

Darstellung und Charakterisierung von Hexakis(trifluormethyl)digermachalkogenanen

Alois Haas* und H.-Jürgen Kutsch

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum, Postfach 102148, D-4630 Bochum

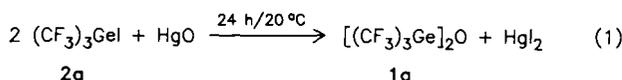
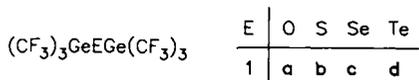
Eingegangen am 6. November 1987

Preparation and Characterisation of Hexakis(trifluoromethyl)-digermachalkogenanes

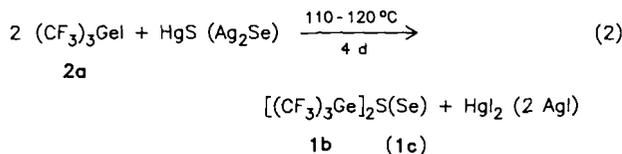
Reactions of $(\text{CF}_3)_3\text{GeI}$ (**2a**) with HgS or Ag_2Se and of $(\text{CF}_3)_3\text{GeCl}$ (**2b**) with $(t\text{-BuMe}_2\text{Si})_2\text{Te}$ (**3**) lead to new compounds of the type $[(\text{CF}_3)_3\text{Ge}]_2\text{E}$ ($\text{E} = \text{S, Se, Te}$) (**1b–d**). ^{19}F -, ^{13}C -, and ^{77}Se -NMR as well as IR- and MS data of the compounds are presented and discussed.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über (Trifluormethyl)germachalkogenane der allgemeinen Formeln $[(\text{CF}_3)_3\text{Ge}]_2\text{E}$, $[(\text{CF}_3)_2\text{GeE}]_n$ und $(\text{CF}_3\text{Ge})_4\text{E}_6$ ($\text{E} = \text{Chalkogen}$) wurden bereits die adamantanoiden Verbindungen $(\text{CF}_3\text{Ge})_4\text{E}_6$ ($\text{E} = \text{S, Se}$) beschrieben¹⁾. Die vorliegende Arbeit behandelt die Darstellung der Hexakis(trifluormethyl)germachalkogenane (**1a–d**) und deren Eigenschaften. Über die cyclischen Bis(trifluormethyl)germachalkogenane wird an anderer Stelle berichtet.

Von den untersuchten Verbindungen **1a–d** war bislang lediglich **1a** bekannt, welches durch Umsetzung von Tris(trifluormethyl)germaniumiodid (**2a**) mit Quecksilberoxid gemäß (1) entsteht²⁾.

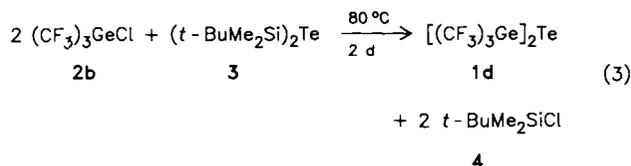


Unter gleichen Bedingungen erfolgt mit HgS bzw. HgSe sowie Ag_2S bzw. Ag_2Se keine Reaktion. Führt man hingegen die Umsetzung mit Quecksilbersulfid bzw. Silberselenid bei $110\text{--}120^\circ\text{C}$ durch, so entstehen in relativ guten Ausbeuten **1b** und **1c** nach (2).

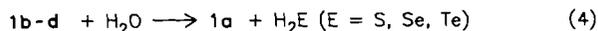


Hierbei ist eine genaue Einhaltung des Temperaturbereichs erforderlich. Höhere Temperaturen führen zur Bildung einer Vielzahl von Nebenprodukten, wie z. B. $(\text{CF}_3)_3\text{GeF}$, während unterhalb des gewählten Bereichs kein vollständiger Umsatz erreicht wird.

Zur Synthese von **1d** wurde Tris(trifluormethyl)germylchlorid (**2b**) mit 1,3-Di-*tert*-butyl-1,1,3,3-tetramethyldisilatelluran³⁾ (**3**)^{*)} gemäß (3) umgesetzt.



Die Verbindungen **1a–d** sind farblose Flüssigkeiten, von denen sich **1d** bei Raumtemperatur allmählich unter Tellurabscheidung zersetzt. Die Hydrolyse von **1b–d** führt erwartungsgemäß zu **1a** und Chalkogenwasserstoff nach (4).



Spektroskopische Untersuchungen

Sofern nicht bereits beschrieben, wurden **1a–d** mittels IR-, ^{19}F -, ^{13}C -NMR- sowie Massenspektren charakterisiert. Für **1c** wurde außerdem das ^{77}Se -NMR-Spektrum vermessen. Die IR-Spektren von **1a–d** lassen sich in drei charakteristische Bereiche einteilen. So erweisen sich die sehr intensitätsstarken Absorptionsbanden der CF_3 -Valenzschwingungen zwischen 1200 und 1100 cm^{-1} sowie die der CF_3 -Deformationsschwingung bei ca. 735 cm^{-1} als relativ unabhängig von E und sind somit nahezu lagekonstant.

Die Banden der für die Verbindungen charakteristischen symmetrischen und antisymmetrischen Ge–E–Ge -Valenzschwingungen sind aufgrund des induktiven Effektes, den die stark elektro-negativen CF_3 -Gruppen verursachen, im Vergleich zu denen von $(\text{R}_3\text{Ge})_2\text{E}$ ($\text{R} = \text{H, Me}$), zu höheren Wellenzahlen verschoben (s. Tab. 1). Die Zuordnung für $\nu_s(\text{Ge–Te–Ge})$ von **1d** ist unsicher, da eine Überlagerung mit der antisymmetrischen GeC_3 -Valenzschwingung im Bereich zwischen 339 und 348 cm^{-1} zu beobachten ist.

In den ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigt **1a** eine gewisse Sonderstellung. So weichen δ - und J -Werte zwar geringfügig, jedoch

Tab. 1. Charakteristische Schwingungsfrequenzen ν_s und ν_{as} (Ge_2E) [cm^{-1}] für $(\text{R}_3\text{Ge})_2\text{E}$ ($\text{R} = \text{H}^{4,5)}$, Me^{6-9} , CF_3)

		R = H	R = CH ₃	R = CF ₃
E = O	ν_s	n. b.	467	460
	ν_{as}	878	794	946
S	ν_s	382	361	411
	ν_{as}	412	402	454
Se	ν_s	264	270	333
	ν_{as}	270	278	360
Te	ν_s	285	236	(348)
	ν_{as}	228	222	320

n. b. = nicht beschrieben.

*) Von den Disilatelluranen $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{Te}$ ($\text{R} = \text{H, Me}$) und **3** wird letzteres als das beständigste beschrieben.

Tab. 2. ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Daten von **1a–d**

	$\delta(^{19}\text{F})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$^1J(\text{C}-\text{F})$
E = O	-54.7 ²⁾	125.8	331.2 ²⁾
S	-51.1	126.3	334.5
Se	-50.6	125.8	335.4
Te	-50.9	125.0	336.3

signifikant vom sonst einheitlichen Trend ab (s. Tab. 2). Die Kopplungskonstante $^3J_{\text{CF}}$ liegt für **1b–d** im Rahmen der Meßgenauigkeit bei ca. 5 Hz, während für **1a** infolge Linienverbreiterung keine genaue Zuordnung getroffen werden kann.

Die Massenspektren von **1a–d** zeichnen sich im allgemeinen durch das Fehlen des M^+ -Peaks aus (unter günstigen Meßbedingungen wird gelegentlich ein M^+ -Peak sehr geringer Intensität beobachtet).

Des weiteren wird, wie schon bei den Thia- und Selenagermadamantanen beschrieben¹⁾, die CF_2 -Abbaufolge, wenngleich wesentlich intensitätsschwächer, beobachtet. Aufgrund der geringeren Stabilität, insbesondere von **1d**, finden sich die intensitätsstarken Peaks im Bereich kleiner Massen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren wurden als Film zwischen CsI-Scheiben vermessen. Geräte: Bruker JFS 85 FT (4000–400 cm^{-1}), Perkin-Elmer 325 (400–200 cm^{-1}). – NMR-Spektren: Bruker WM 250 PFT. Als Locksubstanz diente CDCl_3 . Standards: ^{19}F : C_6F_6 ($\delta = -163.0$); ^{13}C : CDCl_3 ($\delta = 77.0$), jeweils intern; ^{77}Se : Me_2Se ($\delta = 0$), extern. – Massenspektren: Varian MAT CH 7. Ionisierungsenergie 70 eV, Emission 100 μA . Es werden jeweils die Peaks höchster Intensität eines Isotopengatters aufgeführt.

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden in einer Standard-Vakuum-Apparatur mit Young-Hähnen bzw. in einem mit Argon begasten Glove-Bag gehandhabt. Glasgeräte wurden vor Gebrauch im Vakuum ausgeheizt.

HgS , Ag_2Se , **2a**, **2b**²⁾ und **3**³⁾ wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt. NMR-Daten für **3**: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 2.0$ [$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$, 4 C], 19.5 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$, 2 C], 27.3 [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$, 6 C]. – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 13.1$ (s), $^1J(^{29}\text{Si}-^{125}\text{Te}) = 298$ Hz.

1a wurde durch Umsetzung von 2.0 g (4.9 mmol) **2a** mit 7.0 g (32.3 mmol) gelbem HgO bei 20°C dargestellt²⁾ und durch das ^{19}F -NMR-Spektrum charakterisiert. Der ermittelte Wert stimmte mit der Literaturangabe²⁾ überein. Das ^{13}C -NMR-Spektrum wurde zusätzlich vermessen (siehe Tab. 2).

Hexakis(trifluormethyl)digermathian (1b) und *Hexakis(trifluormethyl)digermaselenan (1c)*: In eine 25-ml-Glasampulle werden 2.0 g (4.9 mmol) **2a** zu einem 2–4fachen Überschuß (ca. 5–10 mmol) des i. Vak. gut getrockneten Quecksilbersulfids bzw. Silberselenids kondensiert. Die Ampulle wird abgeschmolzen und 4 d bei 110–120°C getempert. Die Trennung des Rohproduktes erfolgt

mittels fraktionierender Kondensation im dynamischen Vakuum (ca. 10^{-3} Torr) durch drei auf –196, –60 und –30°C gekühlte Fallen, wobei die Produkte **1b** bzw. **1c** in der auf –30°C gekühlten Falle aufgefangen werden. Auf diese Weise werden folgende Ausbeuten erzielt: **1b**, 1.05 g (72%, bez. auf **2a**), Sdp. 131°C. **1c**, 1.33 g (85%, bez. auf **2a**), Sdp. 143°C.

1b: $^{19}\text{F}/^{13}\text{C}$ -NMR-Daten: s. Tab. 2. – IR: 2279 cm^{-1} (w), 2251 (w), 1260 (w), 1197 (vs), 1176 (vs), 1121 (s), 735 (m), 526 (m), 454 (s), 411 (m), 345 (m). – MS: m/z (%) = 573 (1, $\text{M}^+ - \text{F}$), 523 [10, $(\text{CF}_3)_3\text{Ge}_2\text{S}^+$], 69 (100, CF_3^+).

$\text{C}_6\text{F}_{18}\text{Ge}_2\text{S}$ (591.3) Ber. C 12.19 S 5.42 Gef. C 11.8 S 5.5

1c: $^{19}\text{F}/^{13}\text{C}$ -NMR: s. Tab. 2. – ^{77}Se -NMR: $\delta = -414.6$ (s). – IR: 2275 cm^{-1} (w), 2247 (w), 1259 (w), 1195 (s), 1123 (s), 735 (m), 528 (w), 360 (m–s), 342 (s), 333 (s). – MS: m/z (%) = 638 (1, M^+), 619 (<1, $\text{M}^+ - \text{F}$), 569 [6, $(\text{CF}_3)_3\text{Ge}_2\text{Se}^+$], 69 (100, CF_3^+).

$\text{C}_6\text{F}_{18}\text{Ge}_2\text{Se}$ (638.2) Ber. C 11.29 Gef. C 11.2

Hexakis(trifluormethyl)digermatelluran (1d): 0.94 g (2.6 mmol) **3** werden unter Argon in ein 25-ml-Carius-Rohr mit Young-Hahn gefüllt. Das Rohr wird evakuiert und 1.84 g (5.8 mmol) **2b** einkondensiert. Das mit Aluminiumfolie vor Lichteinfall geschützte Reaktionsgefäß wird 2 d auf 80°C im Ölbad erhitzt. Danach werden die flüchtigen Bestandteile in eine kurze gerade Fingerfalle mit Schliffhahn kondensiert. Der untere Teil der Falle wird nun mit einem warmen Wasserbad (ca. 50°C) bis kurz über den Hahn erhitzt. Hierbei sublimiert das leichtflüchtige *tert*-Butylchlordimethylsilan (**4**) an die kalten Wandungen oberhalb des Hahnes. Der Hahn wird geschlossen und **4** umkondensiert. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis kein **4** mehr heraussublimiert (ca. 3–4mal). In der Fingerfalle bleibt reines **1d** zurück. Das Produkt kann unzersetzt bei –80°C aufbewahrt werden. Ausb. 0.93 g (52%, bez. auf **3**). – $^{19}\text{F}/^{13}\text{C}$ -NMR: s. Tab. 2. – IR: 2237 cm^{-1} (w), 1256 (w), 1167 (vs), 1136 (vs), 733 (m), 527 (w), 348 (m), 339 (m), 320 (m). – MS: m/z (%) = 619 [8, $(\text{CF}_3)_3\text{Ge}_2\text{Te}^+$], 519 [10, $(\text{CF}_3)_3\text{F}_2\text{Ge}_2\text{Te}^+$], 93 (100, GeF^+).

$\text{C}_6\text{F}_{18}\text{Ge}_2\text{Te}$ (686.8) Ber. C 10.49 Gef. C 10.2

CAS-Registry-Nummern

1a: 66348-22-9 / **1b**: 112438-41-2 / **1c**: 112438-42-3 / **1d**: 112438-43-4 / **2a**: 66348-18-3 / **2b**: 66348-17-2 / **3**: 80594-86-1 / **4**: 18162-48-6 / HgS : 1344-48-5 / Ag_2Se : 1302-09-6

¹⁾ A. Haas, H.-J. Kutsch, C. Krüger, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1045.

²⁾ R. J. Lagow, R. Eujen, L. L. Gerchman, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1722.

³⁾ M. R. Detty, M. D. Seidler, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1354.

⁴⁾ T. D. Goldfarb, S. Sujushi, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 1679.

⁵⁾ S. Craddock, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 1628.

⁶⁾ A. Marchand, M.-T. Ford, M. Lebedeff, J. Valade, *J. Organomet. Chem.* **26** (1971) 69.

⁷⁾ H. Schumann, O. Stelzer, R. Weis, R. Mohtachemi, R. Fischer, *Chem. Ber.* **106** (1973) 48.

⁸⁾ H. Schumann, R. Mohtachemi, H.-J. Kroth, U. Frank, *Chem. Ber.* **106** (1973) 1555.

⁹⁾ H. Schumann, R. Mohtachemi, H.-J. Kroth, U. Frank, *Chem. Ber.* **106** (1973) 2049.