

Synthese und Struktur von Difluor-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]silan

Jan-Karel Buijink, Mathias Noltemeyer und Frank T. Edelmann*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, W-3400 Göttingen (Deutschland)

(Eingegangen den 2. Februar 1992; akzeptiert den 12. Juni 1992)

Abstract

2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl-lithium ($=R_FLi$) reacts with $SiCl_4$ in a 2:1 molar ratio to give $(R_F)_2SiF_2$ (**1**) exclusively. The formation of **1** is a result of Cl/F exchange between an intermediate $(R_F)_2SiCl_2$ and the CF_3 groups of the ligand. The structure of **1** has been determined by X-ray crystallography. The preparation of $(R_F)_2SbCl$ (**2**) is also described.

Zusammenfassung

2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl-lithium ($=R_FLi$) reagiert mit $SiCl_4$ im Molverhältnis 2:1 ausschliesslich zu $(R_F)_2SiF_2$ (**1**). Die Bildung von **1** resultiert aus einem Cl/F-Austausch zwischen intermediär gebildetem $(R_F)_2SiCl_2$ und CF_3 -Gruppen des Liganden. Die Struktur wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Darüber hinaus wird die Darstellung von $(R_F)_2SbCl$ (**2**) beschrieben.

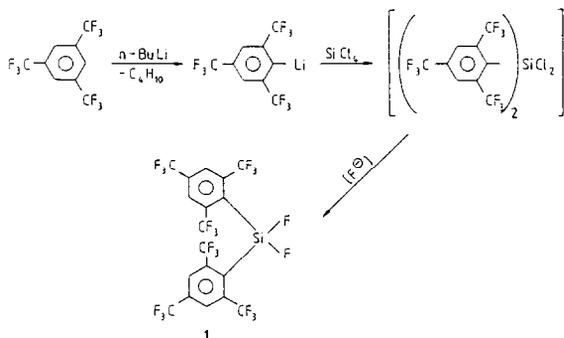
Einleitung

Der 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl-Substituent, 2,4,6- $(CF_3)_3C_6H_2$ ($=R_F$), hat sich innerhalb weniger Jahre zu einem ausserordentlich vielseitigen Synthesebaustein in der Hauptgruppenchemie entwickelt [1]. Durch seine ungewöhnliche Kombination von sterischer und elektronischer Stabilisierung eignet sich dieser Ligand hervorragend zur Synthese von Verbindungen mit niedrigen Koordinationszahlen an Hauptgruppenelementen. Typische Beispiele sind das Diphosphen $R_FP=PR_F$ [2] sowie das Stannylen $(R_F)_2Sn$ [3] und das Plumbylen $(R_F)_2Pb$ [4]. Innerhalb der Gruppe 14 wurden R_F -Derivate des Siliziums bisher noch kaum untersucht. Als einziger Vertreter wurde die Verbindung R_FSiMe_3 [5] beschrieben. Wir haben uns daher für die Reaktion von R_FLi mit $SiCl_4$ interessiert. In der Gruppe 15 ist Antimon bislang das einzige Element, von dem noch keine R_F -Derivate bekannt sind [1]. Derartige Verbindungen sollten durch Umsetzung von R_FLi mit $SbCl_3$ in verschiedenen Stöchiometrien leicht zugänglich sein.

*Author to whom all correspondence should be addressed.

Ergebnisse und Diskussion

1,3,5-Tris(trifluormethyl)benzol [2] wurde durch Zugabe von n-Butyllithium metalliert und das so erhaltene R_FLi [2, 5] durch Trocknen im Vakuum weitgehend von anhaftendem Ether befreit. Die nachfolgende Umsetzung mit $SiCl_4$ im Molverhältnis 2:1 wurde in siedendem Toluol durchgeführt (3 d Rückfluss). Als einziges toluollösliches Produkt wurde mit geringer Ausbeute (c. 20%) eine farblose, kristalline Substanz isoliert, die sich überraschend als Difluor-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]silan herausstellte:



Das Difluorsilan **1** ist durch Kristallisation aus Heptan oder durch Sublimation ($40\text{ }^\circ\text{C}/5 \times 10^{-2}$ Torr) leicht in analysenreiner Form erhältlich. Die Bildung von **1** lässt sich nur durch Cl/F-Austauschreaktionen eines intermediär gebildeten Dichlor-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]silans mit CF_3 -Gruppen des Liganden erklären. Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **1** treten die *ortho*- CF_3 -Gruppen bei -57.0 ppm als Triplett und die *para*- CF_3 -Gruppen bei -63.9 ppm als Singulett in Resonanz. Das Signal der direkt an Si gebundenen Fluoratome erscheint als Multipllett bei -124.2 ppm. Im EI-Massenspektrum tritt mit geringer Intensität (3%) der Molekülpeak auf (m/z 628). Der intensitätsstärkste Peak ist dem Fragmentation $R_FSiF_2^+$ zuzuordnen (m/z 347). Allerdings finden sich im Massenspektrum keinerlei Hinweise auf Fragmente mit C-Cl-Bindungen, sodass sich über den Bildungsmechanismus von **1** keine eindeutigen Aussagen machen lassen. Das IR-Spektrum zeigt die Absorptionen der CF_3 -Gruppen bei 1198 , 1157 and 1126 cm^{-1} . Ein Versuch, durch reduktive Dimerisierung von **1** zum Disilen-Derivat $(R_F)_2Si=Si(R_F)_2$ zu gelangen, führte nicht zum Erfolg. Eine Umsetzung von **1** mit Natriumnaphthalid [6] lieferte lediglich schwarze, unlösliche Zersetzungsprodukte. Vermutlich sind auch die CF_3 -Gruppen der R_F -Substituenten gegenüber dem starken Reduktionsmittel nicht inert.

Farblose Einkristalle von **1** wurden durch langsames Abkühlen einer heissgesättigten Lösung in n-Heptan auf Raumtemperatur erhalten. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur. Atomkoordinaten und isotrope Thermalparameter sind in Tabelle 1 angegeben. Tabelle 2 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Das Siliziumatom ist verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei der

TABELLE 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von Verbindung 1

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq) ^a
Si	623(2)	9126(1)	2836(1)	56(1)
F(1)	-608(3)	10318(2)	3457(3)	87(1)
F(2)	2047(3)	9524(3)	1880(2)	87(1)
C(11)	-247(4)	8584(3)	1850(3)	53(1)
C(12)	531(4)	7413(3)	1402(3)	53(1)
C(12A)	2129(5)	6505(4)	1578(4)	67(1)
F(12A)	1887(4)	5643(3)	2490(3)	128(1)
F(12B)	3096(4)	5968(3)	617(3)	113(1)
F(12C)	2979(3)	7036(3)	1902(3)	93(1)
C(13)	-120(5)	7020(4)	686(3)	62(1)
C(14)	-1533(4)	7749(4)	399(3)	60(1)
C(14A)	-2222(3)	7329(3)	-346(3)	85(1)
F(14A)	-3809(3)	7812(6)	-86(5)	200(1)
F(14B)	-1676(6)	7645(4)	-1494(3)	116(1)
F(14C)	-1745(6)	6132(3)	-314(5)	145(1)
F(14D)	-3178(6)	8198(5)	-914(5)	147(1)
F(14E)	-1197(6)	6480(5)	-1060(5)	192(1)
F(14F)	-3297(5)	6819(5)	328(5)	123(1)
C(15)	-2282(4)	8935(4)	774(3)	68(1)
C(16)	-1649(4)	9363(3)	1475(3)	54(1)
C(16A)	-2505(5)	10685(4)	1734(4)	76(1)
F(16A)	-3549(4)	11306(3)	1080(3)	128(1)
F(16B)	-3406(3)	10821(3)	2919(3)	103(1)
F(16C)	-1495(3)	11320(2)	1516(3)	88(1)
C(21)	1304(4)	8039(3)	4139(3)	50(1)
C(22)	396(4)	7307(3)	4940(3)	51(1)
C(22A)	-1247(5)	7391(4)	4883(4)	64(1)
F(22A)	-2000(3)	8476(3)	4333(2)	88(1)
F(22B)	-2284(3)	7315(3)	5953(3)	107(1)
F(22C)	-1173(4)	6573(3)	4218(3)	119(1)
C(23)	937(5)	6493(4)	5857(3)	66(1)
C(24)	2403(4)	6356(3)	6056(3)	60(1)
C(24A)	2990(3)	5451(3)	7030(3)	90(1)
F(24A)	2256(6)	4633(4)	7442(5)	175(1)
F(24B)	4555(4)	4851(5)	6695(4)	165(1)
F(24C)	2704(6)	5954(4)	8005(3)	121(1)
F(24D)	3427(7)	4321(3)	6775(6)	143(1)
F(24E)	4198(5)	5623(6)	7232(6)	171(1)
F(24F)	1881(6)	5494(6)	8069(4)	136(1)
C(25)	3277(4)	7074(4)	5356(3)	67(1)
C(26)	2764(4)	7942(4)	4406(3)	56(1)
C(26A)	3766(5)	8736(4)	3767(4)	76(1)
F(26A)	4796(4)	8709(3)	4365(3)	132(1)
F(26B)	2874(3)	9923(3)	3628(3)	90(1)
F(26C)	4691(3)	8394(3)	2654(3)	108(1)

^aÄquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

TABELLE 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in Verbindung 1

Si—F(1)	155.7(3)	F(1)—Si—F(2)	105.8(2)
Si—F(2)	156.2(3)	F(1)—Si—C(11)	112.8(2)
Si—C(11)	191.3(5)	F(1)—Si—C(21)	103.3(2)
Si—C(21)	188.8(4)	F(2)—Si—C(11)	102.8(2)
		F(2)—Si—C(21)	112.6(2)
		C(11)—Si—C(21)	119.1(2)

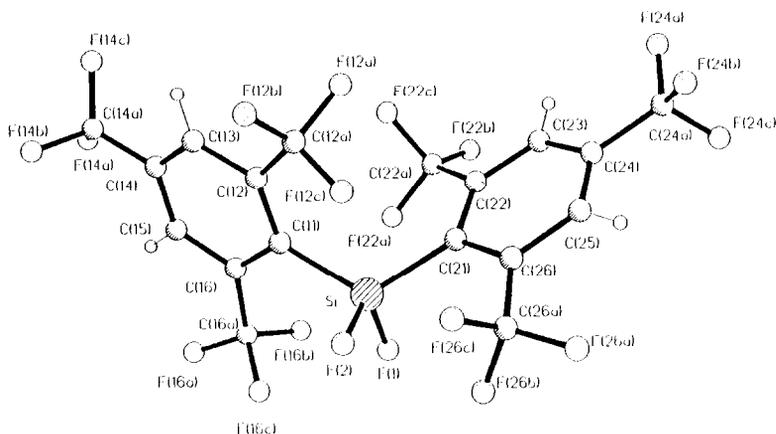
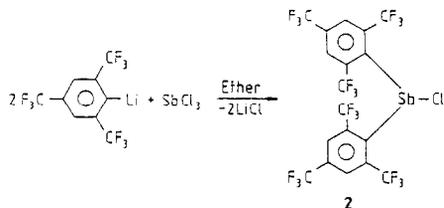


Abb. 1. Molekülstruktur von Verbindung 1.

F—Si—F-Winkel $105.8(2)^\circ$ beträgt. Mit 155.7 und 156.2 pm liegen die Si—F-Abstände im normalen Bereich typischer Silizium—Fluor-Bindungslängen [7].

Innerhalb der Gruppe 15 wurden R_F -Derivate des Antimons bislang noch nicht beschrieben [1]. Das schwerere Homologe Bismut bildet die trisubstituierte Verbindung $(R_F)_3Bi$ [8]. Wasserfreies Antimontrichlorid wurde mit R_FLi in den Molverhältnissen 1:2 und 1:3 in Diethylether zur Reaktion gebracht. In beiden Fällen wurde das gleiche Produkt erhalten, das sich aufgrund der spektroskopischen und analytischen Daten als das Disubstitutionsprodukt $(R_F)_2SbCl$ (**2**) erwies:



Durch Umkristallisieren aus Hexan liess sich **2** in Form von grossen, farblosen Kristallen erhalten. Hinweise auf die Bildung eines 3:1-Produkts ergaben sich nicht. Offenbar ist die Verbindung $(R_F)_3Sb$ aus sterischen Gründen nicht stabil. Das Massenspektrum von **2** zeigt mit niedriger Intensität (2%) den

Molekülpeak bei m/z 720. Der intensitätsstärkste Peak lässt sich dem Fragmention $R_F\text{SbCl}^+$ (m/z 440) zuordnen. Im IR-Spektrum erscheinen die Absorptionen der CF_3 -Gruppen als starke Banden bei 1200 und 1152 cm^{-1} .

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter trockenem, nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig über Na/Benzophenon getrocknet und vor Gebrauch unter N_2 destilliert. IR-Spektren: Bio-Rad FTS 7, Nujol-Verreibung zwischen KBr-Platten. NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY und Bruker 250 M. Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen.

Difluor-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]silan (1)

Zu 28.2 g (0.1 mol) 1,3,5-Tris(trifluormethyl)benzol [2] in 50 ml Ether tropft man 64 ml (0.1 mol) *n*-Butyl-lithium (15-%ige Lösung in Hexan) so rasch zu, dass der Ether leicht siedet. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand in 150 ml Toluol aufgenommen. Nach vorsichtiger Zugabe von 8.50 g (0.05 mol) SiCl_4 wird das Gemisch weitere 3 d unter Rückfluss gekocht. Der Ansatz wird noch heiss über eine dünne Schicht Celite filtriert. Abkühlen des Filtrats auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ liefert blassgelbe Kristalle, die zur Reinigung nochmals aus *c.* 200 ml siedendem *n*-Heptan umkristallisiert werden. Man erhält 5.85 g (9.3 mmol, 19%) farblose Kristalle vom Schmp. $120\text{ }^\circ\text{C}$.

IR (cm^{-1}): 1286 (st); 1199 (st); 1157 (st); 1126 (st); 951 (m); 916 (m); 887 (m); 712 (m); 688 (m). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS) δ : 7.72 (s, 4H, C_6H_2) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , CFCl_3) δ : -57.0 (t, 12F, *o*- CF_3); -63.9 (s, 6F, *p*- CF_3); -124.2 (m, 2F, SiF_2) ppm. EI-MS m/z (%): 628 (3) [M^+]; 609 (18) [$(\text{R}_F)_2\text{SiF}^+$]; 347 (100) [R_FSiF_2^+]; 243 (37) [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3^+$]. $\text{C}_{18}\text{H}_4\text{F}_{20}\text{Si}$ (628.3): Ber. C, 34.4; H, 0.6%. Gef.: C, 33.5; H, 0.8%.

Chlor-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]stiban (2)

1,3,5-Tris(trifluormethyl)benzol (14.1 g, 0.05 mol) in 50 ml Ether werden wie oben beschrieben mit *n*-Butyl-lithium (32 ml, 15-%ige Lösung in Hexan) metalliert. Nach 12 h werden 3.80 g (16.7 mmol) SbCl_3 portionsweise zugegeben und der Ansatz weitere 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig abgezogen, der Rückstand in 150 ml siedendem Hexan aufgenommen und noch heiss über eine dünne Schicht Celite filtriert. Abkühlen des orangebraunen Filtrats auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ liefert ein hellbraunes, kristallines Rohprodukt. Nach Umkristallisieren aus *c.* 80 ml Hexan erhält man 4.20 g (5.8 mmol, 35%) grosse, farblose Quader vom Schmp. $99\text{ }^\circ\text{C}$.

IR (cm^{-1}): 1624 (st); 1580 (m); 1280 (st); 1200 (st); 1152 (st); 1109 (m); 1082 (m); 1015 (m); 975 (m); 916 (st); 862 (st); 837 (m); 742 (m); 724 (m); 684 (st); 669 (m). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS) δ : 7.77 (s, 4H, C_6H_2) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , CFCl_3) δ : -55.1 (s, 12F, *o*- CF_3); -63.6 (s, 6F, *p*-

CF₃) ppm. EI-MS *m/z* (%): 720 (2) [M⁺]; 701 (5) [M⁺ - F]; 440 (100) [R_FSbCl⁺]; 243 (74) [C₆H₂(CF₂)₂CF₃⁺]. C₁₈H₄ClF₁₈Sb (757.4): Ber.: C, 28.5; H, 0.5; Cl, 4.7%. Gef.: C, 27.3; H, 0.5; Cl, 5.0%.

Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 1

Der Kristall wurde auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit Graphit-monochromatisierter MoK_α-Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm) vermessen (Messtemperatur 20 °C). Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert und mit Hilfe eines Reitermodells verfeinert.

Verbindung 1: C₁₈H₄F₂₀Si, $M_r = 628.3$; $a = 915.0(4)$, $b = 1169.4(5)$, $c = 1169.3(4)$ pm; $\alpha = 78.21(2)$, $\beta = 70.61(2)$, $\gamma = 67.86(2)^\circ$; $V = 1.0886(8)$ nm³; triklin, Raumgruppe P1̄; $Z = 2$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.275$ mm⁻¹; $D_{\text{ber.}} = 1.917$ mg m⁻³; Kristallgrösse, $1.0 \times 0.7 \times 0.5$ mm; 2853 Reflexe gemessen, davon 2828 symmetrieunabhängig und 2468 mit $F > 3\sigma F$ beobachtet; Strukturlösung mit Direktmethoden; $R = 0.064$, $Rw = 0.093$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004F^2$; Restelektronendichte, $0.48 / -0.29 \times 10^{-6}$ e pm⁻³.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55742, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr Herbert W. Roesky für die grosszügige Förderung dieser Arbeit. Für finanzielle Unterstützung sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr Otto Röhm-Gedächtnisstiftung zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 F. T. Edelmann, *Comments Inorg. Chem.*, 12 (1992) 259.
- 2 M. Scholz, H. W. Roesky, D. Stalke, K. Keller und F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 366 (1989) 73.
- 3 H. Grützmacher, H. Pritzkow und F. T. Edelmann, *Organometallics*, 10 (1991) 23.
- 4 S. Brooker, J.-K. Buijink und F. T. Edelmann, *Organometallics*, 10 (1991) 25.
- 5 G. E. Carr, R. D. Chambers, T. F. Holmes und D. G. Parker, *J. Organomet. Chem.*, 325 (1987) 13.
- 6 J. Park, S. A. Batcheller und S. Masamune, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 39.
- 7 F. H. Allen, S. Bellard, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B. G. Hummelink-Peters, O. Kennard, W. D. S. Motherwell, J. R. Rogers und D. G. Watson, *Acta Crystallogr.*, 35 (1979) 2331.
- 8 K. H. Whitmire, D. Labahn, H. W. Roesky, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, 402 (1991) 55.