

DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON VERBINDUNGEN DES TYPES $(\text{CH}_3)_3\text{ME}(\text{CF}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; \text{E} = \text{P}, \text{As}$)

S. ANSARI, J. GROBE UND P. SCHMID

*Eduard Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule,
Darmstadt (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen am 12. Mai 1972)

ZUSAMMENFASSUNG

Die verschiedenen Methoden zur Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$ werden diskutiert. Die vorteilhafteste Methode, die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{MPH}_2$ mit $\text{HE}(\text{CF}_3)_2$, liefert in guten Ausbeuten die Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{ME}(\text{CF}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; \text{E} = \text{P}, \text{As}$). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von M ($\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$) und E ($\text{P} < \text{As}$). Stabilität und Reaktivität der $(\text{CH}_3)_3\text{ME}(\text{CF}_3)_2$ -Verbindungen werden diskutiert. Die Charakterisierung der neuen Verbindungen erfolgte durch KMR- und IR-Spektren sowie durch Spaltungsreaktionen der M-E -Bindung. Spektroskopische Daten werden mitgeteilt.

SUMMARY

Various preparative routes for the synthesis of $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$ are discussed. The most favourable method, reaction of $(\text{CH}_3)_3\text{MPH}_2$ with $\text{HE}(\text{CF}_3)_2$, provides a good yield of $(\text{CH}_3)_3\text{ME}(\text{CF}_3)_2$ compounds ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; \text{E} = \text{P}, \text{As}$). The reaction rate is dependent on M ($\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$) and E ($\text{P} < \text{As}$). The stability and reactivity of the $(\text{CH}_3)_3\text{ME}(\text{CF}_3)_2$ compounds are discussed. The new compounds were characterized by NMR and IR spectra and by cleavage reactions of the M-E bond. ^1H , ^{19}F NMR and IR spectral data are reported.

EINLEITUNG

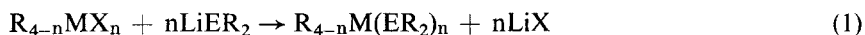
Perfluormethylgruppen beeinflussen die Ligandeneigenschaften ihrer Bindungspartner Phosphor, Arsen, Schwefel und Selen in großem Ausmaß, wie Untersuchungen der letzten Jahre gezeigt haben¹. Der stark abgeschwächten Donor-Funktion solcher Verbindungen steht bei der Komplexbildung mit d-Übergangsmetallen eine hohe π -Akzeptorfähigkeit gegenüber. Die Perfluormethyl-

Element-Liganden sind somit Liganden wie CO, NO⁺ und PF₃ an die Seite zu stellen und wie diese besonders zur Stabilisierung niedriger Wertigkeitsstufen geeignet. Die Stabilität der M–E (CF₃)_n-Verknüpfung wird auf den synergetischen Bindungsmechanismus der Kombination von σ-Donor- und π-Akzeptorfunktion der Liganden zurückgeführt. Da ein solcher Bindungsmechanismus bei der Verknüpfung von CF₃-E-Gruppen mit Hauptgruppenelementen wegen des Fehlens von d-Elektronen nicht möglich ist, war bei der Synthese von (CF₃)₂E-Derivaten elektropositiver Hauptgruppenelemente von vornherein mit größeren Schwierigkeiten und geringerer Stabilität zu rechnen. Trotz dieser pessimistischen Prognose unternahmen wir Versuche zur Darstellung von (CF₃)₂E-Derivaten (E = P, As) der Elemente der Hauptgruppe IV. Dazu ermutigte uns vor allem die von Burg *et al.*² beschriebene Darstellung von [(CF₃)₂PBH₂]₃, da Silicium und seine Homologen sich in der Elektronegativität nur wenig von Bor unterscheiden. Unsere Untersuchungen konzentrierten sich zunächst auf Versuche zur Synthese von Verbindungen des Typs (CH₃)₃M–E(CF₃)₂ mit M = Si, Ge, Sn; E = P, As.

ÜBERBLICK ÜBER DIE SYNTHESEVERSUCHE

In der Literatur ist eine Reihe von Verfahren zur Knüpfung von M–E-Bindungen (M = Si, Ge, Sn; E = P, As) beschrieben^{3,4}. Von besonders breiter Anwendbarkeit sind dabei:

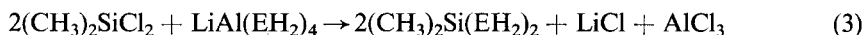
(i) Die Umsetzung von M–Halogenderivaten mit Alkali-Elementverbindungen, z. B.



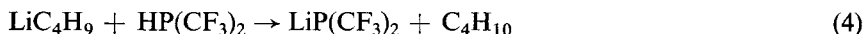
(ii) Die Reaktion von M–Halogenderivaten mit HER'₂ in Gegenwart eines tertiärenamins



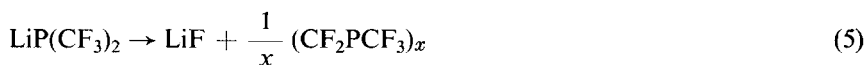
(iii) Die Substitution von Halogen durch EH₂-Gruppen durch Verwendung von LiAl(EH₂)₄



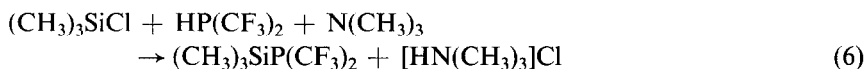
Zur Darstellung von entsprechenden (CF₃)₂P-Derivaten wurde zunächst an eine Übertragung der Reaktion (1) gedacht. Wegen der hohen Acidität des (CF₃)₂PH sollte LiP(CF₃)₂ durch Umsetzung mit LiC₄H₉ zugänglich sein:



Die Bildung von Butan deutet zwar einen Ablauf nach (4) an, doch konnte das LiP(CF₃)₂ selbst bei tiefen Temperaturen nicht durch eine Folgereaktion mit (CH₃)₃SiCl abgefangen werden. Die eigentliche Folgereaktion besteht nach den bisherigen Kenntnissen in der Abspaltung von LiF nach (5)



Ebenso erfolglos blieb eine Umsetzung in Analogie zu (2) und in Anlehnung an die von Burg *et al.*⁵ beschriebene Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$:

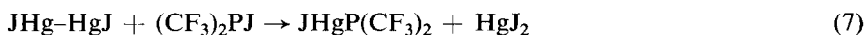


Neben den Ausgangsprodukten wurden nur $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$, $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ und eine ölige Substanz unbekannter Zusammensetzung erhalten, die als Folgeprodukt einer Reaktion zwischen $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ anzusehen ist.

Der Grund für das Mißlingen dieser Versuche ist in den besonderen Eigenschaften der Perfluormethyl-Element-Verbindungen zu suchen. Für die Synthese von $\text{M-E}(\text{CF}_3)_2$ -Derivaten mußten also andere Wege erschlossen werden.

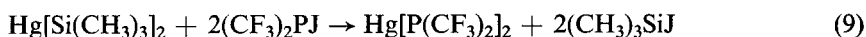
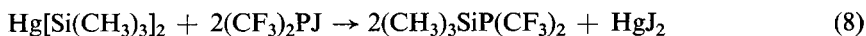
Die Umsetzungen von Metallcarbonylen und Derivaten mit Verbindungen des Typs $(\text{CF}_3)_2\text{EX}$ lassen sich als Reaktionen mit Interhalogenen XY deuten¹, wenn man den $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ -Rest als Pseudohalogen betrachtet. Unter diesem Aspekt bot sich als genereller Weg zur Synthese von $\text{M-P}(\text{CF}_3)_2$ -Derivaten die Spaltung geeigneter Systeme mit $\text{M-M}'$ -Bindungen an. Dabei sind grundsätzlich zwei Möglichkeiten zur unterscheiden, und zwar einmal die Synthese einer zur Übertragung des $\text{E}(\text{CF}_3)_2$ -Restes geeigneten $\text{M}'\text{-E}(\text{CF}_3)_2$ -Verbindung, zum anderen die Spaltung von $\text{M-M}'$ -Bindungen, bei denen M oder M' bzw. M und M' Elemente der Hauptgruppe IV sind. Im einzelnen untersucht wurden folgende Reaktionen:

(iv) Die Spaltung der Hg-Hg -Bindung im Hg_2J_2 mit $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$ nach (7).



die zur Bildung einer zur Übertragung der $(\text{CF}_3)_2\text{P}$ -Gruppe geeigneten Quecksilberverbindung führen sollte. Diese Verbindung wird als Zwischenstufe bei der Synthese des Diphosphins $(\text{CF}_3)_4\text{P}_2$ aus $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$ und Hg postuliert. Als Produkte der Reaktion wurden HgJ_2 und $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ identifiziert. Die Zwischenstufe reagiert also unmittelbar mit $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$ unter Bildung des Diphosphins weiter.

(v) Die Spaltung der Hg-Si -Bindungen in $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ ⁶ mit $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$. Hier sind zwei Spaltungsrichtungen denkbar:



Als Zwischenstufen dieser Reaktionen sind die Verbindungen $\text{HgSi}(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{HgJSi}(\text{CH}_3)_3$ zu postulieren. Im Reaktionsgemisch ließen sich folgende Komponenten spektroskopisch einwandfrei identifizieren: $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$, Hg und $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$. Die Ausbeute der gewünschten Verbindung betrug etwa 10%, bezogen auf die umgesetzte Menge $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$. Obwohl die Abtrennung aus dem

Reaktionsgemisch nicht möglich war, konnte die Existenz von $(\text{CF}_3)_2\text{P-SiMe}_3$ durch diese Umsetzung erstmalig gesichert werden.

(vi) Die Spaltung der Si-Si-Bindung im Hexamethyldisilan mit $(\text{CF}_3)_3\text{PJ}$ nach (10)



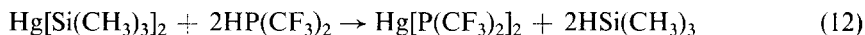
Als Produkte der thermischen Umsetzung traten $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$ auf, deren Bildung sinnvoll nur über die Zwischenstufe $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$ formuliert werden kann (Gl. (11)).



Reaktion (11) konnte inzwischen bestätigt werden.

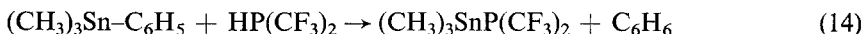
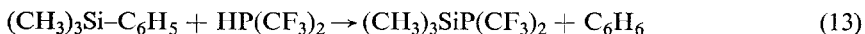
Auf der Basis des Pseudohalogenkonzepts sind die Verbindungen $\text{HE}(\text{CF}_3)_2$ den Halogenwasserstoffen HX an die Seite zu stellen. Zur Darstellung von $\text{M-E}(\text{CF}_3)_2$ -Derivaten sollten deshalb Reaktionen geeignet sein, die bei den Halogenwasserstoffen zur Bildung von M-X -Bindungen führen. Auch hier besteht prinzipiell wieder die Möglichkeit, den Rest $\text{E}(\text{CF}_3)_2$ in einem geeigneten Übertragungsreagenz zu fixieren oder die gewünschte $\text{M-E}(\text{CF}_3)_2$ -Bindung direkt zu knüpfen. Beide Möglichkeiten wurden untersucht:

(vii) Spaltung der Hg-Si-Bindungen im $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ mit $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ nach (12)



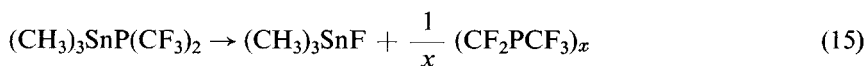
Die Untersuchung hat gezeigt, daß das Reaktionsgeschehen nicht durch (12) allein wiedergegeben werden kann, obwohl die Bildung von $\text{HSi}(\text{CH}_3)_3$ diesen Ablauf bestätigt. Im Reaktionsgemisch wurden folgende Komponenten nachgewiesen: $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiPHCF}_3$ und Hg. Daneben liegen in geringen Mengen weitere bisher nicht charakterisierbare Substanzen vor. Überraschend ist die hohe Ausbeute an $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$ ($\sim 40\%$ bezogen auf die umgesetzte $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ -Menge). Seine Bildung ist am einfachsten durch thermischen Zerfall der Zwischenstufe $\text{HgSi}(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{CF}_3)_2$ zu erklären. Weitgehend undurchsichtig ist das Auftreten von $(\text{CH}_3)_3\text{SiPHCF}_3$ im Reaktionsgemisch, da seine Bildung die Abspaltung einer CF_3 -Gruppe erforderlich macht.

(viii) Spaltung von M-Phenyl -bindungen nach (13) und (14), in Analogie zur Spaltung mit Halogenwasserstoffen^{7,8}:



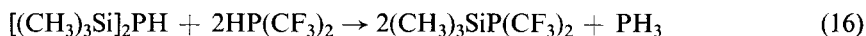
Im System $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_5/\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ zeigte sich auch bei Temperaturen von 50° und langen Reaktionszeiten keine Umsetzung. Dagegen scheidet sich aus einer Mischung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}_6\text{H}_5$ und $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ schon bei 20° langsam ein weißer Feststoff aus. Die KMR-Untersuchung zeigt entsprechend (14) die Bildung von Benzol

an. Der weiße Feststoff wurde als $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$ identifiziert, der sich mit Sicherheit aus der nach (14) zu erwartenden Sn–P-Verbindung nach folgender Bruttoreaktion bildet (15).



Nach Darstellung dieser Verbindung auf anderem Wege konnte ein kleines Signal im ^{19}F -KMR-Spektrum des Reaktionsgemisches inzwischen eindeutig dem $\text{Me}_3\text{SnP}(\text{CF}_3)_2$ zugeordnet werden.

(ix) Spaltung von Si–P-Bindungen nach (16)



Es handelt sich hierbei um eine mit Halogenwasserstoffen rasch und glatt verlaufende Reaktion, die im vorliegenden Fall als Umphosphinierung beschrieben werden kann: Das weniger flüchtige und stärker acide Phosphin $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ verdrängt das leichter flüchtige und weniger saure PH_3 . Diese Reaktion erwies sich trotz des relativ langsamen Ablaufs als günstigste Darstellungsmöglichkeit für $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$. Alle im Folgenden beschriebenen Untersuchungen basieren auf diesem Prinzip.

Als weitere Möglichkeit zur Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$ wurde die photochemische Umsetzung von $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ mit $\text{HSi}(\text{CH}_3)_3$ aufgefunden (17),



bei der die Startreaktion wahrscheinlich in der Bildung von H- und $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Radikalen besteht. Ob dieses Reaktionsprinzip von breiterer Anwendbarkeit ist, wird z. Z. untersucht.

Nur die auf der Basis der M–P-Spaltung mit $\text{HE}(\text{CF}_3)_2$ ($\text{E} = \text{P, As}$) erzielten Ergebnisse werden in der vorliegenden Arbeit näher beschrieben. Die Reaktionen (7), (8), (10), (12) und (14) werden zwecks Optimierung, zur Klärung des Reaktionsweges und hinsichtlich der möglichen Anwendbarkeit auf analoge Systeme noch näher untersucht. Bei den Umsetzungen (7), (8) und (12) ergeben sich erneut Hinweise auf die Existenz eines "Mercurials" $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$. Untersuchungen zur Isolierung und Charakterisierung dieser Verbindung sind im Gang.

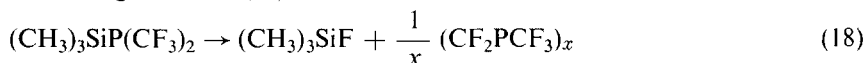
DARSTELLUNG VON VERBINDUNGEN DES TYPES $(\text{CH}_3)_3\text{M-E}(\text{CF}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn; E} = \text{P, As}$)

Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{PH}$ mit $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ ⁹

Die Reaktion von Bis(trimethylsilyl)phosphin mit einem Überschuß $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ liefert bei 20° die gewünschte Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{Si-P}(\text{CF}_3)_2$ in 70%-iger Ausbeute neben Trimethylfluorsilan und einer geringen Menge hellgelber Feststoffe. Die Umsetzung verläuft, verglichen mit den analogen Reaktionen der Halo-

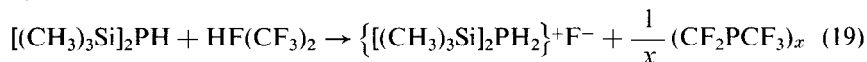
genwasserstoffe, äußerst langsam und scheint in gewissem Umfang katalytisch beeinflussbar zu sein. Die quantitative Verfolgung der Reaktion ergab, bezogen auf die verbrauchte $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ -Menge, folgende Stoffbilanz: 4,55 mMol $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{PH}$ und 11,8 mMol $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ liefern 6,4 mMol $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$, 2,6 mMol $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und 4,5 mMol PH_3 . Die Umsetzung der Ausgangskomponente $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{PH}$ ist damit praktisch quantitativ. Für die Bildung des $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ sind zwei Möglichkeiten zu diskutieren:

(a) Das gebildete $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$ ist bei Raumtemperatur thermisch labil und zerfällt langsam nach (18)



Diese Reaktion wird durch die Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$ aus der Zwischenstufe $(\text{CH}_3)_3\text{SnP}(\text{CF}_3)_2$ (Gl. (15)) nahegelegt.

(b) Die Basizität des $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{PH}$ gibt Anlaß zu einer Nebenreaktion mit $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ (19)



Das Phosphoniumfluorid zerfällt in $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiPH}_2$.

Die Untersuchung der thermischen Stabilität des durch fraktionierte Kondensation im Vakuum von überschüssigem $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ abgetrennten $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$ schließt die Deutungsmöglichkeit (a) aus. Dampfdruckmessungen im Bereich von 20–80° ergeben keinen Hinweis auf einen thermischen Zerfall der Verbindung. Selbst mehrstündiges Erhitzen auf 120° im KMR-Röhrchen führt nicht zur Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$. Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks wird im Bereich zwischen 20 und 80° durch Gl. (20) wiedergegeben:

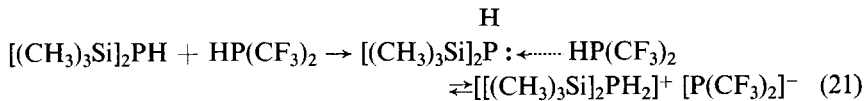
$$\log p [\text{Torr}] = 7,795 - \frac{1892}{T} \quad (20)$$

Aus der Dampfdruckkurve ergeben sich folgende Daten: Siedepunkt $T_s = 112^\circ$; Verdampfungsenthalpie $\Delta H_v = 8,65 \text{ kcal Mol}^{-1}$, Trouton'sche Konstante $\Delta S_v = 22,5$. $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$ ist physikalisch gesehen eine normale Flüssigkeit; ihr chemisches Verhalten wird in erster Linie durch die Si–P-Bindung bestimmt.

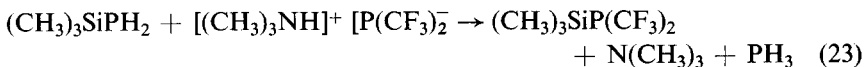
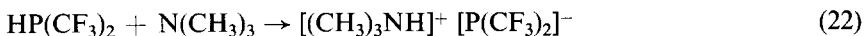
Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiPH}_2$ mit $\text{HE}(\text{CF}_3)_2$ ($E = \text{P, As}$)

$(\text{CH}_3)_3\text{SiPH}_2$ ist präparativ durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ mit $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$ leichter zugänglich als $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{PH}$ und erscheint deshalb als Ausgangsverbindung für Si–E $(\text{CF}_3)_2$ -Derivate besser geeignet. Für die Reaktion äquivalenter Mengen $(\text{CH}_3)_3\text{SiPH}_2$ und $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ ergibt sich jedoch nach dreitägigem Erhitzen auf 50° nur ein so geringer Umsatz (Kontrolle durch Messung des gebildeten PH_3 und spektroskopischen Nachweis des $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$ im Reaktionsgemisch), daß eine präparative Nutzung ausscheidet. Das unterschiedliche Verhalten von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{P}$ -

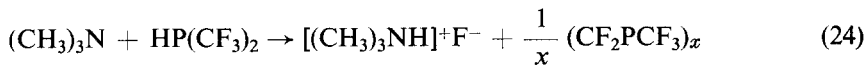
PH und (CH₃)₃SiPH₂ läßt sich auf Unterschiede in der Basizität der beiden Verbindungen zurückführen, wenn man im Gleichgewicht eine Phosphoniumsalz-zwischenstufe postuliert (21):



Die unter diesem Aspekt durch Zusatz einer katalytischen Menge einer geeigneten Base prinzipiell denkbare Beschleunigung der Umsetzung von (CH₃)₃SiPH₂ mit HP(CF₃)₂ gelingt nicht. Nach Zugabe von 1 Mol % Trimethylamin zeigt das Reaktionsgemisch zwar rasch eine ähnliche Gelbfärbung und Feststoffausscheidung wie das Gemisch [(CH₃)₃Si]₂PH/HP(CF₃)₂, die erwartete katalytische Umsetzung nach (22) und (23) läuft jedoch nicht ab.

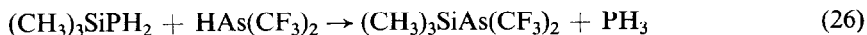


Neben PH₃ liegt in den flüchtigen Anteilen des Reaktionsproduktes nur (CH₃)₃SiF, nicht aber das gewünschte (CH₃)₃SiP(CF₃)₂ vor. Die Bildung von PH₃ und (CH₃)₃SiF läßt sich nach (24) und (25) durch Abspaltung von HF aus HP(CF₃)₂ und anschließende Reaktion des (CH₃)₃SiPH₂ mit [(CH₃)₃NH]⁺F⁻ deuten:



Auch in Abwesenheit von Trimethylamin entsteht bei der Umsetzung von (CH₃)₃SiPH₂ mit HP(CF₃)₂ in geringer Menge (CH₃)₃SiF. Nach den bisherigen Ergebnissen scheint ein Zusammenhang zwischen der Menge (CH₃)₃SiF und der Basizität des Silylphosphines zu bestehen.

Im Gegensatz zur Umsetzung mit HP(CF₃)₂ verläuft die Reaktion von (CH₃)₃SiPH₂ mit HAs(CF₃)₂ (26) so schnell, daß innerhalb von 23 Tagen bei Raumtemperatur ein mehr als 50%-iger Umsatz erreicht wird (Kontrolle durch Messung der PH₃-Menge):

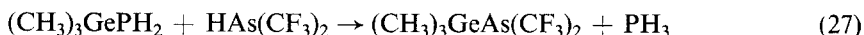


Nach 30 Tagen wird die gewünschte Verbindung durch Abtrennung von überschüssigem HAs(CF₃)₂ in 65%-iger Ausbeute rein erhalten. Dieser Befund erklärt sich durch die größere Acidität des HAs(CF₃)₂, verglichen mit HP(CF₃)₂. Auch bei dieser Reaktion entsteht als Nebenprodukt (CH₃)₃SiF (10%), jedoch in geringerer Menge als bei den Umsetzungen mit HP(CF₃)₂.

Umsetzung von (CH₃)₃GePH₂ mit HE(CF₃)₂ (E = P, As)

Wesentlich leichter als mit (CH₃)₃SiPH₂ erfolgt die Umsetzung von HP(CF₃)₂ mit (CH₃)₃GePH₂. Allerdings beträgt der Umsatz auch hier nach 5 Tagen bei 50° nur 3%. Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich jedoch durch die Erhöhung der Konzentration an HP(CF₃)₂ beträchtlich beschleunigen. Bei einem Verhältnis HP(CF₃)₂:(CH₃)₃GePH₂ = 2:1, und einer Reaktionsdauer von 30 Tagen bei 20° und 14 Tagen bei 50° erhält man (CH₃)₃GeP(CF₃)₂ in einer Ausbeute von 70%, bezogen auf die eingesetzte Menge (CH₃)₃GePH₂. Während bei der Bildung von (CH₃)₃SiP(CF₃)₂, (CH₃)₃SiF in beträchtlicher Menge als Nebenprodukt entsteht, tritt (CH₃)₃GeF bei der Umsetzung von (CH₃)₃GePH₂ mit HP(CF₃)₂ nicht auf.

Die in analoger Weise durchgeführte Umsetzung



ist bereits nach fünf Wochen bei 20° praktisch quantitativ.

Umsetzung von (CH₃)₃SnPH₂ mit HE(CF₃)₂ (E = P, As)

Trimethylstannylphosphin reagiert mit HP(CF₃)₂ so rasch, daß innerhalb von 5 Tagen 50% der für einen quantitativen Umsatz erwarteten Menge Phosphin entstehen. Die Ausbeute an (CH₃)₃SnP(CF₃)₂ ist jedoch wesentlich geringer, weil ein großer Teil schon bei Raumtemperatur unter Bildung von (CH₃)₃SnF zerfällt. Der Zerfall wird durch Basen katalysiert und hängt stark von der Verdünnung ab; er erfolgt in Acetonitril sehr viel schneller als in Tetramethylsilan. Der Verdünnungseffekt auf die Zerfallsgeschwindigkeit legt einen intermolekularen Mechanismus nahe.

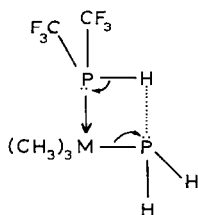
Außerordentlich rasch verläuft die Reaktion von (CH₃)₃SnPH₂ mit HAs(CF₃)₂. (CH₃)₃SnAs(CF₃)₂ entsteht in ca. 6 Tagen in 100%-iger Ausbeute. Überraschend ist die Beständigkeit der Verbindung. In Verdünnung mit Tetramethylsilan ist keine Zersetzung nachzuweisen, während die Reinsubstanz langsam unter Abscheidung von (CH₃)₃SnF zerfällt.

DISKUSSION DER REAKTIONEN

Betrachtet man die Reaktionen der (CH₃)₃MPH₂-Verbindungen (M = Si, Ge, Sn) mit HE(CF₃)₂ (E = P, As) im Zusammenhang, so zeichnen sich folgende Gesetzmäßigkeiten ab:

- (i) Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in der Reihe Si < Ge < Sn zu.
- (ii) Für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von E gilt P < As.

Diese Befunde lassen sich einheitlich deuten, wenn man die HE(CF₃)₂-Verbindungen als Pseudohalogenwasserstoffe betrachtet und den Reaktionsablauf über eine Zwischenverbindung formuliert, die durch Ausbildung einer lockeren Wasserstoffbrücke zur PH₂-Gruppe zustandekommt.



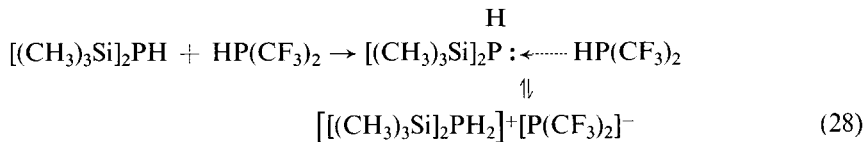
Bildung und Weiterreaktion dieser Zwischenstufe werden durch die Eigenschaften der beiden Reaktionspartner in folgender Weise bestimmt:

(iii) Je stärker die M-P -Bindung der $(\text{CH}_3)_3\text{MPH}_2$ -Verbindungen ist, umso langsamer wird die Abspaltung der PH_2 -Gruppe als PH_3 erfolgen.

(iv) Je höher die Basizität der PH_2 -Gruppe und je größer die Acidität des $\text{HE}(\text{CF}_3)_2$, umso größer ist die Bildungstendenz der $\text{E-H}\cdots\text{P}$ -Brücke und damit des PH_3 .

Aus diesen Überlegungen folgt in Übereinstimmung mit anderen Ergebnissen, daß die Festigkeit der M-P -Bindung in der Reihe $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$ abnimmt und für die Acidität der $\text{HE}(\text{CF}_3)_2$ -Verbindungen $\text{As} > \text{P}$ gilt.

Im Zusammenhang mit dem experimentellen Befund, daß die Reaktion von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{PH}$ mit $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ wesentlich rascher abläuft als die von $(\text{CH}_3)_3\text{SiPH}_2$, bleibt die Frage offen, warum das als Spaltprodukt des Disilylphosphins zu erwartende Monosilylphosphin im Reaktionsprodukt nicht auftritt. Als Arbeitshypothese zur Deutung dieser Beobachtung wird angenommen, daß im Fall des $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{PH}$ auf Grund der höheren Basizität des P-Atoms die oben formulierte Zwischenstufe im Gleichgewicht mit einer Phosphoniumsalzstufe vorliegt (28):



Für den Angriff des nucleophilen Agens $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]^-$ auf $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{PH}$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{SiPH}_2$ aber sind keine großen Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten. Als weiterer Unterschied fällt bei den Umsetzungen von $(\text{CH}_3)_3\text{MPH}_2$ mit $\text{HE}(\text{CF}_3)_2$ auf, daß für $\text{M} = \text{Si}$ und Sn als Neben- oder Folgeprodukt $(\text{CH}_3)_3\text{MF}$ entsteht, nicht aber bei $\text{M} = \text{Ge}$. Da $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$ ohne Zersetzung bis auf 120° erhitzt werden kann, ist die Bildung des $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ auf eine Nebenreaktion zurückzuführen. Diese besteht wahrscheinlich in der Eliminierung von HF aus $\text{HE}(\text{CF}_3)_2$ und anschließender Si-P -Spaltung (Gl. (24) und (25)).

Leichter verständlich ist die Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$. Sie beruht auf der Labilität des $(\text{CH}_3)_3\text{SnP}(\text{CF}_3)_2$ vor allem in Gegenwart von Lewis-Basen. Die Zerfallsgeschwindigkeit wird durch Verdünnung mit inerten Lösungsmitteln stark herabgesetzt. Die Fluorübertragung auf das Sn erfolgt also intermolekular. Daß bei der Bildung der analogen Germaniumverbindung kein $(\text{CH}_3)_3\text{GeF}$ entsteht,

ist als Folge der geringeren Basizität von $(\text{CH}_3)_3\text{GePH}_2$ [verglichen mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiPH}_2$; keine HF-Abspaltung aus $\text{HE}(\text{CF}_3)_2$] und der größeren thermischen Stabilität von $(\text{CH}_3)_3\text{GeP}(\text{CF}_3)_2$ [verglichen mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnP}(\text{CF}_3)_2$] zu deuten.

Spektroskopische Untersuchungen

Zur Identifizierung der erhaltenen neuen Verbindungen und zur Kontrolle der Reaktionen dienten spektroskopische Methoden (IR- und KMR-Spektren).

Infrarot-Spektren

Lage, Intensität und versuchsweise Zuordnung¹⁰⁻¹² der Banden ergeben sich aus Tabelle 1. Die Spektren der $(\text{CH}_3)_3\text{ME}(\text{CF}_3)_2$ -Verbindungen enthalten die charakteristischen Frequenzen für die $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ -Gruppierung bei 2900, 1410, 1250, 850, 700 bzw. 600 cm^{-1} , für den $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ -Rest zwischen 1200 and 1050 cm^{-1} sowie zwischen 750 und 500 cm^{-1} .

TABELLE 1

LAGE, INTENSITÄT* UND VERSUCHSWEISE ZUORDNUNG¹⁰⁻¹² DER ABSORPTIONSBANDEN DER VERBINDUNGEN $(\text{CH}_3)_3\text{M-E}(\text{CF}_3)_2$ (M = Si, Ge; E = P, As) (ANGABEN IN cm^{-1})

$(\text{CH}_3)_3\text{Si-P}(\text{CF}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si-As}(\text{CF}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{Ge-P}(\text{CF}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{Ge-As}(\text{CF}_3)_2$	Zuordnung
2970 (m)	2970 (m)	2995 (m)	2995 (m)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2910 (w)	2910 (w)	2925 (m)	2925 (m)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1420 (w)	1420 (w)	1425 (w)	1420 (w)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1260 (s)	1260 (s)	1260 (m)	1260 (m)	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1206 (s, sh)	1175 (ss)	1200 (ss, sh)	1185 (ss, sh)	} $\nu(\text{CF})$
1183 (ss)	1160 (ss)	1185 (ss)	1170 (ss)	
1141 (ss)	1135 (ss)	1140 (ss)	1145 (ss)	
1126 (ss)	1115 (ss)	1130 (ss)	1105 (ss)	
1100 (s)	1070 (ss)	1100 (ss)		
1075 (s)				
850 (s)	850 (s)	840 (s)	840 (s)	$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
755 (m)	760 (m)	765 (m)	765 (w)	$\delta_{\text{s}}(\text{CF})$
745 (w)	735 (m)	745 (m)	735 (m)	$\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
700 (w)	690 (w)			$\nu_{\text{as}}(\text{Si-C})$
630 (w)	620 (w)	610 (m)	610 (m)	$\nu_{\text{s,as}}(\text{M-C})$
560 (w)	520 (w)	570 (m)	570 (m)	$\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$
455 (w)		455 (w)		

* Intensitäten: w = schwach, m = mittel, s = stark, ss = sehr stark, sh = Schulter.

Kernresonanzspektren

Die für die Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{ME}(\text{CF}_3)_2$ erhaltenen Kernresonanzdaten sind in Tabelle 2 den Werten einer Reihe ausgewählter $(\text{CH}_3)_3\text{MX}$ -Verbindungen gegenübergestellt. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung entsprechender Daten, d.h. die $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ -Derivate ordnen sich in die Reihe der $(\text{CH}_3)_3\text{MX}$ -Verbindungen sinnvoll ein.

TABELLE 2

 KERNRESONANZDATEN DER VERBINDUNGEN $(\text{CH}_3)_3\text{M-PH}_2^{14-16}$ UND $(\text{CH}_3)_3\text{M-E}(\text{CF}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn; E} = \text{P, As}$) IN DER GEGENÜBERSTELLUNG ZU AUSGEWÄHLTEN VERBINDUNGEN VOM TYPUS $(\text{CH}_3)_3\text{M-X}^{17-19}$ UND $(\text{CF}_3)_2\text{P-X}^{13,20}$

Verbindung	τ_{H}^*	$\varphi_{\text{F}}^\dagger$	$J(\text{PH})$	$^2J(\text{PF})$	$^3J(\text{FH})$	$^3J(\text{PH})$
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-PH}_2$	9,74		180,2			3,95
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-P}(\text{CF}_3)_2$	9,58	43,1		63,8	0,58	5,80
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-As}(\text{CF}_3)_2$	9,55	38,6			0,50	
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-F}$	9,80					
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-Cl}$	9,58					
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-Br}$	9,29					
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-J}$	9,22					
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge-PH}_2$	9,60		175,6			3,30
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge-P}(\text{CF}_3)_2$	9,39	43,3		63,1	0,53	4,98
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge-As}(\text{CF}_3)_2$	9,39	38,9			0,45	
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge-F}$	9,49					
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge-Cl}$	9,22					
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge-Br}$	9,12					
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge-J}$	9,02					
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn-PH}_2$			169,5			1,55
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn-P}(\text{CF}_3)_2$	9,51	41,3		59,4	0,40	2,93
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn-As}(\text{CF}_3)_2$	9,49	37,5			0,35	
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn-Cl}$	9,38					
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn-Br}$	9,25					
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn-J}$	9,08					
$(\text{CF}_3)_2\text{P-N}(\text{CH}_3)_2$	7,11			85,6	0,52	9,03
$(\text{CF}_3)_2\text{P-P}(\text{CH}_3)_2$	8,48			64,2	0,70	12,7

(Kopplungskonstanten in Hz)

 * τ_{H} -Werte in ppm, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als interner Standard.

 † φ_{F} -Werte in ppm, CCl_3F als interner Standard.

Die ^1H - und ^{19}F -KMR-Spektren der $(\text{CH}_3)_3\text{MP}(\text{CF}_3)_2$ - bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{MAS}(\text{CF}_3)_2$ -Verbindungen sind einander sehr ähnlich. Als Protonenresonanz der $(\text{CH}_3)_3\text{MP}(\text{CF}_3)_2$ -Verbindungen tritt ein Dublett (^{31}P - ^1H -Kopplung) aus Septetts (^{19}F - ^1H -Kopplung) auf (Abb. 1). Die Septettstruktur ist als Folge einer Raumkopplung und nicht als Wechselwirkung über fünf Bindungen hinweg zu deuten. Sie wird bei anderen Verbindungen mit $(\text{CF}_3)_2\text{P}$ -Gruppen, z.B. $(\text{CF}_3)_2\text{P-N}(\text{CH}_3)_2^{13}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{P-P}(\text{CH}_3)_2^5$, ebenfalls beobachtet. Für ihre Deutung als Raumkopplung spricht vor allem das Fehlen einer meßbaren ^{19}F - ^1H -Kopplung im $(\text{CF}_3)_2\text{PCH}_3$ über nur vier Bindungen hinweg. Diese Vorstellung steht außerdem in Einklang mit dem Befund, daß die $^3J(\text{PH})$ - und $^5J(\text{F-H})$ -Kopplungskonstanten beim Übergang von Si zu Sn und von P zu As abnehmen. Als ^{19}F -Resonanzsignal der $(\text{CH}_3)_3\text{MP}(\text{CF}_3)_2$ -Verbindungen erhält man erwartungsgemäß ein Dublett aus Dezetts (Abb. 2).

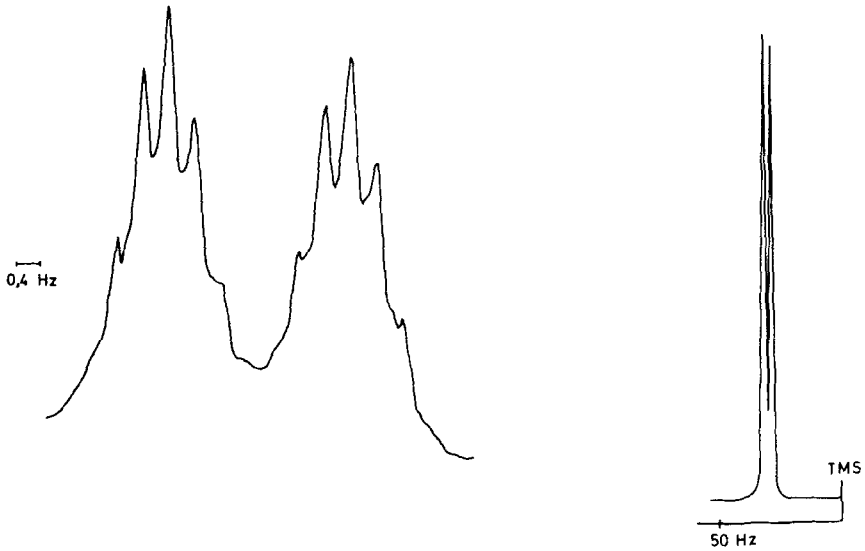
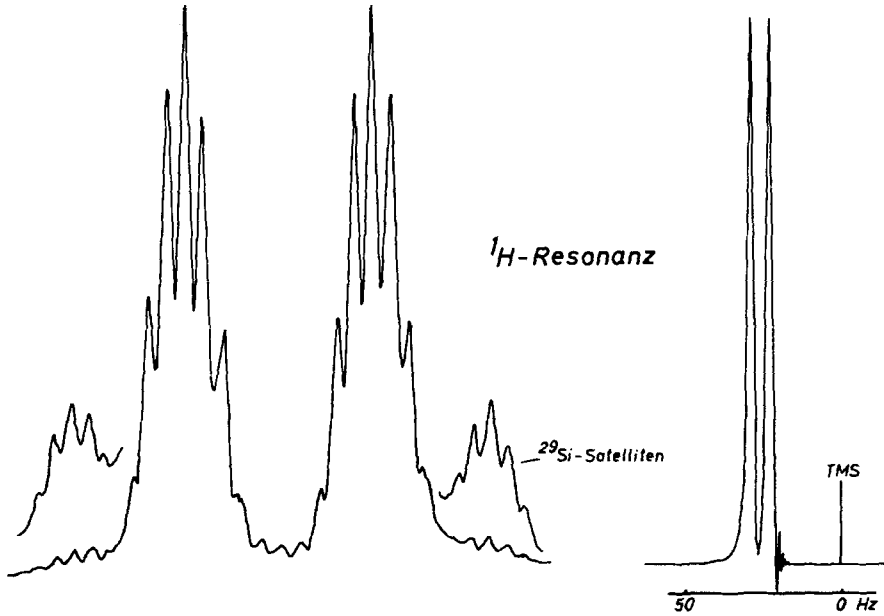


Abb. 1. ^1H -Resonanz von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CF}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{CF}_3)_2$.

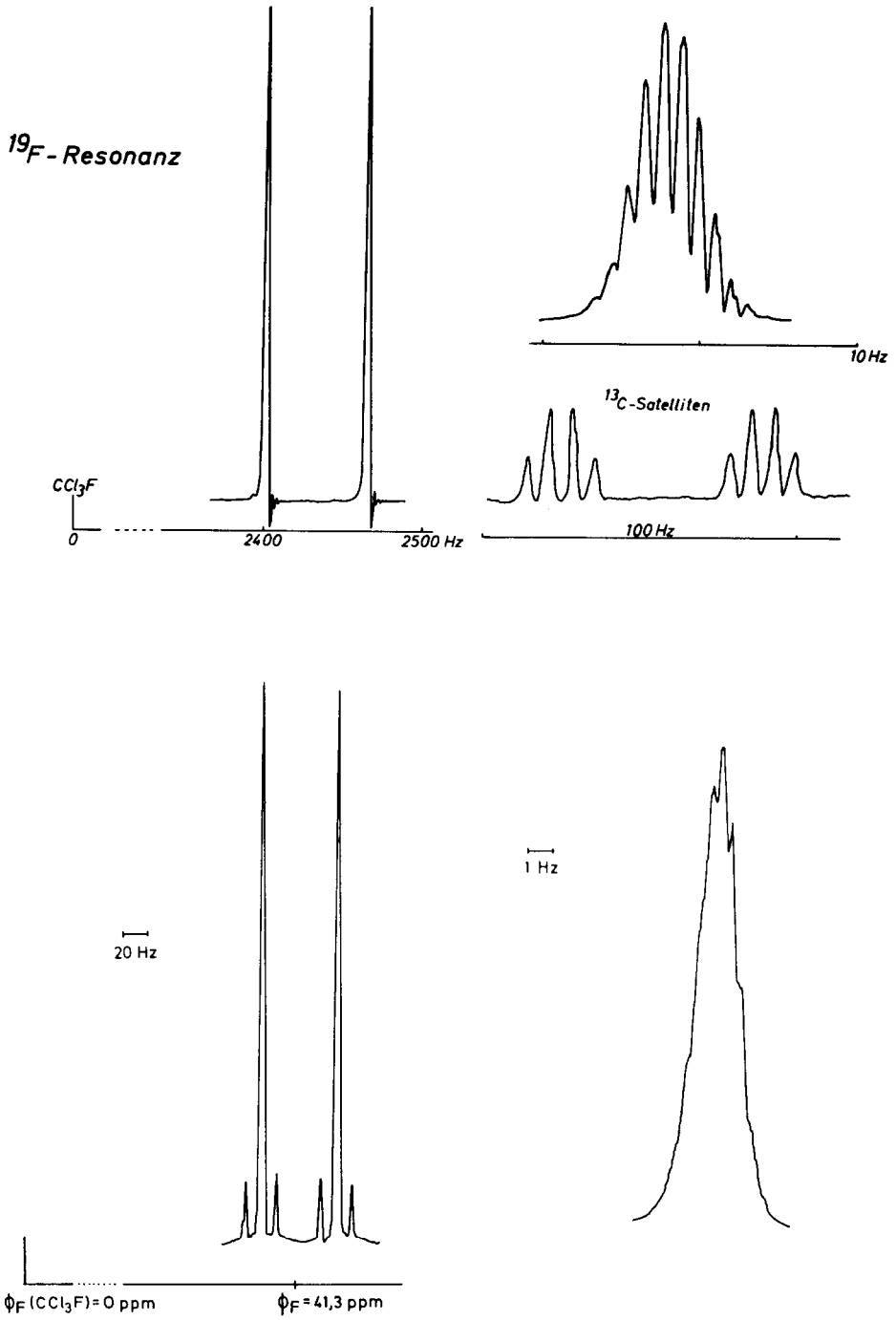


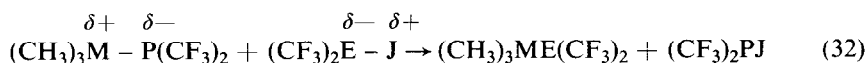
Abb. 2. ^{19}F -Resonanz von $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SnP}(\text{CF}_3)_2$.

Diese Reaktion ist von besonderem Interesse, weil sie einen weiteren Weg zur Darstellung von $(\text{CF}_3)_2\text{E-M}$ -Derivaten eröffnet. Ihr Ablauf wurde durch Kernresonanzmessung ($^1\text{H}; ^{19}\text{F}$) verfolgt. Dabei ergeben sich für die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von $\text{M} = \text{Si}$ oder $\text{Ge}; \text{E} = \text{P}$ oder As folgende Gesetzmäßigkeiten: $\text{Si} > \text{Ge}; \text{As} > \text{P}$.

Bei der analogen Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{GeE}(\text{CF}_3)_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wird kein Austausch der $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ -Gruppe gegen den $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Rest beobachtet.

Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{GeP}(\text{CF}_3)_2$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{AsJ}$

Bei diesen beiden Reaktionen wird der Ablauf offenbar nicht durch die Bindungspolaritäten bestimmt, die eine Umsetzung nach (32) erwarten lassen:



Die Reaktion zwischen $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$ und $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$ liefert $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$ und $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$, die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{GeP}(\text{CF}_3)_2$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{AsJ}$ im ersten Schritt entsprechend $(\text{CH}_3)_3\text{GeJ}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{PAs}(\text{CF}_3)_2$. Das Arsinophosphin reagiert in bekannter Weise²⁰ bis zur Einstellung des Gleichgewichts zu $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ und $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ weiter.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeine Untersuchungsmethoden

Wegen der Sauerstoff- und Hydrolyseempfindlichkeit der Reaktanten und der Reaktionsprodukte wurden alle Operationen mit Hilfe einer Vakuumapparatur durchgeführt. Die IR-Spektren der neuen Verbindungen wurden an der Gasphase mit dem Modell 337 der Fa. Perkin-Elmer im Bereich von $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ registriert. Die KMR-Spektren wurden in abgeschmolzenen Röhrchen mit einem Varian Associates A56/60 Spektrometer aufgenommen.

Ausgangsverbindungen

PH_3 wurde durch thermische Disproportionierung aus H_3PO_3 ²¹ gewonnen und durch fraktionierte Kondensation im Vakuum gereinigt. Die Darstellung der $(\text{CH}_3)_3\text{MPH}_2$ -Verbindungen erfolgte in Anlehnung an Literaturvorschriften²² aus $(\text{CH}_3)_3\text{MX}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{X} = \text{Cl}; \text{M} = \text{Ge}, \text{X} = \text{Br}; \text{M} = \text{Sn}, \text{X} = \text{Br}$) und $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$ in Triglyme als Lösungsmittel. $(\text{CH}_3)_3\text{SnPH}_2$ wurde erstmalig nach diesem Verfahren synthetisiert, wobei wir dieselben Daten und Eigenschaften feststellten, die wenig später von Norman¹⁶ publiziert wurden.

Die $\text{HE}(\text{CF}_3)_2$ -Verbindungen ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) wurden durch Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{EJ}$ mit überschüssigem HJ und Quecksilber gewonnen²³.

Darstellung der $(\text{CH}_3)_3\text{ME}(\text{CF}_3)_2$ -Verbindungen

In ein sorgfältig ausgeheiztes und evakuiertes Reaktionsgefäß von etwa 100 ml Volumen mit vier Zerschlagventilen werden unter Kühlung auf -196° eine bestimmte Menge der jeweiligen $(\text{CH}_3)_3\text{MPH}_2$ -Verbindung und ein Überschuß der $\text{HE}(\text{CF}_3)_2$ -Verbindung einkondensiert. Das Gefäß wird unter Vakuum abgeschmolzen und auf Raumtemperatur gebracht. Das Fortschreiten der Umsetzung wird in bestimmten Zeitabständen durch Messung des gebildeten Phosphins kontrolliert. Dazu wird jeweils ein Zerschlagventil des Gefäßes geöffnet, das Reaktionsgemisch auf -126° gekühlt, das PH_3 abgepumpt und durch Volumen- und Druckmessung quantitativ bestimmt. Zur Abtrennung der Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{ME}(\text{CF}_3)_2$ aus dem Reaktionsgemisch werden die flüchtigen Anteile in einer Stock'schen Vakuumapparatur fraktioniert [Bäder bei -78° (Produkt), -126° ($\text{HE}(\text{CF}_3)_2$), -196° (PH_3)]. Angaben über die eingesetzten Mengen, die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind Tabelle 3 zu entnehmen.

TABELLE 3

DARSTELLUNG VON $(\text{CH}_3)_3\text{ME}(\text{CF}_3)_2$: EINGESetzte MENGEN, REAKTIONSBEDINGUNGEN UND AUSBEUTEN

Verbindung	Reaktionspartner	mMol-Verh.	Reaktionsbed.		Ausbeute Produkt (%)	
			($^\circ\text{C}$)	(Zeit)		
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{PH}$	$\text{HP}(\text{CF}_3)_2$	4,55:11,8	20	8 d*	70	$(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{PH}$	$\text{HP}(\text{CF}_3)_2$	3,0:7,0	50	14 d	40	$(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiPH}_2$	$\text{HP}(\text{CF}_3)_2$	9,8:10,2	50	3 d	3	$(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiPH}_2$	$\text{HAs}(\text{CF}_3)_2$	6,8:11,1	20	30 d	65	$(\text{CH}_3)_3\text{SiAs}(\text{CF}_3)_2$
$(\text{CH}_3)_3\text{GePH}_2$	$\text{HP}(\text{CF}_3)_2$	9,0:18,0	20	30 d	70	$(\text{CH}_3)_3\text{GeP}(\text{CF}_3)_2$
			50	14 d		
$(\text{CH}_3)_3\text{GePH}_2$	$\text{HP}(\text{CF}_3)_2$	11,0:15,0	20	92 d	45 †	$(\text{CH}_3)_3\text{GeP}(\text{CF}_3)_2$
$(\text{CH}_3)_3\text{GePH}_2$	$\text{HAs}(\text{CF}_3)_2$	8,8:12,7	20	35 d	99	$(\text{CH}_3)_3\text{GeAs}(\text{CF}_3)_2$
$(\text{CH}_3)_3\text{SnPH}_2$	$\text{HP}(\text{CF}_3)_2$	2,9:5,4	20	5 d	50	$(\text{CH}_3)_3\text{SnP}(\text{CF}_3)_2$
$(\text{CH}_3)_3\text{SnPH}_2$	$\text{HAs}(\text{CF}_3)_2$	2,0:2,0	20	6 d	100	$(\text{CH}_3)_3\text{SnAs}(\text{CF}_3)_2$

* d — Tage. † Nach 1 Jahr quantitativ (wahrscheinlich früher).

Reaktionen der $(\text{CH}_3)_3\text{ME}(\text{CF}_3)_2$ -Verbindungen

Jeweils 0,6 bis 0,7 mMol der $(\text{CH}_3)_3\text{ME}(\text{CF}_3)_2$ -Verbindungen wurden mit verschiedenen polaren Verbindungen [HBr , $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$, $(\text{CF}_3)_2\text{EJ}$] in abgeschmolzenen Kernresonanzröhrchen zur Reaktion gebracht. Als Lösungsmittel und innerer Standard diente ein Gemisch aus Tetramethylsilan und CCl_3F . Die Reaktionspartner wurden teilweise in äquivalenten Mengen und teilweise in geringem Überschuß eingesetzt. Das Fortschreiten der Umsetzung wurde durch Kernresonanzmessung (^{19}F , ^1H) verfolgt.

DANK

Herrn Professor Dr. G. Fritz, Universität (T.H.) Karlsruhe, danken wir für die Möglichkeit der Benutzung der Kernresonanzgeräte, Herrn Domnick für die Aufnahme der Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

LITERATUR

- 1 J. GROBE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 331 (1964) 63; *ibid.*, 361 (1968) 32; J. GROBE UND N. SHEPPARD, *Z. Naturforsch.*, 23b (1968) 901.
- 2 A. B. BURG UND G. BRENDL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 3198.
- 3 E. W. ABEL UND S. M. ILLINGWORTH, *Organometallic Chem. Rev.*, A5 (1970) 143.
- 4 J. E. DRAKE UND C. RIDDLE, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 24 (1970) 263.
- 5 A. B. BURG UND L. R. GRANT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1834.
- 6 C. EABORN, R. A. JACKSON UND R. W. WALSINGHAM, *J. Chem. Soc. (C)*, (1967) 2188.
- 7 G. FRITZ UND D. KUMMER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 308 (1961) 105; *ibid.*, 310 (1961) 328.
- 8 G. FRITZ UND D. KUMMER, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1143.
- 9 J. GROBE, *Z. Naturforsch.*, 23b (1968) 1609.
- 10 H. BÜRGER, *Organometallic Chem. Rev.*, A3 (1968) 425.
- 11 H. BÜRGER, J. CICHON, J. GROBE UND F. HÖFLER, *Spectrochim. Acta*, 28A (1972) 1275.
- 12 H. BÜRGER, U. GOETZE UND W. SAWODNY, *Spectrochim. Acta*, 26A (1970) 671.
- 13 K. J. PACKER, *J. Chem. Soc.*, (1963) 960.
- 14 E. FLUCK, H. BÜRGER UND U. GOETZE, *Z. Naturforsch.*, 22b (1967) 912.
- 15 A. D. NORMAN, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 870.
- 16 A. D. NORMAN, *J. Organometallic Chem.*, 28 (1971) 81.
- 17 H. SCHMIDBAUR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2336.
- 18 H. SCHMIDBAUR UND I. RUIDISCH, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 599.
- 19 E. V. VAN DEN BERGHE UND G. P. VAN DER KELEN, *J. Organometallic Chem.*, 6 (1966) 515.
- 20 R. G. CAVELL UND R. C. DOBBIE, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 1406.
- 21 J. J. LAGOWSKI, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 13 (1959) 233; W. R. CULLEN UND R. M. HOCHSTRASSER, *J. Mol. Spectroscopy*, 5 (1960) 118; J. E. GRIFFITHS UND A. B. BURG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3442.
- 22 A. D. NORMAN, *Chem. Comm.*, (1968) 812.
- 23 R. G. CAVELL UND R. C. DOBBIE, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 1308.