

Über Reaktionen des 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenols mit Verbindungen von Hauptgruppen- und Nebengruppen-Elementen (Li, Na, Mg, Ca, Ba, Ge, Sn und Ti, W, Mn, Cd)

Herbert W. Roesky*, Mario Scholz und Mathias Noltemeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 30. April 1990

Key Words: Phenoxides, 2,4,6-tris(trifluoromethyl)- / Metal complexes

Reactions of 2,4,6-Tris(trifluoromethyl)phenols with Compounds of Main Group (Li, Na, Mg, Ca, Ba, Ge, Sn) and Transition (Ti, W, Mn, Cd) Elements

The 2,4,6-tris(trifluoromethyl)phenoxides of composition $R_fONa \cdot 1.5$ THF (**2**), $[R_f = 2,4,6-(CF_3)_3C_6H_2]$, $R_fOLi \cdot 0.75$ Et₂O (**3**), $(R_fO)_2Mg \cdot 3$ THF (**4**), $(R_fO)_2Ca \cdot 3$ THF (**5**), $(R_fO)_2Ba \cdot THF$ (**6**), $(R_fO)_2$ (**7**), $(R_fO)_2Me_2NW \equiv WNMe_2(OR_f)_2$ (**8**), $(R_fO)_2Ge \cdot THF$

(**9**), $(R_fO)_2Sn \cdot THF$ (**10**), $(\eta^5-C_5Me_5)TiCl_2OR_f$ (**11**), $(R_fO)_2Mn \cdot 3$ THF (**12**), and $(R_fO)_2Cd \cdot 2$ THF (**13**) are prepared. The single-crystal X-ray structures of **4**, **8**, and **12** are described.

Das Interesse der elektronischen und keramischen Industrie an Alkoxid- und Aryloxid-Metallkomplexen hat in den letzten Jahren stetig zugenommen, weil diese Verbindungen als Ausgangssubstanzen für Metalloxide besonders geeignet sind¹. Die Edukte lassen sich jedoch nur durch Destillation oder Sublimation reinigen, wenn die Liganden nicht zu klein sind. Andernfalls entstehen durch die guten verbrückenden Eigenschaften der RO-Liganden Oligomere²⁻⁴. Zur Darstellung der Metalloxide aus diesen Vorläuferverbindungen werden heute die CVD-Methode und die Sol-Gel-Technik angewendet.

Bei der CVD-Technik wird das Metallalkoxid in einem Reaktor verdampft und auf einem Trägermaterial unter Zersetzung zum Metalloxid abgeschieden⁵.

Die Sol-Gel-Technik dient zur Herstellung von Gläsern und Keramiken^{6,7}. Am Beispiel von Tl(I)- und In(I)-Verbindungen^{8,9} haben wir kürzlich gezeigt, daß mit 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenoxid als Liganden niedermolekulare Verbindungen entstehen.

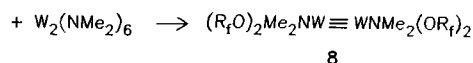
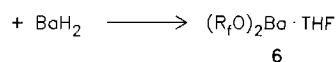
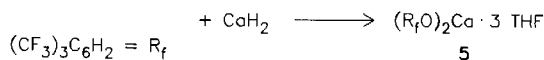
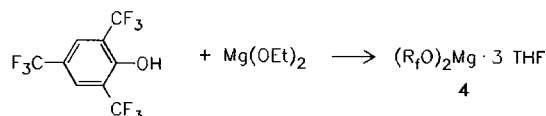
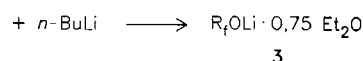
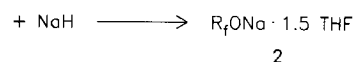
In diesem Beitrag berichten wir über Reaktionen von Lithium-, Natrium-, Magnesium-, Calcium-, Barium-, Germanium-, Zinn-, Xenon-, Titan-, Wolfram-, Mangan- und Cadmium-Verbindungen mit dem 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenoxid-Liganden.

Ergebnisse und Diskussion

Über die Darstellung von 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenol (**1**) aus Bis(trimethylsilyl)peroxid und [2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl]lithium und anschließende Spaltung mit wasserfreiem Chlorwasserstoff haben wir berichtet⁹. **1** reagiert mit NaH zu Natrium-2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxid (**2**) und mit *n*-BuLi zu Lithium-2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxid (**3**) in guter Ausbeute. Beide Alkalimetall-Derivate enthalten noch Lösungsmittelmoleküle (**2** · 1.5 THF; **3** · 0.75

Et₂O), die durch ¹H-NMR-Spektren und Elementaranalysen nachgewiesen wurden.

Bei der Umsetzung von Mg(OEt)₂ mit **1** erhält man Magnesium-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxid] (**4**) als farblosen, hydrolyseempfindlichen Feststoff. **4** enthält 3 Moleküle THF. Die Reaktion von **1** mit CaH₂ und BaH₂ führt zu Calcium-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxid] (**5**) und Barium-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxid] (**6**). **5** enthält wie **4** drei Moleküle THF, während in **6** nur ein THF-Molekül pro Formel-Einheit gebunden ist. Ein Grund hierfür könnten unterschiedliche Strukturen sein. Die Magnesium- und Calcium-Derivate bestehen aus diskreten monomeren Einheiten, während man für die Barium-Verbindung eine

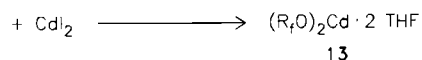
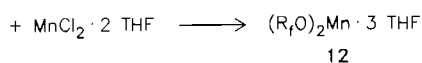
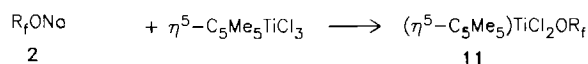
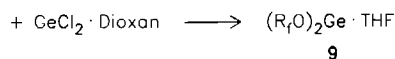


dimere oder oligomere Struktur vorschlagen könnte. Durch Brückenbildung könnte das Sauerstoff-Atom des Liganden eine weitere Koordinationsstelle am Metall-Atom absättigen.

Die Reaktion von Xenondifluorid mit **1** erfolgt im Stahlzylinder bei Raumtemperatur. Dabei entsteht das Peroxid **7** und nicht die erwartete $(R_fO)_2Xe$ -Verbindung. Die Bildung von **7** läßt sich durch Oxidation des Phenols durch XeF_2 erklären. **7** schmilzt unzerstört bei $94^\circ C$ und wird im EI-Massenspektrum ($m/z = 594$) beobachtet.

Reizvoll war die Umsetzung von $W_2(NMe_2)_6$ mit **1**. Wir wollten feststellen, ob die $W \equiv W$ -Dreifachbindung erhalten bleibt und wieviele der Dimethylamino-Gruppen ausgetauscht werden. Übergangsmetallverbindungen mit Mehrfachbindungen sind für die Darstellung der sogenannten „Schrock-Carbene“ von großer Bedeutung. Diese Alkine werden in Metathesereaktionen erfolgreich eingesetzt^{10,11}. Für eine gute Metatheseaktivität ist es notwendig, ein hinreichend elektrophiles Metallzentrum zu erzeugen. $(R_fO)_2Me_2NW \equiv WNMe_2(OR)_2$ (**8**) konnte in 44proz. Ausbeute isoliert werden. Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhielten wir aus *n*-Hexan.

Für die nachfolgenden Reaktionen wird das Natriumsalz **2** eingesetzt, um die Reaktivität zu erhöhen. Mit R_fOH beobachtet man nur geringe oder gar keine Umsetzungen. $GeCl_2 \cdot$ Dioxan und $SnCl_2$ reagieren mit **2** zu den hydrolyse- und luftempfindlichen Feststoffen Germanium-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxy] (**9**) und dem entsprechenden Zinn-Derivat **10**. Beide Verbindungen enthalten ein Molekül koordiniertes THF.



Bei der Umsetzung von $\eta^5-C_5Me_5TiCl_3$ mit **2** erhält man in 50proz. Ausbeute Dichloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxy]titan(IV) (**11**). Bei $m/z = 550$ erscheint im Massenspektrum der Molekülpeak mit der korrekten Isotopenverteilung.

Bei der Reaktion von **2** mit $MnCl_2$ und CdI_2 in THF werden die Phenoxy-Komplexe **12** und **13** erhalten. Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxy]mangan(II) (**12**) kristallisiert mit drei Molekülen THF. Einkristalle erhält man aus einer Lösung von **12** in *n*-Hexan. **13** ist ein farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, der mit 1.5 THF pro Formel-Einheit anfällt.

Die NMR-Spektren der Verbindungen **2–13** sind einander sehr ähnlich. Die 1H -NMR-Spektren zeigen jeweils Singulett-Signale für die aromatischen Protonen. Daneben beobachtet man für koordinierte Lösungsmittelmoleküle die entsprechenden Multipletts. In den $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektren findet man zwei Singuletts für die *o*- und *p*- CF_3 -Gruppen im Intensitätsverhältnis 2:1. Ein merklicher Trend der chemischen Verschiebungen in Abhängigkeit vom Zentralatom wird nicht beobachtet.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von **4**, **8** und **12**

Verbindung **4** kristallisiert als Monomer, in dem das Magnesium-Atom fünffach koordiniert vorliegt. Die Struktur läßt sich als verzerrte tetragonale Pyramide beschreiben (Abb. 1). Neben den zwei R_fO -Resten sind drei Moleküle THF am Zentralatom gebunden. Der $Mg-O(R_f)$ -Bindungsabstand beträgt im Mittel 191.9 pm (Tab. 1). Dieser kann mit dem in $[(tBuOMgBr \cdot OEt_2)_2]$ (192 pm) verglichen werden, jedoch ist darin das Sauerstoff-Atom dreifach koordiniert und wirkt verbrückend zwischen zwei Magnesium-Atomen¹².

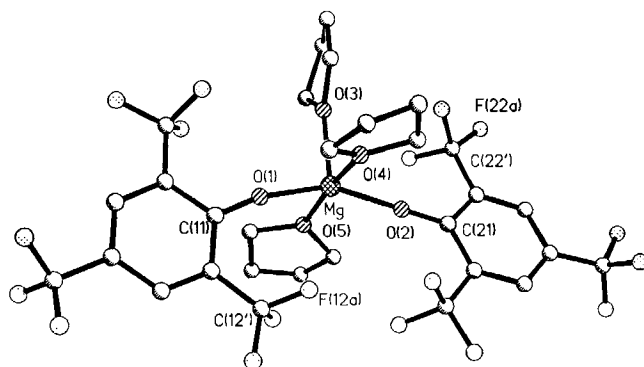


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall mit drei Molekülen THF

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **4**

Mg-O(1)	191.7 (4)	Mg-O(2)	192.3 (4)
Mg-O(3)	206.0 (5)	Mg-O(4)	211.0 (4)
Mg-O(5)	210.5 (5)		
O(1)-Mg-O(3)	101.6(2)	O(1)-Mg-O(2)	152.1(2)
O(1)-Mg-O(4)	88.6(2)	O(2)-Mg-O(3)	106.3(2)
O(3)-Mg-O(4)	91.9(2)	O(2)-Mg-O(4)	89.2(2)
O(2)-Mg-O(5)	89.6(2)	O(1)-Mg-O(5)	88.5(2)
O(4)-Mg-O(5)	171.6(2)	O(3)-Mg-O(5)	96.4(2)
Mg-O(2)-C(21)	179.0(4)	Mg-O(1)-C(11)	166.8(4)
Mg-O(3)-C(34)	126.2(4)	Mg-O(3)-C(31)	126.9(3)
Mg-O(4)-C(44)	127.2(4)	Mg-O(4)-C(41)	125.4(3)
Mg-O(5)-C(54)	125.4(3)	Mg-O(5)-C(51)	124.9(3)

Aus den Kovalenzradien von Mg (136 pm) und O (66 pm) ergäbe sich ein $Mg-O$ -Bindungsabstand von 202 pm^{13} . Der $Mg-O(\text{THF})$ -Bindungsabstand beträgt im Mittel 209.3 pm und ist damit weitgehend koordinativer Natur. Die Winkel $Mg-O(2)-C(21)$ und $Mg-O(1)-C(11)$ (Tab. 3) sind mit $179.0(4)$ und $166.8(4)^\circ$ außergewöhnlich groß^{12,14}. Die nahezu lineare Anordnung wird wahrscheinlich durch Packungseffekte im Kristall hervorgerufen.

$(R_fO)_2Me_2NW \equiv WNMe_2(OR_f)_2$ (**8**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Wolfram-Atome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert und neben einem W-Atom von zwei R_fO -Gruppen und einer Me_2N -Gruppe umgeben (Abb. 2). Die Me_2N -Gruppen stehen in *trans*-Stellung zueinander. Der W–W-Bindungsabstand [233.4(1) pm] ist so groß wie in $W_2(OiPr)_6(Py)_2$ ¹⁵ und entspricht einer Dreifachbindung (Tab. 2). Die W–O-Bindungslängen (Mittelwert 195.1 pm) sind vergleichbar mit dieser Verbindung (193 pm)¹⁵. Der W–N-Bindungsabstand ist mit 188.1 (mittel) um 8.6 pm kürzer als in der Verbindung $(Me_2N)_3W \equiv W(NMe_2)_3$ ¹⁶. Dies ist wahrscheinlich auf den Einfluß der R_fO -Substituenten zurückzuführen, die aufgrund ihrer hohen Gruppenelektro negativität eine starke W–N-Bindung zur Folge haben.

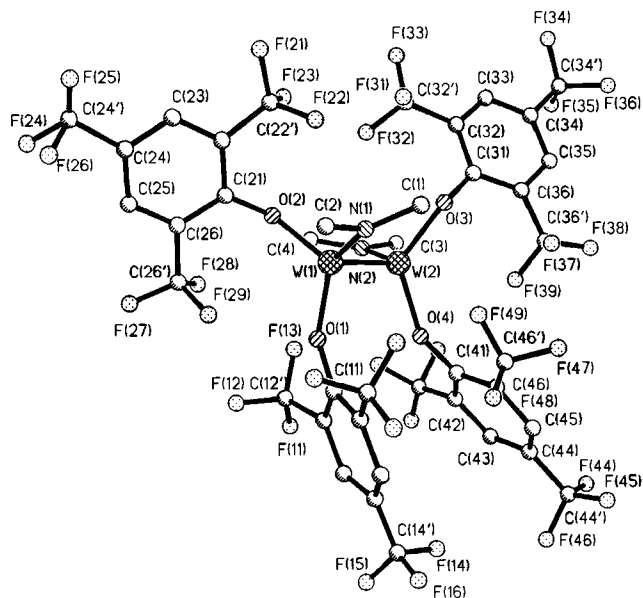


Abb. 2. Molekülstruktur von **8** im Kristall

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **8**

W(1)–W(2)	233.3 (1)	W(1)–O(1)	193.6 (6)
W(1)–O(2)	197.0 (5)	W(1)–N(1)	188.3 (6)
W(2)–O(3)	194.5 (6)	W(2)–O(4)	194.9 (5)
W(2)–N(2)	187.8 (7)		
W(2)–W(1)–O(2)	109.8 (2)	W(2)–W(1)–O(1)	105.8 (1)
W(2)–W(1)–N(1)	101.9 (2)	O(1)–W(1)–O(2)	120.9 (2)
O(2)–W(1)–N(1)	109.2 (2)	O(1)–W(1)–N(1)	107.5 (3)
W(1)–W(2)–O(4)	101.7 (2)	W(1)–W(2)–O(3)	108.2 (1)
W(1)–W(2)–N(2)	102.8 (2)	O(3)–W(2)–O(4)	124.8 (3)
O(4)–W(2)–N(2)	110.8 (2)	O(3)–W(2)–N(2)	106.4 (3)
W(1)–O(2)–C(21)	135.5 (5)	W(1)–O(1)–C(11)	147.4 (6)
W(2)–O(4)–C(41)	150.6 (7)	W(2)–O(3)–C(31)	133.2 (4)
W(1)–N(1)–C(2)	110.3 (5)	W(1)–N(1)–C(1)	138.2 (5)
W(2)–N(2)–C(4)	136.1 (6)	W(2)–N(2)–C(3)	111.3 (6)

Verbindung $(R_fO)_2Mn \cdot 3 THF$ (**12**) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$, in der das Mangan-Atom fünffach koordiniert vorliegt. Die Struktur kann als verzerrt tetragonalpyramidal angesehen werden (Abb. 3). **12** kristallisiert isomorph zur Verbindung **4**. Neben zwei R_fO -Gruppen sind wiederum drei THF Moleküle am Mangan gebunden. Der Mn–O(R_f)-Bindungsabstand beträgt im Mittel 199.5 pm (Tab. 3) und ist damit um 13.9 pm länger als der der ter-

minalen Substituenten in der Verbindung $[Mn_3(OCH_2tBu)_6]$ ¹⁷. Aus den Kovalenzradien für Mn (117 pm) und O (66 pm) ergäbe sich ein Mn–O-Bindungsabstand von 183 pm¹³. Die Bindungswinkel Mn–O(1)–C(11) und Mn–O(2)–C(21) sind mit 178.6(5) und 162.0(5)° sehr groß (Tab. 7). Der entsprechende Winkel in $[Mn_3(OCH_2tBu)_6]$ ¹⁷ beträgt 151.2°.

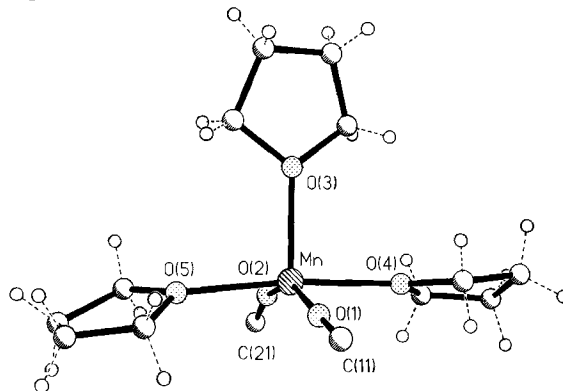


Abb. 3. Vereinfachte Darstellung von Verbindung **12**

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **12**

Mn–O(1)	199.3 (5)	Mn–O(2)	199.7 (5)
Mn–O(3)	216.7 (5)	Mn–O(4)	222.2 (5)
Mn–O(5)	219.7 (5)		
O(1)–Mn–O(2)	106.3 (2)	O(1)–Mn–O(3)	155.1 (2)
O(1)–Mn–O(4)	89.9 (2)	O(2)–Mn–O(3)	98.5 (2)
O(3)–Mn–O(4)	90.2 (2)	O(2)–Mn–O(4)	88.6 (2)
O(2)–Mn–O(5)	88.9 (2)	O(1)–Mn–O(5)	89.9 (2)
O(4)–Mn–O(5)	173.7 (2)	O(3)–Mn–O(5)	95.9 (2)
Mn–O(2)–C(21)	162.0 (5)	Mn–O(1)–C(11)	178.6 (5)
Mn–O(3)–C(34)	126.6 (5)	Mn–O(3)–C(31)	125.9 (5)
Mn–O(4)–C(44)	126.3 (5)	Mn–O(4)–C(41)	124.8 (4)
Mn–O(5)–C(54)	124.1 (5)	Mn–O(5)–C(51)	125.1 (5)

Der sterische Einfluß des Substituenten auf die kinetische Stabilität der Verbindung läßt sich anhand der Kegelwinkel¹⁸ überprüfen. Dazu wurden die Winkel zwischen dem Zentralatom und den beiden nächstgelegenen Fluor-Atomen der OCF_3 -Gruppen des R_fO -Liganden bestimmt. Im Mittel findet man einen Kegelwinkel von 94°. Dieser ist deutlich kleiner als die für $(Me_3C)_3OM$ ¹⁹ und $(\eta^5-C_5Me_5)M$ ²⁰ (136°) berechneten. Dies zeigt, daß das Zentralatom sterisch von der R_fO -Gruppe nur mäßig abgeschirmt wird. Die Stabilität der Verbindungen muß deshalb insbesondere dem elektronischen Effekt der R_fO -Gruppe zugeschrieben werden. Der relativ schlechte *R*-Wert von **12** ist auf die mäßige Qualität der Kristalle zurückzuführen.

Diese Arbeit wurde vom *Bundesministerium für Forschung und Technologie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *VW-Stiftung* unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Versuche werden in heiß zusammengesetzten und i. Vak. abgekühlten Glasapparaturen unter Inertgas-Schutz durchgeführt. – MS: Varian Mat CH5 und Finnigan Mat 8230, Elektronenstoßio-

nisation (EI). Bei Molekülfragmenten mit charakteristischem Isotopenmuster wird nur das stärkste Signal angegeben. Die zu einer Elementzusammensetzung gehörigen charakteristischen Isotopenmuster wurden berechnet und mit den gemessenen verglichen. — NMR: Bruker WP 80 SY und Bruker AM 250, Standards für ^1H TMS und für ^{19}F CFCl_3 . — IR: Biorad FTS7 und Perkin-Elmer 180 und 325. Es werden keine schwachen Banden mitgeteilt. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. — Alle Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt oder sind kommerziell erhältlich: $(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$ ^{8,21}, $(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ (**1**)⁸, $\text{W}_2(\text{NMe}_2)_6$ ²², $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{TiCl}_3$ ²³.

Natrium-2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxid (2): Zu einer Suspension von 0.40 g (16.8 mmol) NaH in 50 ml THF wird bei -70°C eine Lösung von 5.0 g (16.8 mmol) R_fOH in 20 ml THF getropft. Beim Erwärmen auf Raumtemp. erhält man eine trübe Lösung. Es wird 12 h gerührt, von wenig Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhält 4.5 g (10.7 mmol, 64%) **2** als farblosen Feststoff vom Zers.-P. 126°C . — IR: $\tilde{\nu} = 1637\text{ cm}^{-1}$ m, 1513 m, 1282 st, 1203 m, 1105 m, 1074 st. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = 7.94$ (s, C— H_{ar}), 3.32 (m, — OCH_2), 1.23 (m, —C— CH_2). — $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , CFCl_3 ext.): $\delta = -60.6$ (s, *o*- CF_3), -64.5 (s, *p*- CF_3). — MS (EI): m/z (%) = 298 [M — Na] (58), 281 [R_f] (18), 278 [$\text{R}_f\text{O} - \text{F}$] (100), 69 [CF_3] (55).

$\text{C}_9\text{H}_2\text{F}_9\text{NaO} \cdot 1.5\text{ THF}$ (428.2) Ber. C 42.1 H 3.3
Gef. C 41.4 H 3.1

Lithium-2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxid (3): Zu einer Lösung von 2.0 g (6.7 mmol) R_fOH in 50 ml Diethylether werden bei Raumtemp. unter Rühren 4.2 ml *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan) getropft. Das Reaktionsgemisch wird weitere 2 h gerührt, anschließend werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der feste Rückstand wird aus 40 ml *n*-Pentan umkristallisiert. Man erhält 2.1 g (5.8 mmol, 86%) **3** als farblosen Feststoff vom Zers.-P. 102°C . — IR: $\tilde{\nu} = 1635\text{ cm}^{-1}$ st, 1570 m, 1489 st, 1319 st, 1273 st, 1205 st, 1126 st, 1061 m, 918 m. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = 7.88$ (s, C— H_{ar}), 3.09 (q, — CH_2O —, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{ Hz}$), 0.83 (t, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7\text{ Hz}$). — $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , CFCl_3 ext.): $\delta = -61.2$ (s, *o*- CF_3), -63.7 (s, *p*- CF_3). — MS (EI): m/z (%) = 297 [M — Li] (15), 278 [$\text{R}_f\text{O} - \text{F}$] (30).

$\text{C}_9\text{H}_2\text{F}_9\text{LiO} \cdot 0.75\text{ Et}_2\text{O}$ (377.9) Ber. C 40.0 H 2.6
Gef. C 39.4 H 2.8

Magnesium-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxid] (4): Zu 0.50 g (4.4 mmol) $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ in 80 ml THF wird bei Raumtemp. eine Lösung von 2.6 g (8.8 mmol) R_fOH in 50 ml THF getropft. Man läßt 12 h rühren, erhitzt anschließend die leicht trübe Lösung 3 h unter Rückfluß und filtriert dann über eine dünne Schicht Celite 521 (Filtrierhilfe, Janssen Chimica). Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus 100 ml Toluol umkristallisiert. Man erhält 2.5 g (3.0 mmol, 68%) **4** als farblosen Feststoff vom Schmp. 107°C . — IR: $\tilde{\nu} = 1636\text{ cm}^{-1}$ st, 1531 m, 1271 st, 1191 m, 1150 m, 1109 st. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , TMS ext.): $\delta = 7.82$ (s, C— H_{ar}), 3.65 (m, — CH_2O —), 1.78 (m, CH_2C). — $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , CFCl_3 ext.): $\delta = -60.3$ (s, *o*- CF_3), -62.2 (s, *p*- CF_3). — MS (EI): m/z (%) = 834 [M] (1), 815 [M — F] (8), 537 [M — R_fO] (100), 281 [R_f] (23).

$\text{C}_{18}\text{H}_4\text{F}_{18}\text{MgO}_2 \cdot 3\text{ THF}$ (834.3) Ber. C 43.1 H 3.4
Gef. C 39.9 H 3.3

Calcium-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxid] (5): Zu einer Suspension von 0.25 g (5.9 mmol) CaH_2 in 60 ml THF tropft man bei Raumtemp. die Lösung von 3.50 g (11.8 mmol) R_fOH in 60 ml THF. Die etwas trübe Lösung wird 12 h unter Rückfluß erhitzt und

nach Abkühlen filtriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Man erhält 3.5 g (4.1 mmol, 70%) **5** als farblosen Feststoff vom Zers.-P. 118°C . — IR: $\tilde{\nu} = 1638\text{ cm}^{-1}$ st, 1520 st, 1270 st, 1196 m, 1149 m, 1114 st, 1032 m, 667 st. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , TMS ext.): $\delta = 7.72$ (s, C— H_{ar}), 3.65 (m, — CH_2O —), 1.82 (m, — CH_2C). — $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , CFCl_3 ext.): $\delta = -59.9$ (m, *o*- CF_3), -62.3 (m, *p*- CF_3). — MS (EI): m/z (%) = 298 [R_fOH] (3), 278 [$\text{R}_f\text{O} - \text{F}$] (6).

$\text{C}_{18}\text{H}_4\text{CaF}_{18}\text{O}_2 \cdot 3\text{ THF}$ (850.1) Ber. C 42.3 H 3.3
Gef. C 42.4 H 3.7

Barium-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxid] (6): Zu 0.70 g (5.0 mmol) BaH_2 in 30 ml THF wird bei Raumtemp. eine Lösung von 3.0 g (10.0 mmol) R_fOH in 30 ml THF getropft. Die Reaktionsmischung wird 12 h unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen über eine dünne Schicht Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Man erhält 3.2 g (3.6 mmol, 73%) **6** als farblosen Feststoff vom Zers.-P. 205°C . — IR: $\tilde{\nu} = 1635\text{ cm}^{-1}$ st, 1580 m, 1490 st, 1330 st, 1275 st, 1210 st, 1130 st, 1050 st, 920 m. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , TMS ext.): $\delta = 7.69$ (s, C— H_{ar}), 3.65 (m, — CH_2O —), 1.75 (m, — CH_2C). — $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , CFCl_3 ext.): $\delta = -59.6$ (m, *o*- CF_3), -62.5 (m, *p*- CF_3). — MS (EI): m/z (%) = 278 [$\text{R}_f\text{O} - \text{F}$] (18).

$\text{C}_{18}\text{H}_4\text{BaF}_{18}\text{O}_2 \cdot \text{THF}$ (803.3) Ber. C 32.8 H 1.5
Gef. C 32.6 H 1.4

Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]peroxid (7): In einem 100-ml-Stahlzylinder werden 1.0 g (5.9 mmol) XeF_2 vorgelegt und 5.0 g (17.0 mmol, 43% Überschuß) R_fOH einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemp. erwärmt und 2 h gerührt. Alle leichtflüchtigen Komponenten werden i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird in 20 ml $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ aufgenommen. Die schwach gelbe Lösung wird in einen 100-ml-Kolben übergeführt und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck (266.6 Pa) entfernt. Der verbleibende Feststoff wird aus 3 ml CF_3CCl_3 umkristallisiert. Man erhält 0.40 g (0.70 mmol, 12%) **7** als farblosen Feststoff vom Schmp. 94°C . — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , TMS ext.): $\delta = 8.05$ (s). — $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , CFCl_3 ext.): $\delta = -61.5$ (s, *o*- CF_3), -61.7 (s, *p*- CF_3). — MS (EI): m/z (%) = 594 [M] (6), 593 [M — H] (30), 574 [M — HF] (7), 297 [R_fO] (100), 69 [CF_3] (62).

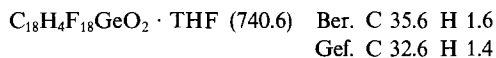
Bis(dimethylamido)tetrakis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxid]diwolfram(III) (8): Zu einer Lösung von 0.75 g (1.2 mmol) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{W} \equiv \text{W}(\text{NMe}_2)_3$ in 80 ml *n*-Hexan tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 4.30 g (14.4 mmol) R_fOH in 20 ml *n*-Hexan. Die zunächst gelbe Lösung nimmt eine tiefrote Farbe an, und es fällt ein brauner Feststoff aus. Es wird noch 12 h bei Raumtemp. gerührt, dann filtriert und das Volumen auf die Hälfte eingengt. Bei 0°C fällt ein roter Feststoff aus, der noch zweimal aus 40 ml *n*-Hexan umkristallisiert wird. Man erhält 0.87 g (5.3 mmol, 44%) **8** als tiefrote Kristalle vom Zers.-P. 92°C . — IR: $\tilde{\nu} = 1633\text{ cm}^{-1}$ st, 1316 st, 1275 st, 1205 st, 1125 st, 1073 m, 916 m, 813 m. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = 7.8$ (s, C— H_{ar}), 1.8 (s, NMe_2). — $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , CFCl_3 ext.): $\delta = -60.0$ (s, *o*- CF_3), -62.2 (s, *p*- CF_3). — MS (EI): m/z (%) = 297 [R_fO] (20), 278 [$\text{R}_f\text{O} - \text{F}$] (28), 69 [CF_3] (68), 43 [$\text{NMe}_2 - \text{H}$] (100).

$\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{F}_{36}\text{N}_2\text{O}_4\text{W}_2$ (1643.7) Ber. C 29.9 H 1.2 N 1.7 W 22.3
Gef. C 29.2 H 1.4 N 1.7 W 22.0

Germanium-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxid] (9): Zu einer Lösung von 1.0 g (4.3 mmol) $\text{GeCl}_4 \cdot \text{Dioxan}$ in 80 ml THF tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 3.6 g (8.6 mmol) $\text{NaOR}_f \cdot 1.5\text{ THF}$ in 80 ml THF. Die trübe Lösung wird 12 h bei Raumtemp. gerührt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 60 ml Toluol aufgenom-

Reaktionen des 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenols

men. Von Unlöslichem wird abfiltriert. Nach Einengen auf 10 ml wird mit 40 ml *n*-Hexan versetzt und bei 0°C zur Kristallisation gestellt. Man erhält 1.1 g (1.5 mmol, 35%) **9** als blaßgelben Feststoff vom Zers.-P. 108°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1635 cm⁻¹ m, 1300 m, 1270 m, 1200 m, 1125 st. — ¹H-NMR (CDCl₃, TMS ext.): δ = 7.95 (s, C-H_{ar}), 3.75 (m, -CH₂O), 1.85 (m, -CH₂C). — ¹⁹F{¹H}-NMR (CDCl₃, CFCl₃ ext.): δ = -60.7 (s, *o*-CF₃), -62.7 (s, *p*-CF₃). — MS (EI): *m/z* (%) = 297 [R_fO] (12), 278 [R_fO - F] (20).

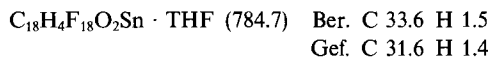


Zinn-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxid] (10): Zu einer Suspension von 0.50 g (2.6 mmol) SnCl₂ in 80 ml THF wird eine Lösung von 2.2 g (5.2 mmol) NaOR_f · 1.5 THF in 80 ml THF getropft. Die trübe Lösung wird zunächst 12 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend weitere 12 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt und der Rückstand in 40 ml Toluol aufgenommen. Es wird filtriert, das Volumen auf 10 ml eingengt und mit 40 ml *n*-Hexan versetzt. Bei -20°C erhält man 0.90 g (1.2 mmol, 46%) **10** als farblosen Feststoff vom Schmp. 74°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1635 cm⁻¹ m, 1320 m, 1300 st, 1274 m, 1201 m, 1134 st. — ¹H-NMR (CDCl₃, TMS ext.): δ = 7.85 (s, C-H_{ar}), 4.15 (m, -CH₂O), 2.10 (m, -CH₂C). — ¹⁹F{¹H}-NMR (CDCl₃, CFCl₃ ext.):

Tab. 4. Kristalldaten, Intensitätsmessungen, Verfeinerungen von **4**, **8** und **12**

Verbindung	4	8	12
Formel	C ₃₀ H ₂₀ F ₁₈ O ₅ Mg	C ₄₀ H ₂₀ F ₃₀ O ₄ W ₂ N ₂	C ₃₀ H ₂₀ F ₁₈ O ₅ Mn
Molmasse	834.8	1644.3	865.5
Kristallsystem	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P T	P 2 ₁ /c
Gitterkonstanten (pm, °)			
a =	977.1(5)	1836.8(9)	982.6(1)
b =	2480.6 (30)	1219.2(6)	2482.9(5)
c =	1437.1(9)	1387.0(7)	1452.8(1)
α =	90	100.16(1)	90
β =	93.57(4)	107.09(1)	93.46(1)
γ =	90	97.03(1)	90
Zellvolumen (nm ³)	3.476(5)	2.872(2)	3.538(8)
Formeleinheiten Z	4	2	4
Dichte ρ (Mg m ⁻³)	1.59	1.90	1.63
Absorptionskoeffizient μ _{Mo-Kα} (mm ⁻¹)	0.178	4.24	0.486
STOE Vierkreisdiffraktometer (AED2, Rev. 6.2), MoKα, T = 20° C			
Profiloptimierte 2θ, ω Abtastungen			
Kristallgröße (mm ³)	0.4*0.4*0.7	0.2*0.2*0.7	0.2*0.3*0.6
Absorptionskorrektur durch azimutale Abtastungen R _ψ	-	0.046 → 0.039	-
Minimale und maximale Transmission	-	0.38 - 0.46	-
Reflexe bis 2θ _{max} (°)	45	45	45
Gemessen	8632	7815	4741
Symmetrieunabhängig	4531	7101	4602
R _{int}	0.026	0.029	-
Mit F _o > p σ(F _o); p	3	4	3
beobachtete Reflexe m	3052	5917	3248
Verfeinerte Parameter n	543	785	543
Goodness of fit			
[Σ w(F _o - F _c) ² / (m - n)] ^{1/2}	1.62	1.47	1.97
R = Σ F _o - F _c / Σ F _o	0.067	0.035	0.080
wR _g = [Σ w(F _o - F _c) ² / Σ w F _o ²] ^{1/2}	0.074	0.042	0.094
Wichtungsschema			
w ⁻¹ = [σ ² (F _o) + g F _o ²]; g	0.0008	0.0004	0.001
Restelektronendichte(10 ⁶ e pm ⁻³)			
Maximum	0.4	1.0	0.6
Minimum	-0.3	-0.5	-0.4
Programme	SHELXS-86, Göttingen 1986; SHELX-76, Cambridge 1976		

δ = -61.9 (s, *o*-CF₃), -62.4 (s, *p*-CF₃). — MS (EI): *m/z* (%) = 297 [R_fO] (50), 278 [R_fO - F] (81).



Dichloro(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxy]titan(IV) (11): Zu einer Lösung von 1.0 g (3.5 mmol) (η⁵-C₅Me₅)TiCl₃ in 80 ml THF tropft man eine Lösung von 1.5 g (3.5 mmol) NaOR_f · 1.5 THF in 80 ml THF. Die tiefrote, trübe Lösung wird 12 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in 80 ml Toluol aufgenommen. Man filtriert und entfernt das Lösungsmittel erneut i. Vak. Der verbleibende Feststoff wird aus 120 ml *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält 1.0 g (1.8 mmol, 52%) **11** als orangefarbenen Feststoff vom Zers.-P. 131°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1302 cm⁻¹ st, 1273 m, 1208 m, 1132 st. — ¹H-NMR (C₆D₆, TMS ext.): δ = 7.5 (s, C-H_{ar}), 2.1 (s, C₅Me₅). — ¹⁹F{¹H}-NMR (C₆D₆, CFCl₃ ext.): δ = -58.8 (s, *o*-CF₃),

Tab. 5. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope thermische Parameter U (× 10⁻¹) [pm²] von **4**; U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors

	x	y	z	U(eq)
Mg	1829(2)	6465(1)	8677(1)	52(1)
O(1)	674(4)	6138(2)	7708(2)	67(1)
C(11)	-15(5)	5819(3)	7159(4)	59(2)
C(12)	-7(6)	5247(3)	7278(4)	65(2)
C(13)	-772(7)	4918(3)	6703(4)	77(2)
C(14)	-1597(6)	5119(3)	5966(4)	74(3)
C(15)	-1604(5)	5669(3)	5817(4)	68(2)
C(16)	-847(5)	6018(2)	6386(4)	58(2)
C(12')	892(8)	5009(3)	8045(5)	89(3)
F(12A)	642(5)	5185(2)	8884(3)	129(2)
F(12B)	2231(4)	5096(2)	7931(3)	115(2)
F(12C)	780(5)	4482(2)	8099(3)	129(2)
C(16')	-885(7)	6608(3)	6195(5)	76(3)
F(16A)	-1389(4)	6895(2)	6890(3)	105(2)
F(16B)	347(4)	6816(2)	6072(3)	100(2)
F(16C)	-1658(4)	6730(2)	5428(3)	113(2)
O(2)	3026(3)	6429(2)	9789(2)	66(1)
C(21)	3820(5)	6413(2)	10536(4)	57(2)
C(22)	4559(5)	6870(3)	10874(4)	64(2)
C(23)	5389(5)	6850(3)	11697(4)	76(3)
C(24)	5512(7)	6386(3)	12217(4)	81(3)
C(25)	4832(7)	5935(3)	11904(4)	84(3)
C(26)	3990(5)	5939(3)	11088(4)	66(2)
C(22')	4460(8)	7379(3)	10338(5)	85(3)
F(22A)	5270(5)	7768(2)	10703(3)	126(2)
F(22B)	3196(4)	7588(2)	10275(3)	100(2)
F(22C)	4805(4)	7326(2)	9456(3)	111(2)
C(26')	3266(8)	5444(3)	10783(5)	90(3)
F(26A)	1900(4)	5496(2)	10727(3)	121(2)
F(26B)	3565(5)	5271(2)	9941(3)	121(2)
F(26C)	3510(5)	5019(2)	11347(3)	148(2)
O(3)	1615(3)	7271(1)	8353(2)	62(1)
C(31)	2444(6)	7579(2)	7768(4)	75(2)
C(32)	2184(7)	8149(3)	7976(5)	97(3)
C(33)	824(8)	8154(3)	8327(6)	120(4)
C(34)	508(7)	7621(3)	8606(5)	97(3)
O(4)	130(3)	6485(2)	9514(2)	64(1)
C(41)	167(6)	6654(3)	10469(4)	80(3)
C(42)	-1282(7)	6729(3)	10693(5)	95(3)
C(43)	-2060(7)	6382(4)	10030(5)	123(4)
C(44)	-1216(6)	6288(3)	9279(5)	105(3)
O(5)	3516(3)	6322(1)	7869(2)	64(1)
C(51)	4856(6)	6176(3)	8234(4)	98(3)
C(52)	5667(7)	6085(4)	7443(5)	130(4)
C(53)	4786(7)	5983(4)	6676(5)	113(3)
C(54)	3440(6)	6218(3)	6874(4)	84(3)
C(14')	-2441(11)	4748(4)	5354(8)	101(4)
F(14A)	-3664(31)	4967(21)	5149(44)	123(15)
F(14B)	-1917(45)	4674(39)	4573(46)	120(32)
F(14C)	-2716(84)	4288(18)	5749(45)	146(28)
F(14D)	-3529(25)	4585(16)	5739(20)	189(12)
F(14E)	-1790(22)	4301(9)	5146(18)	143(7)
F(14F)	-2854(45)	4954(6)	4556(16)	186(13)
C(24')	6364(11)	6399(6)	13118(6)	108(5)
F(24A)	5738(18)	6352(13)	13834(12)	143(10)
F(24B)	7079(29)	6881(12)	13272(14)	152(8)
F(24C)	7338(33)	6054(17)	13162(19)	196(15)
F(24D)	5744(49)	6611(25)	13732(23)	190(20)
F(24E)	6355(49)	5815(12)	13460(19)	152(11)
F(24F)	7563(23)	6430(26)	13050(15)	124(17)

farblosen Feststoff aus. Nach Filtrieren erhält man 1.2 g (1.4 mmol, 51%) **13** vom Zers.-P. 145°C. — IR: $\tilde{\nu} = 1638 \text{ cm}^{-1}$ m, 1274 st, 1202 st, 1157 m, 1104 st, 1073 st, 1042 m. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = 7.75$ (s, C-H_{ar}), 3.35 (m, -CH₂O), 1.25 (m, -CH₂C). — $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , CFCl_3 ext.): $\delta = -60.8$ (s, *p*-CF₃), -64.3 (s, *o*-CF₃). — MS (EI): m/z (%) = 297 [R_fO] (15), 278 [$\text{R}_f\text{O} - \text{F}$] (22). $\text{C}_{18}\text{H}_4\text{CdF}_{18}\text{O}_2 \cdot 2 \text{ THF}$ (850.4) Ber. C 36.7 H 2.3 Gef. C 36.4 H 2.0

*Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von 4, 8 und 12*²⁴⁾: Die Kristalldaten, Intensitätsmessungen und Verfeinerungen sind in Tab. 4, die Atomkoordinaten in den Tab. 5–7 enthalten.

CAS-Registry-Nummern

2: 128780-97-2 / 3: 128780-98-3 / 4: 128780-88-1 / 5: 128780-89-2 / 6: 128780-90-5 / 7: 128780-99-4 / 8: 128780-91-6 / 9: 128780-92-7 / 10: 128780-93-8 / 11: 128780-94-9 / 12: 128780-95-0 / 13: 128780-96-1 / XeF_2 : 13709-36-9 / $\text{W}_2(\text{NMe}_2)_6$: 54935-70-5 / $\text{C}_5\text{Me}_5\text{TiCl}_3$: 12129-08-5

¹⁾ D. C. Bradley, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1317.

²⁾ D. C. Bradley, M. A. Saad, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3488.

³⁾ M. S. Bains, *Can. J. Chem.* **42** (1964) 945.

⁴⁾ T. Tsuda, T. Hashimoto, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 658.

⁵⁾ D. C. Cameron, L. D. Irving, G. R. Jones, J. Woodward, *Thin Solid Films* **91** (1982) 339.

⁶⁾ J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988) 162.

⁷⁾ D. R. Ulrich, *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988) 174.

⁸⁾ H. W. Roesky, M. Scholz, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 3829.

⁹⁾ M. Scholz, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1383.

¹⁰⁾ R. R. Schrock, M. L. Listemann, L. G. Sturgeoff, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4291.

¹¹⁾ M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2903.

¹²⁾ N. A. Bell, P. T. Moseley, H. M. M. Shearer, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **40** (1984) 602.

¹³⁾ L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1973.

¹⁴⁾ P. G. Williard, J. M. Salvino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 153.

¹⁵⁾ M. Akiyama, M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, D. A. Haitko, D. Little, P. E. Fanwick, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2266.

¹⁶⁾ M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, B. R. Stults, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4477.

¹⁷⁾ B. D. Murray, H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 169.

¹⁸⁾ C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **77** (1977) 314.

¹⁹⁾ T. V. Lubben, P. T. Wolczanski, G. D. Van Duyne, *Organometallics* **3** (1984) 977.

²⁰⁾ J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1729.

²¹⁾ G. E. Carr, R. D. Chambers, T. F. Holmes, D. G. Parker, *J. Organomet. Chem.* **325** (1987) 13.

²²⁾ M. H. Chisholm, B. W. Eichhorn, K. Foltling, J. C. Huffman, C. D. Ontiveros, W. E. Streib, W. G. Van Der Sluys, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 3182.

²³⁾ G. H. Llinás, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **340** (1988) 37.

²⁴⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54540, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[152/90]