

Received: February 27, 1984; accepted: March 30, 1984

PERFLUORORGANOZINK-VERBINDUNGEN: DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN
VON $(R_f)_2Zn$ -KOMPLEXEN ($R_f = CF_3, C_2F_5, C_3F_7, C_6F_5$) [1]

HORST LANGE und DIETER NAUMANN*

Anorganische Chemie, Universität Dortmund, Postfach 500500,
 D-4600 Dortmund 50 (B.R.D.)

SUMMARY

A new method for the preparation of bis(perfluoroorgano) zinc compounds is described: CF_3I and C_6F_5I react with dialkylzinc in the presence of a Lewis base quantitatively to give $(CF_3)_2Zn$ and $(C_6F_5)_2Zn$ complexes, while the analogous reactions with C_2F_5I and $i-C_3F_7I$ do not yield the pure compounds. 1H , ^{19}F n.m.r., i.r. and Raman spectra are presented.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein neues Darstellungsverfahren für Bis(perfluoroorgano)zink-Verbindungen beschrieben: CF_3I und C_6F_5I reagieren mit Dialkylzink in Gegenwart einer Lewis-Base in quantitativer Ausbeute zu den $(CF_3)_2Zn$ - und $(C_6F_5)_2Zn$ -Komplexen, während aus den analogen Umsetzungen mit C_2F_5I und $i-C_3F_7I$ die Komplexe nicht in reiner Form isoliert werden können. 1H -, ^{19}F -NMR-, IR- und Raman-Spektren sind dargestellt.

EINLEITUNG

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Perfluororgano-Element-Verbindungen konnten wir kürzlich ein einfaches Darstellungsverfahren für Bis(perfluororgano)cadmium-Komplexe beschreiben [2]. Ähnlich wie bei den Cadmium-Verbindungen gibt es bisher nur wenige Beispiele für die präparative Darstellung von Perfluororganozink-Verbindungen, obwohl deren Beteiligung an chemischen Reaktionen häufig formuliert wird [3-9].

Haszeldine und Walaschewski [3] gelang es, durch Reaktion von $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ mit Zink in basischen Lösungsmitteln erstmals $\text{C}_3\text{F}_7\text{ZnI}$ darzustellen, wobei die "Stabilität" weitgehend auf Solvataion bzw. Komplexbildung zurückgeführt wird. Nichtsolvatisiertes CF_3ZnI , das durch Reaktion von CF_3I mit Zn-Atomen in einer Matrix gebildet wird, zersetzt sich bereits bei -80°C in einer heftigen Reaktion [10]. Nachdem es Liu und Asprey [11] gelungen war, bei der Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ bzw. $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ die Bildung von $(\text{CF}_3)_2\text{Zn}$ und CF_3ZnCH_3 NMR-spektroskopisch nachzuweisen, konnte Liu [12] das Pyridin-Addukt $(\text{CF}_3)_2\text{Zn}\cdot 2\text{py}$ in 82 % Ausbeute (bezogen auf eingesetztes $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$) erstmals isolieren und einige Eigenschaften beschreiben. Blancou und Commeyras [8] berichteten über die Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_{13})_2\text{Zn}$, das neben anderen Produkten aus $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ und Zn/Cu in Gegenwart von CH_3I in DMSO entstanden ist.

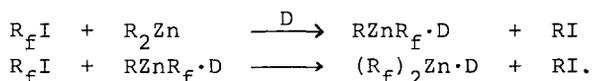
Im Gegensatz zu den Perfluoralkylzink-Verbindungen ist $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Zn}$ wesentlich besser bekannt. Es kann in solvatfreier Form aus den Umsetzungen von ZnCl_2 mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ [13], von ZnCl_2 mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ oder durch thermische Decarboxylierung von $\text{Zn}(\text{COC}_6\text{F}_5)_2$ [14] gewonnen werden und bildet mit zahlreichen Donor-Molekülen thermisch recht stabile tetraedrische Komplexe.

Um die chemischen Eigenschaften der Perfluoralkylzink-Verbindungen untersuchen zu können, war es zunächst Ziel dieser Arbeit, ein einfaches Syntheseverfahren zu entwickeln, durch das größere Mengen dargestellt werden können. Nachdem es uns gelungen war, die entsprechenden $(\text{R}_f)_2\text{Cd}$ -Komplexe in meist quantitativer Reaktion aus R_fI (R_f = Perfluororganogruppe) mit $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ in Gegenwart einer Lewis-Base zu synthetisieren, beschreiben wir hier die Reaktionen von $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ mit einigen ausgewählten Perfluororganoiodiden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei allen bisherigen Untersuchungen über die Reaktionen von Perfluoralkyliodiden mit Zink hatte sich gezeigt, daß die Anwesenheit einer Base unbedingt erforderlich ist. Auch bei

den Darstellungsreaktionen der $(R_f)_2Cd$ -Komplexe fanden wir, daß die Reaktionen nur in Gegenwart einer Base schnell und quantitativ verlaufen, und daß die $(R_f)_2Cd$ -Verbindungen nur in Form ihrer Komplexe als Reinsubstanzen isoliert werden können [2]. Daher wurden die Reaktionen von Dialkylzink R_2Zn ($R = CH_3, C_2H_5$) mit Perfluororganoiodiden R_fI ($R_f = CF_3, C_2F_5, i-C_3F_7, C_6F_5$) in Gegenwart von Glyme, Diglyme bzw. Pyridin durchgeführt. Durch Verfolgung des Reaktionsverlaufs mittels 1H - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie läßt sich beweisen, daß der Austausch der organischen Reste in zwei Schritten verläuft (die NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt):



$R = CH_3, C_2H_5; R_f = CF_3, C_6F_5; D = \text{Glyme, Diglyme, 2 Pyridin};$
 $R = CH_3, C_2H_5; R_f = C_2F_5, i-C_3F_7; D = \text{Diglyme}.$

Nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches (RI , überschüssiges R_fI) lassen sich $(CF_3)_2Zn \cdot \text{Glyme}$, $(CF_3)_2Zn \cdot \text{Diglyme}$ und $(C_6F_5)_2Zn \cdot \text{Diglyme}$ leicht in quantitativer Ausbeute und reiner Form als weiße, kristalline, hydrolyseempfindliche Festkörper erhalten. $(CF_3)_2Zn \cdot 2Py$ und $(C_6F_5)_2Zn \cdot 2Py$ sind braune, ebenfalls hydrolyseempfindliche Festkörper. Ähnlich wie bei den Cd -Komplexen sind auch bei den Zn -Komplexen die Glyme-Derivate thermisch etwas weniger stabil als die Diglyme-Derivate. Die thermische Stabilität der Zn -Komplexe ist etwas geringer als die der Cd -Komplexe.

Die Bedeutung der Anwesenheit einer Base läßt sich leicht nachweisen. Wird $(C_2H_5)_2Zn$ in überschüssigem CF_3I (Kp. $-22,5^\circ C$) bei $-35^\circ C$ gelöst, so ist nach 24 Stunden Reaktionszeit das Auftreten eines weißen Niederschlages zu beobachten. Das NMR-Spektrum der Lösung zeigt die Bildung von C_2H_5I an; es hat also eine Reaktion stattgefunden. Aber weder in der Lösung noch im Festkörper kann eine CF_3 - Zn -Verbindung identifiziert werden; es ist offensichtlich Zersetzung zu ZnF_2 eingetreten. Da in Gegenwart einer Base die Reaktion schnell einsetzt und das quantitativ gebildete $(CF_3)_2Zn$ durch die Base stabilisiert wird, ist die Base sowohl für die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit als auch zur Stabilisierung der Zinkverbindung

notwendig. Bei der analogen Reaktion von $(C_2H_5)_2Zn$ mit C_6F_5I bei Raumtemperatur ist auch nach 24 Stunden keine Veränderung nachweisbar. Wird dann zu der Lösung die äquimolare Menge Pyridin gegeben, ist die Reaktion in wenigen Augenblicken beendet, und $(C_6F_5)_2Zn \cdot 2Py$ kann nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile isoliert werden.

$(C_6F_5)_2Zn$ ist auch in nichtkomplexierter Form darstellbar [13,14]. Daher lag es nahe zu versuchen, die $(CF_3)_2Zn$ - und $(C_6F_5)_2Zn$ -Komplexe durch thermische Dissoziation in die freie Form zu überführen. In beiden Fällen gelang dies unterhalb des Zersetzungspunktes nicht. Im Fall der $(CF_3)_2Zn$ -Komplexe entstehen jeweils ZnF_2 und die Folgeprodukte von Difluorcarben [15]. Es ist zu vermuten, daß $(CF_3)_2Zn$ in nichtkomplexierter Form unter normalen Bedingungen nicht existent ist.

Während also die $(CF_3)_2Zn$ - und $(C_6F_5)_2Zn$ -Komplexe leicht darstellbar sind, verlaufen die Reaktionen von R_2Zn mit C_2F_5I und $i-C_3F_7I$ in Gegenwart von Diglyme unerwartet komplexer. Es gelang uns nicht, $(C_2F_5)_2Zn$ und $(i-C_3F_7)_2Zn$ in reiner Form zu isolieren. Beide Reaktionen verlaufen nicht quantitativ, und selbst nach mehrtägiger Reaktionszeit ist stets noch das unsymmetrische $RZnR_F$ nachweisbar. Die NMR-spektroskopische Auswertung zeigt, daß bei der Reaktion von C_2F_5I mit $(CH_3)_2Zn$ nach 1 Woche $(C_2F_5)_2Zn$ nur zu etwa 85 % gebildet worden ist. Nachdem nach zweiwöchiger Reaktionszeit alle im Vakuum flüchtigen Substanzen abdestilliert wurden, blieb eine viskose, hellgelbe Flüssigkeit zurück, die neben dem Hauptprodukt $(C_2F_5)_2Zn \cdot Diglyme$ noch $CH_3ZnC_2F_5 \cdot Diglyme$ enthielt. Eine Reinisolierung gelang nicht. Nach Zusatz von Iod verschwinden die dem $C_2F_5ZnCH_3$ zuzuordnenden NMR-Signale, und CH_3I und C_2F_5ZnI werden gebildet, während $(C_2F_5)_2Zn$ mit Iod nicht reagiert [vgl.4]. Analoge Ergebnisse werden auch bei der Umsetzung von $(C_2H_5)_2Zn$ mit C_2F_5I erhalten.

Auch die Reaktion von R_2Zn mit $i-C_3F_7I$ in Gegenwart von Diglyme führt über die Zwischenstufe $RZn(i-C_3F_7) \cdot Diglyme$ zu $(i-C_3F_7)_2Zn \cdot Diglyme$. Aber auch hier ist nach zweiwöchiger Reaktionszeit die Umsetzung nicht vollständig. Die NMR-Spektren zeigen das Vorliegen eines Gemisches aus $(i-C_3F_7)_2Zn$ und $RZn(i-C_3F_7)$ an. Beim Versuch der Isolierung der Reaktionspro-

TABELLE 1

^{19}F - und ^1H -NMR-Daten von Perfluoralkylzink-Verbindungen ^a

Verbindung	$\delta(\text{CF}_3)$	$\delta(\text{CF}_2)$	$\delta(\text{CF})$	$^3\text{J}(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F})$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_2)$	$^3\text{J}(^1\text{H}, ^1\text{H})$
CH_3ZnCH_3	-	-	-	-	-0,54	-	-
CF_3ZnCH_3	-44,5	-	-	-	-0,86	-	-
$(\text{CF}_3)_2\text{Zn}^b$	-43,4	-	-	-	-	-	-
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{ZnCH}_3$	-85,5	-125,4	-	0	-0,93	-	-
$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{Zn}$	-86,1	-124,7	-	0	-	-	-
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Zn}$	-	-	-	-	1,13 (t)	0,13 (q)	8
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{ZnCH}_2\text{CH}_3$	-84,8	-123,9	-	0	1,12 (t)	0,00 (q)	7
$\text{CF}_3\text{ZnCH}_2\text{CH}_3$	-44,0	-	-	-	1,13 (t)	0,04 (q)	8
$(\text{CF}_3)_2\text{CFZnCH}_2\text{CH}_3$	-70,8	-	-225,0	11,3	1,18 (t)	0,29 (q)	8
$[(\text{CF}_3)_2\text{CF}]_2\text{Zn}$	-71,0	-	-224,0	11,3	-	-	-
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{ZnI}^b$	-84,8	-123,2	-	0	-	-	-
$(\text{C}_6\text{F}_{13})_2\text{Zn}^c$		$(\alpha\text{-CF}_2) - 125,5$					

^a δ in ppm; J in Hz; R_2Zn in CDCl_3 ; alle anderen Verbindungen in Diglyme. ^b in CD_3CN .

^c nach Lit. [8].

dukte tritt offensichtlich partielle Zersetzung ein. Der isolierte Festkörper enthält neben dem Hauptprodukt $(i-C_3F_7)_2Zn \cdot$ Diglyme noch eine zweite bisher nicht eindeutig identifizierbare $i-C_3F_7$ -Verbindung, bei der es sich aufgrund fehlender 1H -NMR-Signale nicht mehr um $RZn(i-C_3F_7)$ handeln kann. Bisher haben wir keine beweisbaren Erklärungen, warum im Gegensatz zur leichten Darstellung der entsprechenden Cd-Komplexe $(C_2F_5)_2Zn \cdot D$ und $(i-C_3F_7)_2Zn \cdot D$ nicht in reiner Form isoliert werden können.

EXPERIMENTELLES

Die 1H - und ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät R32 gemessen (TMS und CCl_3F als interne Standards; sofern nicht anders vermerkt CD_3CN als Solvens). Die IR-Spektren wurden mit dem Citterspektrographen 580 B der Fa. Perkin-Elmer als Nujolverreibungen zwischen CsBr-Platten aufgenommen. Die Raman-Spektren wurden mit dem Gerät der Fa. Coderg, Modell PHO, und dem Exciter der Fa. Spectra Physics erhalten (Kr-Laser, Erregerlinie $15453,5 \text{ cm}^{-1}$ und $17599,4 \text{ cm}^{-1}$); jeweils Feststoffe in abgeschmolzenen Glaskapillaren. Die CHN-Analysen wurden mit der automatischen Bestimmungsapparatur Typ C,H,N Mikro nach Monar der Fa. Heraeus durchgeführt. Zn wurde nach der sauren Hydrolyse der Proben komplexometrisch bestimmt. Alle Darstellungsreaktionen müssen bei striktem Feuchtigkeitsausschluß in Inertgasatmosphäre durchgeführt werden.

$(CF_3)_2Zn$ -Komplexe

Zu 3 ml (36 mmol) CF_3I wurden bei $-60^\circ C$ 10 ml CCl_3F und 10-15 mmol des Komplexbildners (Glyme, Diglyme, Pyridin) gegeben. Im Verlaufe von ca. 30 Min. wird unter Rühren eine Lösung der zum Komplexbildner stöchiometrischen Menge $(CH_3)_2Zn$ bzw. $(C_2H_5)_2Zn$ in 10 ml CCl_3F zugetropft. Nach kurzer Zeit ist eine immer stärker werdende Trübung zu erkennen. Das Reaktionsgemisch wird bei $-35^\circ C$ 1-2 Tage gerührt, bis NMR-spektroskopisch kein $(CH_3)_2Zn$ bzw. $(C_2H_5)_2Zn$ mehr nachweisbar ist. Zur Aufarbeitung werden bis höchstens $0^\circ C$ alle flüchtigen Bestand-

teile (CH_3I bzw. $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, CCl_3F und überschüssiges CF_3I) im Vakuum abdestilliert. Der $(\text{CF}_3)_2\text{Zn}$ -Komplex bleibt als reinweißer (Glyme, Diglyme) bzw. hellbrauner (Pyridin), sehr hydrolyseempfindlicher Festkörper zurück; eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich; die Ausbeuten sind bezogen auf eingesetztes Dialkylzink quantitativ (NMR-Daten vgl. Tab. 1); Diskussion der Schwingungsspektren [2].

$(\text{CF}_3)_2\text{Zn}\cdot\text{Glyme}$: Zn-Bestimmung: gef. 22,92 % (ber. 22,29 %); im Ölpumpenvakuum bei 20°C Zerfall zu ZnF_2 . IR-Spektren (cm^{-1} ; D = Glyme): 315 m, 395 w, 505 w (δCF_3), 825 m (D), 862 s (D), 973 s ($\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$), 990 sh, 1055 s, 1092 m, 1112 m, 1153 s ($\nu_{\text{s}}\text{CF}_3$), 1162 s, 1194 m, 1246 m, 1280 m. Raman-Spektrum (cm^{-1}): 215 s, (δCF_3), 313 vw, 400 m, 505 m (δCF_3), 515 sh, 573 w, 692 s ($\delta_{\text{s}}\text{CF}_3$), 825 (D), 863 (D), 980 ($\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$), 1010 w, 1025 w, 1080 w, 1128 w, 1153 m, 1250 w, 1283 m und 1485 (D, δCH_3). $\nu(\text{CH})$ von D: 2875 m, 2928 m, 2978 s, 3008 sh, 3045 m.

$(\text{CF}_3)_2\text{Zn}\cdot\text{Diglyme}$: Zn-Bestimmung: gef. 18,95 % (ber. 19,38 %); Zers. im abgeschmolzenen Röhrchen bei 110°C . IR-Spektrum (cm^{-1} , D = Diglyme): 310 m, 355 w, 392 vw, 510 w (δCF_3), 560 w, 606 w, 825 m und 838 m (D), 875 m (D), 965 s ($\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$), 1012 m, 1067 s, 1105 (D), 1145 ($\nu_{\text{s}}\text{CF}_3$), 1155 sh, 1205 m, 1247 m, 1285 m. Raman-Spektrum (cm^{-1}): 210 s (CF_3), 310 w, 360 s, 505 m (δCF_3), 567 m, 688 s (δCF_3), 840 m (D), 878 s (D), 960 m ($\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$), 1033 m, 1073 m, 1108 m, 1128 m, 1150 m ($\nu_{\text{s}}\text{CF}_3$), 1160 m, 1210 w, 1250 m, 1275 m, 1290 m, 1450 m (D) und 1475 m (D).

$(\text{CF}_3)_2\text{Zn}\cdot 2\text{Pyridin}$: Zn-Bestimmung: gef. 17,81 % (ber. 18,09%). Eigenschaften und Spektren stimmen mit den von Liu beschriebenen überein [12].

$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Zn}\cdot\text{Komplexe}$

Zu einer Lösung aus 2,67 ml (20 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ und ca. 10 mmol des Komplexbildners (Pyridin, Diglyme) wird bei 0°C langsam unter Rühren die zum Komplexbildner äquimolare Menge $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ getropft. Beim Erwärmen auf 20°C trübt sich die anfangs klare Lösung, und es fällt ein weißer (Diglyme) bzw. brauner (Pyridin) Festkörper aus, der nach Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, überschüssiges $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$) in reiner Form isoliert wird.

(C₆F₅)₂Zn·Diglyme: Analyse (ber. Werte): 40,71% C (40,49%)
 2,31% H (2,62%), 11,92% Zn (12,26%). Fp. 146-147°C. ¹⁹F-NMR:
 δ(o-F) -117,0 ppm, δ(m-F) -162,5 ppm, δ(p-F) -158,2 ppm.
¹H-NMR: δ(CH₃) 3,30 ppm, δ(CH₂) 3,52 ppm in CD₃CN, IR-Spektrum
 (cm⁻¹, D = Diglyme): 358 m, 488 w, 602 w, 808 w, 840 m (D),
 872 m (D), 943 s (νCF), 1010 m (νCF), 1055 s, 1072 s (νCF),
 1100 sh, 1112 s (νCF und D), 1178 w, 1252 m (C₆F₅-Ring), 1278 w,
 1510 s (C₆F₅-Ring), 1532 m (C₆F₅-Ring), 1638 m (C₆F₅-Ring).
 Raman-Spektrum (cm⁻¹): 180 w, 220 w, 280 m, 353 s (C₆F₅-Ring),
 405 vs (C₆F₅-Ring), 445 s (C₆F₅-Ring), 480 vs (C₆F₅-Ring),
 578 vs (C₆F₅-Ring), 600 vw, 770 w, 843 w (D), 873 m (D), 950 w
 (νCF), 1030 w, 1050 w, 1070 w (νCF), 1100 vw, 1115 vw (νCF und
 D), 1275 w, 1350 w, 1450 m und 1478 m (D), 1640 m (C₆F₅-Ring).
 ν(CH) von D: 2745 m, 2800 m, 2865 m, 2910 w.

(C₆F₅)₂Zn·2Pyridin: Zn-Bestimmung: gef. 11,45 % (ber.
 11,73 %); ¹⁹F-NMR: δ(o-F) -124,5 ppm, δ(m-F) -162,0 ppm,
 δ(p-F) -158,4 ppm. ¹H-NMR: δ(o-H) 8,63 ppm, δ(m-H) 7,50 ppm,
 δ(p-H) 7,95 ppm.

Reaktionen von R₂Zn (R = CH₃, C₂H₅) mit C₂F₅I in Diglyme

Die Reaktionslösung aus den stöchiometrischen Mengen Di-
 glyme (14,5 mmol) und R₂Zn (14,5 mmol) sowie einem Überschuß
 an C₂F₅I (38,2 mmol) wird analog der Darstellung von (CF₃)₂Zn·
 Diglyme hergestellt und anschließend bei 0°C gerührt. Es er-
 folgt langsam Gelbfärbung; die Bildung eines Niederschlags ist
 jedoch nicht zu erkennen. Die Reaktion wird NMR-spektrosko-
 pisch verfolgt; es entsteht CH₃I bzw. C₂H₅I sowie (C₂F₅)₂Zn
 und C₂F₅ZnCH₃ bzw. C₂F₅ZnC₂H₅. Während der 2-wöchigen Versuchs-
 dauer nimmt die Signalintensität von (C₂F₅)₂Zn zu, von C₂F₅ZnR
 (R = CH₃, C₂H₅) ab (mit Iod reagiert nur C₂F₅ZnR zu C₂F₅ZnI +
 RI, (C₂F₅)₂Zn wird nicht angegriffen). Nach Abdestillieren al-
 ler flüchtigen Bestandteile im Vakuum bleibt ein gelbes Öl zu-
 rück, dessen NMR-Spektrum immer noch auf ein Gemisch aus
 C₂F₅ZnR und (C₂F₅)₂Zn hinweist. Es gelang nicht, (C₂F₅)₂Zn·
 Diglyme als Festkörper in reiner Form zu isolieren.

Reaktionen von R_2Zn ($R = CH_3, C_2H_5$) mit $i-C_3F_7I$ in Diglyme

Die Reaktion von $i-C_3F_7I$ (21,2 mmol), Diglyme (9,6 mmol) und $(C_2H_5)_2Zn$ (9,6 mmol) verläuft analog wie die Reaktion mit C_2F_5I . Werden nach 2-wöchiger Reaktionszeit die flüchtigen Bestandteile abdestilliert, wird ein feinpulvriger, schwach gelblicher Festkörper erhalten, dessen NMR-Spektrum in CD_3CN -Lösung neben $(i-C_3F_7)_2Zn$ noch auf das Vorliegen einer zweiten, bisher nicht identifizierten $i-C_3F_7Zn$ -Verbindung hinweist. Da im 1H -NMR-Spektrum nur die Signale von Diglyme zu beobachten sind, kann es sich bei der zweiten Substanz nicht um $i-C_3F_7ZnC_2H_5$ handeln. Eine Trennung des Gemisches gelang nicht. Fp. des Festkörpers $55-56^\circ C$. Analyse: 16,06 % Zn (ber. für $(i-C_3F_7)_2Zn \cdot Diglyme$: 12,17 %; $i-C_3F_7ZnC_2H_5 \cdot Diglyme$: 16,46 %; $i-C_3F_7ZnF \cdot Diglyme$: 16,88 %).

DANKSAGUNG

Dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Unterstützung unserer Arbeit gedankt.

LITERATUR

- 1 Teil der Dissertation von H. Lange, Universität Dortmund, 1983.
- 2 H. Lange und D. Naumann, J. Fluorine Chem., 26, 1 (1984).
- 3 R.N. Haszeldine und E.G. Walaschewski, J. Chem. Soc. 1953, 3607.
- 4 W.T. Miller jr., E. Bergman und A.H. Fainberg, J. Am. Chem. Soc. 79, 4159 (1957).
- 5 R.D. Chambers, W.K.R. Musgrave und J. Savory, J. Chem. Soc. 1962, 1993.
- 6 T.M. Keller und P. Tarrant, J. Fluorine Chem. 6, 297 (1975).
- 7 A. Sekiya und N. Ishikawa, Chem. Lett. 1977, 81.
- 8 H. Blancou und A. Commeyras, J. Fluorine Chem. 20, 255 (1982).

- 9 S. Benefice, H. Blancou und A. Commeyras, J. Fluorine Chem. 23, 47, 57 (1983).
- 10 K.J. Klabunde, M.S. Key und J.Y.F. Low, J. Am. Chem. Soc 94, 999 (1972).
- 11 E.K.S. Liu und L.B. Asprey, J. Organomet. Chem. 169, 249 (1979).
- 12 E.K.S. Liu, Inorg. Chem. 19, 266 (1980).
- 13 J.G. Noltes und J.W.G. van den Hurk, J. Organomet. Chem 1, 377 (1964).
- 14 P. Sartori und M. Weidenbruch, Chem. Ber. 100, 3016 (1967).
- 15 H. Lange und D. Naumann, in Vorbereitung.