = CH_3, C_6H_5, R_f = CF_3, n = 1-3; R = CH_3, R_f = C_2F_5, n = 1-3$ ) dargestellt werden.

### Säurespaltung von Tetraorganosilanen, -stannanen und -plumbanen

Während Tetramethylsilan und  $CH_3Si(OSO_2CF_3)_3$  mit siedendem **1** keinerlei Reaktion eingingen, ließ sich Tetraphenylsilan mit **1** bei  $0-50^\circ$  zu  $C_6H_5Si(OSO_2CF_3)_3$  und  $[(C_6H_5)(CF_3SO_2)_2Si]_2O$  umsetzen. Hier setzte also vor einer Substitution des vierten Phenyls durch einen Sulfonatrest bereits die Anhydridabspaltung unter Siloxanbildung ein. Bei den anderen Reaktionen führte die Anhydridabspaltung letzten Endes zur Bildung nicht mehr flüchtiger Polysiloxane mit unterschiedlichen Substituenten und unregelmäßiger Zusammensetzung.

Bei Tetraphenylzinn und -blei scheint die Einwirkung von **1** oder **2** bis zur Abspaltung aller 4 Reste zu verlaufen. Dabei greift jedoch die Sulfonsäure das entstehende Benzol sofort unter vollständiger Zersetzung an. Die Zersetzungsprodukte sind von den nicht flüchtigen Zinn- oder Blei-perfluoralkansulfonaten nicht mehr abzutrennen. Bei Verwendung von Perfluoralkancarbonsäuren unterbleibt die Zersetzung des Benzols, und es lassen sich so die entsprechenden Tetrakis(perfluorcarboxylate) isolieren<sup>3)</sup>.

Bei Zinn- und Bleitetraalkylen bleibt die Einwirkung von **1** oder **2** auch bei Anwendung eines großen Überschusses der Säure auf der Stufe  $R_2M(OSO_2R_f)_2$  stehen. Durch Änderung der Mengenverhältnisse ließen sich auch die Verbindungen  $R_3MOSO_2R_f$  erhalten mit  $R = CH_3, R_f = CF_3$  und  $C_2F_5$  für  $M = Sn$  und  $R = C_2H_5, R_f = CF_3$  für  $M = Pb$ .

Identische Produkte entstehen in gezielter Synthese bei der Umsetzung der entsprechenden Alkyl- oder Arylhalogenstannane und -plumbane mit dem Silbersalz von **1** und **2**.

Während sich  $(CH_3)_2Sn(OSO_2CF_3)_2$  in siedendem **1** reichlich löste und in der Kälte wieder unzersetzt in reinster Form auskristallisierte, dismutierte die Verbindung  $(C_2H_5)_2Pb(OSO_2CF_3)_2$  beim Erwärmen in **1** auf  $90^\circ$  unter Bildung von Äthan, Äthylen und  $Pb(OSO_2CF_3)_2$ , das bis  $436^\circ$  stabil ist.

### Eigenschaften der dargestellten Perfluoralkansulfonate

Alle Perfluoralkansulfonate sind extrem hydrolyseempfindlich. Die Siliciumverbindungen sind in trocknen, nicht protonenaktiven polaren und unpolaren Lösungsmitteln, Zinn- und Bleiverbindungen nur in polaren Lösungsmitteln recht gut löslich.

Andere als Solvolysereaktionen können kaum beobachtet werden (vgl. die unzeretzte Lösung von  $(CH_3)_2Sn(OSO_2CF_3)_2$  in **1**!). Die Beobachtung von *Yeats* und Mitarbb.<sup>11)</sup>, daß bei der Umsetzung von  $(CH_3)_3SnCl$  mit Sulfonsäuren  $HSO_3X$  ( $X = F, Cl, CH_3, C_2H_5$  und  $CF_3$ ) nur dann Methan neben  $HCl$  unter Bildung von  $(CH_3)_2Sn(OSO_2X)_2$  abgespalten wird, wenn das Verhältnis  $(CH_3)_3SnCl$ : Säure etwa 1:4 nicht übersteigt, trifft für die Reaktion von  $(CH_3)_4Sn$  mit **1** nicht zu. Die Bildung

<sup>11)</sup> P. A. Yeats, B. F. E. Ford, J. R. Sams und F. Aubke, Chem. Commun. 1969, 791.

von  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OSO}_2\text{R}_1)_2$  ist unabhängig vom Säureüberschuß in der Reaktionsmischung. Bei großem Überschuß an  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  bildet sich hingegen ausschließlich das Monosubstitutionsprodukt.

### Bindungsverhältnisse

Über die Art der Bindung zwischen Sulfonatgruppe und Zentralatom lassen sich keine genauen Aussagen machen. Die IR-Spektroskopie hilft hier im Gegensatz zu den entsprechenden Perfluoralkancarbonsäure-Abkömmlingen<sup>3)</sup> nicht weiter. Während bei diesen vor allem  $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$  durch den Bindungszustand in typischer Weise beeinflusst wird, sind bei den Perfluoralkansulfonaten die Schwingungen der Sulfonatgruppe sehr stark mit den symmetriegleichen und im gleichen Frequenzbereich liegenden Schwingungen der  $\text{R}_f$ -Gruppe gekoppelt. Eine Abhängigkeit einzelner typischer Banden vom Bindungszustand ist nicht mehr nachweisbar. So legen zwar Flüchtigkeit und Aggregatzustand vor allem für die Si-Verbindungen weitgehend homöopolaren Aufbau nahe, der auch durch die wo immer möglich durchgeführten Mol.-Gew.-Bestimmungen gestützt wird, während für Sn- und Pb-Verbindungen der ionische Bindungsanteil an Gewicht zunehmen dürfte. Bezeichnend hierfür ist die Löslichkeit von  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  in heißem **1** ohne sichtbare Zersetzung. Mol.-Gew.-Bestimmungen waren weder auf osmometrischem noch auf kryoskopischem Wege möglich. Die IR-Spektren der Si-, Sn- und Pb-Verbindungen unterschieden sich in den Bandenlagen der Säurereste nicht voneinander und erlaubten keine Differenzierung. Lage und Zuordnung decken sich für jede Verbindungsklasse mit den von Miles und Mitarbb.<sup>12)</sup> zwischenzeitlich diskutierten Spektren von  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$  und  $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{Ba}$ . Wegen der unklaren Bindungsverhältnisse wird auf Unterscheidungen durch unterschiedliche Nomenklatur (Sulfonate und Sulfoxyverbindungen) verzichtet.

Dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die materielle Unterstützung unserer Arbeiten, den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, für die Überlassung von Fluorwasserstoff.

### Beschreibung der Versuche

Alle Operationen erfolgten unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit im Trockenkasten oder i. Vak.

Da jede Art Schliff-Fett vollständig von **1** und **2** zerstört wird, empfiehlt es sich, zur Abdichtung Teflonschliffmanschetten und Teflonstopfen zu verwenden.

#### 1) Trifluormethansulfonsäure (**1**)

a) *Bis(trifluormethylmercapto)-quecksilber*,  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{Hg}$ : 262 g (1.1 Mol) frisch bereitetes  $\text{HgF}_2$  (aus  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{F}_2$ ) wurden mit überschüss., trockenem  $\text{CS}_2$  in einem 0.5-l-Autoklaven  $4\frac{1}{2}$  Std. auf  $250^\circ$  erhitzt (Druck 45–50 atü). Dann wurde vom  $\text{HgS}$  abfiltriert, mit  $\text{CS}_2$  nachgewaschen und nach Abdestillieren von  $\text{CS}_2$  fraktioniert destilliert. Sdp.<sub>20</sub>  $81-84^\circ$ , Ausb. 115.8 g (280 mMol, 76%).  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{Hg}$  ist stark hautätzend!

b) *Sulfonsäure 1*:  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{Hg}$  wurde mit überschüss. 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung etwa 4 Std. auf  $100-105^\circ$  erhitzt, bis die  $\text{O}_2$ -Entwicklung beendet war und gelbes  $\text{HgO}$  auszufallen

<sup>12)</sup> M. G. Miles, G. Doyle, R. P. Cooney und R. S. Tobias, Spectrochim. Acta **25A**, 1515 (1969).

begann. Nach Filtrieren wurde durch  $H_2S$  das Quecksilber als  $HgS$  gefällt, filtriert, das Filtrat mit  $BaCO_3$  neutralisiert und auf dem Wasserbad eingedampft. Das rohe *Bariumsalz* wurde mit Aceton extrahiert und das herausgelöste Salz nach Abdestillieren des Acetons i. Hochvak. 12 Stdn. bei  $80^\circ$  getrocknet. Ausb. quantitativ, bezogen auf  $(CF_3S)_2Hg$ . Destillation des Bariumsalzes mit konz. *Schwefelsäure* lieferte bei  $56^\circ/15$  Torr rohes **1**, das mehrfach fraktioniert destilliert wurde. Ausb. etwa 90%, bezogen auf Bariumsalz. Sdp.  $162^\circ$ .

*Hydrat*:  $1 \cdot H_2O$  Schmp.  $34^\circ$ .

2) *Pentafluoräthansulfonsäure (2)*: In der l. c.<sup>8)</sup> beschriebenen Elektrofluorierungsapparatur wurden 225 g (2.0 Mol)  $C_2H_5SO_2F$  in 3 l wasserfreiem *HF* beginnend mit 5.0 V und 9.5 A elektrolysiert, bis nach insgesamt 565.2 Ah die Stromstärke bei 5.5 V auf 6.2 A zurückgegangen war. Es resultierten 249 g (1.24 Mol)  $C_2F_5SO_2F$  (Stoffausb. 61.5%, Stromausb. 58.5%), Sdp.  $7.5^\circ$ , die in mit Trockeneis gekühlten Ausfrierfallen aus den Elektrolysegasen auskondensiert wurden. Das gewonnene  $C_2F_5SO_2F$  wurde im Schüttelautoklaven bei  $150^\circ$  mit 50proz. *Kalilauge* verseift. Nach Neutralisation mit  $H_2SO_4$  wurde zur Trockne eingedampft, das acetonlösliche  $C_2F_5SO_3K$  extrahiert und nach Entfernen des Acetons und Trocknen mit konz. *Schwefelsäure* destilliert. Es resultierten 226 g (1.13 Mol, 92%) **2**, Sdp.  $175^\circ$ .

*Hydrat*:  $2 \cdot H_2O$  Schmp.  $50^\circ$ .

### 3) Perfluoralkansulfonate von Zr

a) 6.1 g (26.2 mMol)  $ZrCl_4$  wurden mit 37.5 g (250 mMol) **1** bei  $50^\circ$  60 Stdn. magnetisch gerührt. Nach beendeter *HCl*-Entwicklung und Abdestillieren von überschüss. **1** resultierte in quantitativer Ausb. farbloses *Zirkon-tetrakis(trifluormethansulfonat)*,  $Zr(OSO_2CF_3)_4$ , Zers.-P.  $208^\circ$ .

$ZrC_4F_{12}O_{12}S_4$  (687.5) Ber. Zr 13.27  $4CF_3SO_3$  86.74 Gef. Zr 12.93  $CF_3SO_3$  87.0

b) Analog wurde aus 6.0 g (25.8 mMol)  $ZrCl_4$  und 26.0 g (130 mMol) **2** bei  $60^\circ$  in 48 Stdn. in quantitativer Reaktion farbloses *Zirkon-tetrakis(pentafluoräthansulfonat)*,  $Zr(OSO_2C_2F_5)_4$ , Zers.-P.  $225^\circ$ , erhalten.

$ZrC_8F_{20}O_{12}S_4$  (887.6) Ber. Zr 10.28  $4C_2F_5SO_3$  89.72 Gef. Zr 10.0  $C_2F_5SO_3$  89.6

### 4) Perfluoralkansulfonate von Th

a) Wie vorstehend beschrieben, wurde aus 9.0 g (24.1 mMol)  $ThCl_4$  und 50 g (300 mMol) **1** bei  $70-100^\circ$  farbloses *Thorium-tetrakis(trifluormethansulfonat)*,  $Th(OSO_2CF_3)_4$ , Zers.-P.  $275^\circ$ , in quantitat. Ausb. erhalten.

$ThC_4F_{12}O_{12}S_4$  (828.4) Ber. Th 28.02 Cl 0.0  $4CF_3SO_3$  71.98  
Gef. Th 26.9 Cl 0.4  $CF_3SO_3$  72.1

b) Analog wurde aus 8.0 g (21.4 mMol)  $ThCl_4$  und 43.0 g (215 mMol) **2** bei  $100^\circ$  das farblose *Thorium-tetrakis(pentafluoräthansulfonat)*,  $Th(OSO_2C_2F_5)_4$ , Zers.-P.  $280^\circ$ , in quantitat. Ausb. dargestellt.

$ThC_8F_{20}O_{12}S_4$  (1028.4) Ber. Th 22.56 Cl 0.0  $4C_2F_5SO_3$  77.44  
Gef. Th 23.0 Cl 0.4  $C_2F_5SO_3$  76.5

### 5) Titanverbindungen

a) *Titantrichlorid-trifluormethansulfonat*: Zu 15.2 g (80.1 mMol)  $TiCl_4$  wurden bei  $-78^\circ$  unter starkem Rühren 3.2 g (21.3 mMol) **1** getropft und das Gemisch nach Erwärmen auf  $0^\circ$  6 Stdn. gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Stoffe bei Raumtemp. i. Ölpumpenvak. abdestilliert. Es verblieb in quantitat. Ausb. (bezogen auf **1**) gelbes  $Cl_3TiOSO_2CF_3$ , Zers.-P.  $60^\circ$ .

$TiClCl_3F_3O_3S$  (303.4) Ber. Ti 15.79 Cl 35.06  $1CF_3SO_3$  49.14  
Gef. Ti 15.6 Cl 35.0  $CF_3SO_3$  49.1

b) *Titandichlorid-bis(trifluormethansulfonat)* entstand in quantitat. Ausb. (bezogen auf  $TiCl_4$ ) aus 6.3 g (33.2 mMol)  $TiCl_4$  und 20.0 g (133.3 mMol) **1** bei 60° in 12 Stdn. als gelber Festkörper, Schmp. 202° (Zers.).

$Ti_2Cl_2F_6O_6S_2$  (416.9) Ber. Ti 11.49 Cl 17.01  $2CF_3SO_3$  71.50  
Gef. Ti 11.3 Cl 17.0  $CF_3SO_3$  71.2

c) *Titanchlorid-tris(trifluormethansulfonat)*: 3.2 g (16.9 mMol)  $TiCl_4$  wurden mit 25.2 g (167.9 mMol) **1** bei 100° 16 Stdn. umgesetzt. Nach Abdestillieren aller i. Vak. flüchtigen Produkte verblieb in quantitat. Ausb. (bezogen auf  $TiCl_4$ ) gelbgrünes  $ClTi(OSO_2CF_3)_3$ , Zers.-P. 200°.

$TiCl_3ClF_9O_9S_3$  (530.6) Ber. Ti 9.03 Cl 6.69  $3CF_3SO_3$  84.29  
Gef. Ti 8.9 Cl 6.5  $CF_3SO_3$  83.2

d) *Titantrichlorid-pentafluoräthansulfonat*: 6.4 g (32.0 mMol) **2** wurden bei -30° zu 24.0 g (127.0 mMol)  $TiCl_4$  getropft. Anschließend wurde bei Raumtemp. bis zum Ende der HCl-Entwicklung gerührt, dann das gebildete zitronengelbe  $Cl_3TiOSO_2C_2F_5$  vom überschüss.  $TiCl_4$  abfiltriert und i. Vak. 12 Stdn. bei Raumtemp. getrocknet, Ausb. quantitat., bezogen auf **2**, Zers.-P. 80° i. Vak.

$Ti_2Cl_3F_5O_3S$  (353.4) Ber. Ti 13.56 Cl 30.10  $1C_2F_5SO_3$  56.34  
Gef. Ti 13.5 Cl 30.0  $C_2F_5SO_3$  56.2

e) *Titandichlorid-bis(pentafluoräthansulfonat)*: 4.35 g (22.9 mMol)  $TiCl_4$  wurden bei Raumtemp. zu 18.3 g (91.5 mMol) **2** getropft und anschließend bei 60° 12 Stdn. gerührt. Nach Abziehen von überschüss. **2** und Trocknen bei 60° i. Vak. verblieb in quantitat. Ausb. (bezogen auf  $TiCl_4$ ) gelbes  $Cl_2Ti(OSO_2C_2F_5)_2$ , Schmp. 200° (Zers.).

$Ti_4Cl_2F_{10}O_6S_2$  (517.0) Ber. Ti 9.27 Cl 13.72  $2C_2F_5SO_3$  77.01  
Gef. Ti 9.5 Cl 13.6  $C_2F_5SO_3$  77.0

f) *Titanchlorid-tris(pentafluoräthansulfonat)*: 4.7 g (24.8 mMol)  $TiCl_4$  wurden mit 60 g (299.9 mMol) **2** 16 Stdn. bei 100° umgesetzt. Nach Abdestillieren von überschüss. **2** i. Vak. und Trocknen bei 100° i. Vak. wurde in quantitat. Ausb. (bezogen auf  $TiCl_4$ ) gelb-braunes  $ClTi(OSO_2C_2F_5)_3$ , Zers.-P. 200°, isoliert.

$Ti_6ClF_{15}O_9S_3$  (680.6) Ber. Ti 7.04 Cl 5.21  $3C_2F_5SO_3$  87.75  
Gef. Ti 7.4 Cl 5.5  $C_2F_5SO_3$  88.4

g) *Dismutierung von  $Cl_3TiOSO_2CF_3$* : 3.2 g (10.5 mMol)  $Cl_3TiOSO_2CF_3$  wurden i. Vak. auf 60° erhitzt. Dabei entwich IR-spektroskopisch und analytisch identifiziertes  $TiCl_4$  und als Rückstand verblieben 2.2 g (5.2 mMol)  $Cl_2Ti(OSO_2CF_3)_2$  (Ausb. 100%), Zers.-P. 202°.

$Ti_2Cl_2F_6O_6S_2$  (416.9) Ber. Ti 11.49 Cl 17.01  $2CF_3SO_3$  71.50  
Gef. Ti 11.4 Cl 17.1  $CF_3SO_3$  71.2

h) *Dismutierung von  $Cl_3TiOSO_2C_2F_5$* : Analog vorstehend entstanden aus 6.2 g (17.6 mMol)  $Cl_3TiOSO_2C_2F_5$  bei 80–85° i. Vak. neben  $TiCl_4$  4.6 g (8.9 mMol)  $Cl_2Ti(OSO_2C_2F_5)_2$ , Zers.-P. 200–220° (Ausb. 100%).

$Ti_4Cl_2F_{10}O_6S_2$  (517.0) Ber. Ti 9.27  $2C_2F_5SO_3$  77.01 Cl 13.72  
Gef. Ti 9.3  $C_2F_5SO_3$  77.0 Cl 13.4

#### 6) Siliciumverbindungen

a) *Siliciumdichlorid-bis(trifluormethansulfonat)*: 30 g (200 mMol) **1** und 17 g (100 mMol)  $SiCl_4$  wurden nach Zusatz von 5 ccm absol. Benzol bei 80° umgesetzt. Während der erforderlichen langen Reaktionszeit von 312 Stdn. färbte sich das Reaktionsgemisch tiefschwarz.

Nach Abdestillieren von etwas Benzol und gelöstem Chlorwasserstoff destillierten bei 28°/1 Torr 5.6 g (14.1 mMol, 14%)  $Cl_2Si(OSO_2CF_3)_2$ .

$SiC_2Cl_2F_6O_6S_2$  (397.2) Ber. Si 7.07  $CF_3SO_3$  75.06 Cl 17.87  
Gef. Si 7.1  $CF_3SO_3$  75.7 Cl 18.5

Als Destillationsrückstand verblieb eine hochviskose, nicht destillierbare Flüssigkeit, die ab 160° i. Vak. Trifluormethansulfonsäureanhydrid abspaltete und keine einheitliche Zusammensetzung aufwies.

$Cl_2Si(OSO_2CF_3)_2$  ist eine farblose, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die bei Raumtemp. allmählich in ein Gemisch von leicht flüchtigem  $SiCl_4$  und  $Cl_3SiOSO_2CF_3$  sowie schwerer flüchtiges  $ClSi(OSO_2CF_3)_3$  dismutiert.

Variation der Versuchsbedingungen, Verwendung von  $SiBr_4$  und Umsetzung der Siliciumhalogenide mit Silber- und Quecksilber(II)-trifluormethansulfonat mit und ohne Lösungsmittel brachte keine positiven Verbesserungen.

b) *Allgemeine Darstellungsvorschrift für Alkyl- und Arylsilicium-perfluoralkansulfonate*: Zu der in Tab. 1 angegebenen Menge *Ag-Perfluoralkansulfonat* in 300–400 ccm absol. Benzol wurde das *Alkyl-* bzw. *Arylchlorosilan* getropft. Nach der angegebenen Reaktionszeit unter Lichtabschluß wurde das gebildete  $AgCl$  unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit Benzol gewaschen und die Lösung nach Abdestillieren des Benzols fraktioniert destilliert. Sämtliche gebildeten Verbindungen sind farblos und äußerst hydrolyseempfindlich. Feststoffe wurden aus Petroläther (40–70°) umkristallisiert.

7) *Zinnverbindungen*: Die in Tab. 2 aufgeführten *Alkyl-* und *Arylzinn-trifluormethansulfonate* wurden weitgehend analog nach der in 6b) gegebenen allgemeinen Darstellungsvorschrift gewonnen. Dabei machte sich jedoch in vielen Fällen die Nichtlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln recht störend bemerkbar. Die besten Lösungsmittel waren Aceton, THF und Aceton-Benzol-Gemische, die jedoch allmählich von den Produkten angegriffen wurden und die Reindarstellung mancher Stannane sehr erschwerten. Mit steigender Substitution durch Sulfonatgruppen stieg die Tendenz zur Sulfonsäureanhydrid-Abspaltung unter Bildung von Stannoxanen. Genaue Mol.-Gew.-Bestimmungen waren nicht möglich. Die erhaltenen Werte deuteten stets auf mehr oder weniger ausgeprägte Assoziation.

#### 8) *Triorganylblei-trifluormethansulfonate*

a)  $(CH_3)_3PbOSO_2CF_3$  wurde durch 4stdg. Umsetzung von 5.8 g (20.2 mMol)  $(CH_3)_3PbCl$  mit 5.1 g (20.2 mMol)  $AgOSO_2CF_3$  in Benzol bei Raumtemp. in quantitat. Ausb. als farbloses, krist. Produkt erhalten, Schmp. 76°.

$PbC_4H_9F_3O_3S$  (401.4) Ber. Pb 51.62 C 11.97 H 2.26 Gef. Pb 51.9 C 12.1 H 2.5

b)  $(C_6H_5)_3PbOSO_2CF_3$  entstand analog aus 10 g (20.2 mMol)  $(C_6H_5)_3PbCl$  und 5.1 g (20.2 mMol)  $AgOSO_2CF_3$  in 330 ccm Benzol/Aceton (1:1) in 3 Stdn. bei Raumtemp. in quantitat. Ausb. als farbloses, kristallines, weniger hydrolyseempfindliches Produkt, Zers.-P. 290–310°.

$PbC_{19}H_{15}F_3O_3S$  (587.6) Ber. Pb 35.26 C 38.84 H 2.58  $1CF_3SO_3$  25.37  
Gef. Pb 34.6 C 38.0 H 3.0  $CF_3SO_3$  25.0

#### 9) *Säurespaltung der Metall-C-Bindung in Tetraorganylsilanen, -stannanen und -plumbanen*

a) *Tetramethylsilan* reagierte bis zur Rückflußtemp. innerhalb 48 Stdn. nicht mit **I**. Eben- sowenig war eine Reaktion zwischen  $CH_3Si(OSO_2CF_3)_3$  und **I** zu beobachten.

Tab. 1. Darstellungsbedingungen für die Alkyl- und Arylsilicium-perfluoralkansulfonate

Ausgangsverbindungen R <sub>f</sub> SO <sub>3</sub> Ag g (mMol)	R <sub>n</sub> SiCl <sub>4-n</sub> g (mMol)	Temp. Zeit (Stdn.)	Reaktionsprod. (% Ausb.)	Sdp./ Torr	Schmp. Torr	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. Si Gef.	Analyse R <sub>f</sub> SO <sub>3</sub> C H	Mol.- Gew.*)	
<b>R<sub>f</sub> = CF<sub>3</sub></b>										
35.0 (136.2)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl 15.2 (140)	80° 12	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> (67)	36.5°/10 140°/750	—	Si <sub>4</sub> H <sub>9</sub> F <sub>9</sub> O <sub>3</sub> S (222.3)	12.64 12.6	67.12 66.5	21.64 21.7	4.05 3.8
75.0 (291.9)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> 19.4 (150.3)	80° 12	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (61.5)	41.5°/1.0	—	Si <sub>4</sub> H <sub>6</sub> F <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (356.3)	7.88 7.8	83.66 83.5	13.47 14.4	1.68 1.6
73.6 (286.4)	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> 15.8 (105.7)	80° 12	CH <sub>3</sub> Si(OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (46.5)	46°/1.0	—	Si <sub>4</sub> H <sub>3</sub> F <sub>9</sub> O <sub>9</sub> S <sub>3</sub> (490.4)	5.72 5.5	91.32 90.3	9.80 10.0	0.61 0.8
20.0 (77.8)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiCl 23.0 (78.0)	25° 48	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiOSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> (71)	—	104°	Si <sub>10</sub> H <sub>15</sub> F <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (408.5)	6.88 6.9	36.52 36.5	55.88 55.2	3.68 3.7
40.0 (155.7)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> 20.0 (79.0)	25° 96	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Si(OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (80)	105°/0.05	53°	Si <sub>14</sub> H <sub>10</sub> F <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (480.5)	5.85 5.9	62.05 61.7	35.00 34.9	2.09 2.2
73.0 (284.1)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiCl <sub>3</sub> 20.0 (94.5)	25° 72	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (96)	92°/1.0	—	Si <sub>9</sub> H <sub>5</sub> F <sub>9</sub> O <sub>9</sub> S <sub>3</sub> (552.4)	5.08 5.0	80.96 81.6	19.57 20.0	0.91 1.3
<b>R<sub>f</sub> = C<sub>2</sub>F<sub>5</sub></b>										
42.4 (137.7)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl 15.0 (138.1)	25° 1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOSO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> (88.6)	55°/20	—	Si <sub>5</sub> H <sub>9</sub> F <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S (272.3)	10.32 10.2	73.2 72.9	22.05 21.3	3.33 3.3
61.4 (199.4)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> 12.9 (100.0)	25° 1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(OSO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (77.6)	92°/14	—	Si <sub>6</sub> H <sub>6</sub> F <sub>10</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (456.3)	6.16 6.3	87.26 87.3	15.79 16.1	1.32 1.6
69.9 (227.0)	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> 11.3 (75.6)	25° 12	CH <sub>3</sub> Si(OSO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (71.5)	66°/1	—	Si <sub>7</sub> H <sub>3</sub> F <sub>15</sub> O <sub>9</sub> S <sub>3</sub> (640.4)	4.39 4.2	93.26 93.5	13.13 13.4	0.47 0.8

\*) Osmometr. in Benzol.

Tab. 2. Darstellungsbedingungen für die Alkyl- und Arylzinn-trifluormethansulfonate

Ausgangsverbindungen $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ g (mMol)	$\text{R}_n\text{SnCl}_{4-n}$ g (mMol)	Lösungs- mittel	Temp. Zeit (Stdn.)	Schmp.	Reakt.-Prod. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Bef. Sn Gef.	$\text{CF}_3\text{SO}_3$ C	H	
17.6 (68.5)	$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ 13.7 (68.8)	Benzol	25° 2	74--75°	$(\text{CH}_3)_3\text{SnOSO}_2\text{CF}_3$ (98.1)	$\text{SnC}_4\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_3\text{S}$ (312.9)	37.94 37.8	47.65 48.1	15.35 15.7	2.90 3.1
28.5 (112)	$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ 12.2 (55.6)	Benzol, Aceton, THF	25° 1		Durch Zers.-Prodd. der Lösungsmittel verun- reinigtes $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$			49.89 51.7		
20.1 (78.2)	$\text{CH}_3\text{SnCl}_3$ 6.3 (26.3)	Benzol	25° 2		Nach Trocknen i. Vak. annähernd $[(\text{CH}_3)_2\text{SnOSO}_2\text{CF}_3\text{O}]_n$			29.87 29.9	45.72 45.5	3.03 3.1
13.5 (52.5)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ 20.4 (52.9)	Aceton	25° 2	290° (Zers.)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOSO}_2\text{CF}_3$ (65.3)	$\text{SnC}_{19}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{O}_3\text{S}$ (499.1)	23.78 23.7	52.21 49.1	29.44 28.5	1.77 2.0
11.2 (43.6)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ 7.4 (22.2)	THF	25° 2	304° (Zers.)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ (96)	$\text{SnC}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$ (571.1)	20.79 22.0	69.55 68.7	16.81 14.8	0.78 1.1
25.7 (100.0)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$ 10.1 (33.5)	Benzol	25° 3		Rasche Zersetzung unter Beteiligung des Lösungsmittels Zusammensetzung etwa $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ (643.1)					

b) *Tetraphenylsilan*: 9.0 g (26.7 mMol)  $(C_6H_5)_4Si$  wurden mit 19.0 g (126.6 mMol) **1** zunächst 2 Stdn. bei 0°, dann 24 Stdn. bei 50° gerührt. Die dunkel gefärbte Reaktionsmischung lieferte bei der Destillation zunächst 6.0 g (76.8 mMol, ca. 100%) *Benzol*, dann das überschüss. **1** und bei 82°/0.5 Torr 3.1 g (5.6 mMol, 22%) farbloses *Phenylsilicium-tris(trifluormethansulfonat)*,  $C_6H_5Si(OSO_2CF_3)_3$ , nach Analyse und IR-Spektrum identisch mit dem unter 6b) dargestellten Produkt (Tab. 1). Der Destillationsrückstand wurde mit Petroläther (40–60°) extrahiert und der Auszug nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. destilliert. Unter  $(CF_3SO_2)_2O$ -Abspaltung wurden so bei 130°/0.1 Torr 2.8 g (3.4 mMol) einer hochviskosen, farblosen Flüssigkeit erhalten, die offensichtlich das *symm. Tetrakis(trifluormethansulfonyloxy)-diphenyl-disiloxan*,  $C_6H_5(CF_3SO_2O)_2Si-O-Si(OSO_2CF_3)_2C_6H_5$ , darstellte.

$Si_2C_{16}H_{10}F_{12}O_{13}S_4$  (822.8) Ber. Si 6.83 C 23.36 H 1.23  $4CF_3SO_3$  72.48  
Gef. Si 7.0 C 22.5 H 1.5  $CF_3SO_3$  71.7

c) *Tetramethylzinn*: 50.0 g (333.1 mMol) **1** wurden mit flüssiger Luft bis zur beginnenden Kristallisation abgekühlt und dann unter fortgesetzter Kühlung 4.8 g (26.9 mMol)  $(CH_3)_4Sn$  zugetropt. Dabei trat in exothermer Reaktion starke *Methan*-Entwicklung auf. Nach etwa Istdg. Erwärmen auf Raumtemp. fielen farblose Kristalle aus, die nach Trocknen i. Vak. als *Dimethylzinn-bis(trifluormethansulfonat)*,  $(CH_3)_2Sn(OSO_2CF_3)_2$ , identifiziert wurden. Ausb. 9.6 g (21.5 mMol, 82%), Zers.-P. 327°.

$SnC_4H_6F_6O_6S_2$  (446.9) Ber. Sn 26.56 C 10.75 H 1.35  $2CF_3SO_3$  66.71

Gef. Sn 26.5 C 11.4 H 1.6  $CF_3SO_3$  66.5

Nach Umkrist. aus **1**

Gef. C 10.8 H 1.4  $CF_3SO_3$  67.0

Die Verbindung war in siedendem **1** ohne Zers. löslich und ließ sich aus **1** umkristallisieren.

Bei der Umsetzung von 17.9 g (100 mMol) auf  $-183^\circ$  gekühltem  $(CH_3)_4Sn$  mit 1.5 g (10 mMol) zugetropfem **1**, die anschließend 12 Stdn. auf 0° gehalten wurden, entstand nach Entfernen von überschüss.  $(CH_3)_4Sn$  in fast quantitat. Ausb. *Trimethylzinn-trifluormethansulfonat*,  $(CH_3)_3SnOSO_2CF_3$ , Schmp. 74–75°, identisch mit dem unter 7) (Tab. 2) beschriebenen Produkt.

Analog lieferten 40.0 g (200 mMol) **2** nach Zusammenkondensieren mit 3.56 g (20 mMol)  $(CH_3)_4Sn$  bei  $-183^\circ$  unter  $CH_4$ -Entwicklung ab  $-120^\circ$  und anschließender schrittweiser Temp.-Steigerung bis  $180^\circ$  das in überschüss. **2** schwerlösliche *Dimethylzinn-bis(pentafluoräthansulfonat)*,  $(CH_3)_2Sn(OSO_2C_2F_5)_2$ , Zers.-P. 349–350°. Ausb. quantitativ.

$SnC_6H_6F_{10}O_6S_2$  (546.9) Ber. Sn 21.71 C 13.17 H 1.11  $2C_2F_5SO_3$  72.81

Gef. Sn 21.8 C 13.0 H 1.5  $C_2F_5SO_3$  73.0

4.0 g (20 mMol) **2** und 35.4 g (200 mMol)  $(CH_3)_4Sn$  lieferten bei Reaktionstemp. unter 0° in quantitativer Ausb. *Trimethylzinn-pentafluoräthansulfonat*,  $(CH_3)_3SnOSO_2C_2F_5$ , Schmp. 116–117°.

$SnC_5H_9F_5O_3S$  (362.9) Ber. Sn 32.72 C 16.54 H 2.48  $1C_2F_5SO_3$  54.87

Gef. Sn 32.9 C 16.8 H 2.8  $C_2F_5SO_3$  54.5

d) *Tetraphenylzinn*: 15.0 g (35.1 mMol)  $(C_6H_5)_4Sn$  lieferten bei der Reaktion mit 45.0 g (300 mMol) **1** 9.4 g (120.3 mMol, 87%) *Benzol*, das bei 100 Torr laufend abdestilliert wurde. Trotzdem traten in erheblichem Maß nichtflüchtige Zersetzungsprodukte auf. Das Reaktionsprodukt war grauschwarz gefärbt, unlöslich selbst in **1** und nicht sublimierbar. Es zersetzte sich weiter ab etwa  $120^\circ$ . Nach Waschen mit **1** und Trocknen zeigte das Produkt annähernd die Zusammensetzung  $Sn(OSO_2CF_3)_4$ . Es löste sich bis auf geringe schwarze Reste in Wasser unter stark saurer Reaktion. Beim Neutralisieren fiel reines  $SnO_2$ -aq. aus. Prinzipiell hatte sich also  $Sn(OSO_2CF_3)_4$  gebildet, das auf keine Weise gereinigt werden konnte.

e) *Tetraäthylblei*: Aus 30 g (200 mMol) **1** und 6.4 g (20 mMol) bei  $-78^\circ$  zugetropftem  $(C_2H_5)_4Pb$  entstand bei 12stdg. Rühren bei auf  $20^\circ$  steigender Temp. unter Entwicklung von *Äthan* in genau quantitat. Ausb. farbloses *Diäthylblei-bis(trifluormethansulfonat)*,  $(C_2H_5)_2Pb(OSO_2CF_3)_2$ , Zers.-P.  $90^\circ$ ; in der Kälte löslich in **1**.

$PbC_6H_{10}F_6O_6S_2$  (563.5) Ber. Pb 36.77 C 12.79 H 1.79 Gef. Pb 37.0 C 12.1 H 1.8

Bei der Zers. von  $(C_2H_5)_2Pb(OSO_2CF_3)_2$  bei  $90^\circ$  in **1** entwich ein Gemisch von *Äthan* und *Äthylen*. Aus der Lösung fiel in quantitat. Ausb. farbloses *Blei-bis(trifluormethansulfonat)*,  $Pb(OSO_2CF_3)_2$ , aus, Zers.-P.  $436^\circ$ .

$PbC_2F_6O_6S_2$  (505.4) Ber. Pb 41.00 C 4.75 Gef. Pb 40.6 C 4.8

[392/69]

---