

Received: June 30, 1987; accepted: September 22, 1987

DIE THERMOLYSE DER (TRIFLUORMETHYL)HALOGENGERMANE

REINT EUJEN

Anorganische Chemie, FB 9, Universität-GH, D-5600 Wuppertal (B.R.D.)

SUMMARY

While halide exchange in (trifluoromethyl)germanium halides, $(CF_3)_nGeX_{4-n}$, takes place at ambient temperature, scrambling of the CF_3 groups is observed above $135^\circ C$. At higher temperatures the CF_3 groups are degraded, CF_2 being eliminated. Exchange and decomposition rates decrease in the order $F > Cl > Br > I$. The exchange of both halides and CF_3 groups as well as the lower stability of the halides with respect to alkyl or hydrogen derivatives is attributed to the ability of the halides to form bridged transition states.

ZUSAMMENFASSUNG

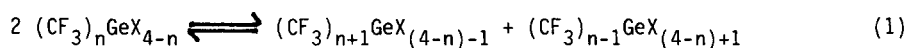
Während Halogenaustausch in (Trifluormethyl)halogengermanen, $(CF_3)_nGeX_{4-n}$, bereits bei Raumtemperatur erfolgt, wird die Übertragung von CF_3 -Gruppen erst oberhalb von $135^\circ C$ beobachtet, die bei höheren Temperaturen zunehmend vom Abbau der CF_3 -Gruppen unter Eliminierung von CF_2 überlagert wird. Austausch- und Zersetzungsgeschwindigkeit nehmen in der Reihe $X = F > Cl > Br > I$ ab. Die Ausbildung halogenverbrückter Übergangszustände wird als Ursache für den Austausch von Halogenen und CF_3 -Gruppen sowie die im Vergleich zu Alkyl- oder Wasserstoffderivaten geringere Stabilität diskutiert.

(Trifluormethyl)halogengermane, $(CF_3)_nGeX_{4-n}$ ($X = F, Cl, Br, I$), zeichnen sich durch ihre hohe thermische Belastbarkeit aus [1]. Während entsprechende Silane wie CF_3SiF_3 [2] oder Stannane, z.B. $(CF_3)_4Sn$ [1], sich bei ca. $80^\circ C$

innerhalb weniger Stunden quantitativ zersetzen, beträgt die Halbwertszeit von $(\text{CF}_3)_4\text{Ge}$ bei 195°C ca. 5 Tage. Mit sinkendem CF_3 -Gehalt steigt die Stabilität der Germane weiter an.

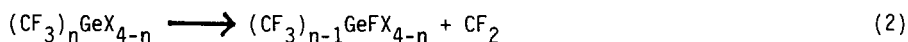
Neben Halogenaustausch, der bereits bei Raumtemperatur abläuft, bestimmen zwei Reaktionstypen das thermische Verhalten der (Trifluormethyl)-germane:

(a) Transfer von CF_3 -Gruppen (Dismutierung) nach



und

(b) Ausbildung von Ge-F-Bindungen nach



unter Eliminierung von Difluorcarben, das in Abwesenheit von Carbenfängern in der Regel quantitativ zum Perfluorcylopropan trimerisiert.

Reaktionstyp (1) ist oberhalb von ca. 135°C zu beobachten und wurde erstmalig zur Darstellung von $(\text{CF}_3)_2\text{GeI}_2$ aus CF_3GeI_3 ($+ \text{GeI}_2 + \text{CF}_3\text{I}$) [3] genutzt. Oberhalb von 160°C wird Reaktion (1) zunehmend von der Zersetzung nach (2) überlagert. Die Geschwindigkeit beider Reaktionen steigt von den Iodiden zu den Fluoriden leicht an. Ersatz der Halogenfunktion gegen Alkylgruppen oder Wasserstoff erhöht die thermische Stabilität gegenüber den Iodiden um ca. 50°C , wobei die CF_3 -Übertragung nicht mehr beobachtet wird.

Typische Produktverteilungen der Thermolyse von $(\text{CF}_3)_4\text{Ge}$, $(\text{CF}_3)_3\text{GeI}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{GeI}_2$ bei 175°C sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wobei die Zusammensetzung der Gemische ^{19}F -NMR-spektroskopisch [4] an in 4 mm-Glasampullen abgeschmolzenen Proben verfolgt wurde. Die Zersetzung des $(\text{CF}_3)_4\text{Ge}$ zeigt, daß der Abbau der ersten CF_3 -Gruppe vergleichsweise langsam verläuft. Die entstehende Ge-F-Funktion führt vermutlich durch Ausbildung eines fluorverbrückten Übergangszustandes zu einer erheblichen Beschleunigung

TABELLE 1

Produktverteilungen (Mol%) der Thermolysereaktionen bei 175°C für die Verbindungen $(CF_3)_nGeI_{4-n}$ ($n = 2-4$)

Reaktionszeit (Tage)	$(CF_3)_4Ge$ 7	$(CF_3)_3GeI$ 24	$(CF_3)_2GeI_2$ 32
$(CF_3)_4Ge$	49.4	10.5	1.5
$(CF_3)_3GeI$	-	25.8	16.5
$(CF_3)_2GeI_2$	-	20.8	33.4
CF_3GeI_3	-	2.1	29.0
$(CF_3)_3GeF$	7.4	4.3	0.7
$(CF_3)_2GeF_2$	14.2	5.7	1.1
$(CF_3)_2GeFI$	-	8.1	4.7
CF_3GeF_3	25.9	13.4	2.5
CF_3GeF_2I	-	6.7	3.9
CF_3GeFI_2	-	2.4	6.7
GeF_4	3.1	-	-

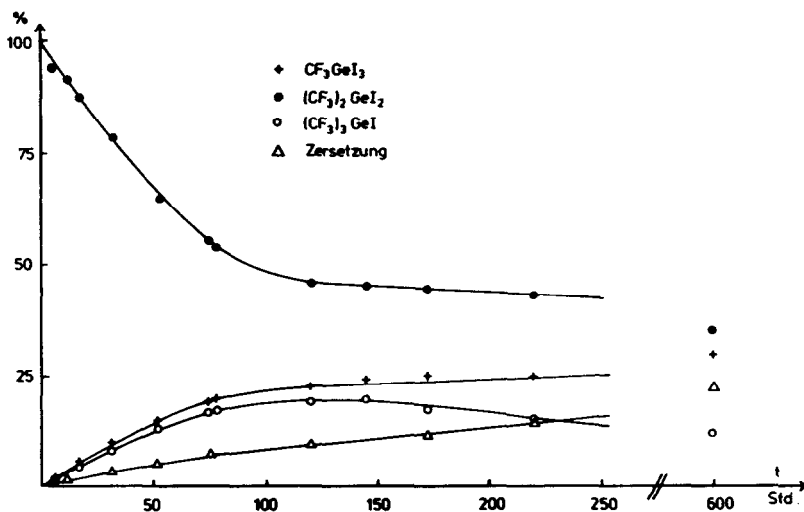
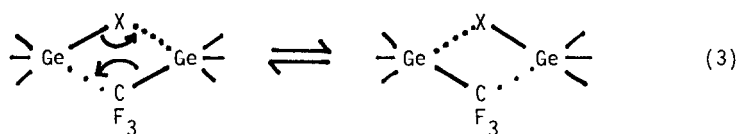


Abb. 1. Zeitabhängigkeit der Produktverteilung der Thermolyse des $(CF_3)_2GeI_2$ bei 195°C.

der CF_2 -Eliminierung. Der zeitliche Ablauf der Thermolyse ist in Abb. 1 am Beispiel des $(\text{CF}_3)_2\text{GeI}_2$ dargestellt. Nach ca. 100 Stunden bei 195°C hat sich ein 2:1:1-Gleichgewicht der Hauptkomponenten $(\text{CF}_3)_2\text{GeI}_2$, $(\text{CF}_3)_3\text{GeI}$ und CF_3GeI_3 nach (1) eingestellt, das im weiteren Verlauf durch die langsamere Zersetzung nach (2) gestört wird. Die Zersetzungsprodukte (vgl. Tab. 1) sind wiederum in komplexe Gleichgewichte mit Halogen- und CF_3 -Austausch einbezogen. Infolge ihrer geringeren thermischen Stabilität durchlaufen die Anteile an $(\text{CF}_3)_3\text{GeI}$ und $(\text{CF}_3)_4\text{Ge}$ bei ca. 140 Stunden ein Maximum, während der Gehalt an mono- CF_3 -substituierten Germanen kontinuierlich ansteigt. Selbst nach zweimonatiger Reaktionszeit konnten nur geringe Mengen der Zersetzungsprodukte GeI_4 und GeF_4 nachgewiesen werden; die gemischten Vertreter $\text{GeX}_{4-n}\text{F}_n$ sind unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil, können aber bei Raumtemperatur aus GeX_4 und AgF im Gemisch gewonnen werden [4].

Die im Vergleich zu Alkylderivaten höhere Reaktivität der Halogengermane legt nahe, daß der Übergangszustand für die Übertragung von CF_3 -Gruppen durch Halogenbrücken stabilisiert wird. Die Existenz von Fluorbrücken konnte für das kristalline $(\text{CF}_3)_3\text{GeF}$ ramanspektroskopisch nachgewiesen werden [5]. Beim Mischen unterschiedlicher Halogenide erfolgt der Halogen- austausch bereits bei Raumtemperatur und führt innerhalb weniger Minuten zu einer statistischen Verteilung, wobei die Austauschgeschwindigkeit in der Reihe $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ leicht abnimmt. Die erheblich schlechteren Donor- qualitäten der CF_3 -Gruppe machen sich in der vergleichsweise hohen Akti- vierungsenergie für den Übergangszustand nach (3) bemerkbar, die von der Stärke der Halogenbrücke abhängig ist.



So ist die Einstellung des Gleichgewichts nach (1) ausgehend vom $(\text{CF}_3)_3\text{GeF}$ bereits nach 24 Stunden bei 135°C abgeschlossen, da Fluor stabilere Brücken als seine schwereren Homologen ausbildet. Fixiert ist die Ge-X-Ge-Brücke nach (3) in den Bis[tris(trifluormethyl)germyl]chalkogeniden $[(\text{CF}_3)_3\text{Ge}]_2\text{E}$ (E = S, Se, Te), die bereits bei 120°C bevorzugt eine CF_3 -Gruppe übertragen und $(\text{CF}_3)_4\text{Ge}$ abspalten, während bei dem nahezu linearen Oxid nach einem komplexeren Mechanismus unter CO-Abspaltung $(\text{CF}_3)_3\text{GeF}$ gebildet wird [6]. Die Eliminierung von CF_2 wird bei diesen Temperaturen nicht beobachtet.

DANKSAGUNG

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

REFERENZEN

- 1 R.J. Lagow, R. Eujen, L.L. Gerchman und J.A. Morrisson, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 1722.
- 2 K.G. Sharp und T.D. Coyle, Inorg. Chem., 11, (1972) 1259.
- 3 H. Bürger und R. Eujen, J. Organometall. Chem., 88 (1975) 165.
- 4 R. Eujen und R. Mellies, J. Fluorine Chem., 22 (1983) 263.
- 5 R. Eujen und H. Bürger, Spectrochim. Acta, 35A (1979) 549.
- 6 R. Eujen, F.E. Laufs und H. Oberhammer, Z. Anorg. Allg. Chem., zur Veröffentlichung eingereicht.