

# Dismutierungsreaktionen der Trifluormethyl(halogen)stannane, (CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SnX<sub>4-n</sub> (X = Cl, Br, I)

R. Eujen \*, N. Jahn

Anorganische Chemie, Fachbereich 9, Universität-GH, 42097 Wuppertal, Deutschland

Eingegangen den 21. Januar 1994; akzeptiert den 8. Mai 1994

## Abstract

Trifluoromethyl/halide exchange has been studied for (CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SnX<sub>4-n</sub> (n = 1, 2; X = Cl, Br, I) by <sup>19</sup>F NMR spectroscopy at elevated temperature and has been utilized for an improved synthesis of (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub>. The otherwise not readily accessible (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnBr has been obtained in high yield from (CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn and tetrakis(p-tolyl)stannane, followed by low-temperature bromination.

## Zusammenfassung

Der Trifluormethyl/Halogen-Austausch wurde im System (CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SnX<sub>4-n</sub> (n = 1, 2; X = Cl, Br, I) mittels <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie untersucht und für eine verbesserte Synthese von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub> ausgenutzt. Ausgehend von (CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn und Tetrakis(p-tolyl)stannan, gefolgt von einer Tieftemperaturbromierung, konnte (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnBr in hohen Ausbeuten erhalten werden.

**Keywords:** Dismutation reactions; Trifluoromethyl(halogen)stannanes; NMR spectroscopy; IR spectroscopy; Raman spectroscopy; Mass spectrometry

## 1. Einführung

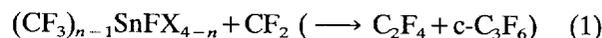
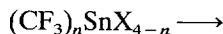
In einer früheren Arbeit berichteten wir über die Dismutierung von Trifluormethyl(halogen)germanen bei Temperaturen oberhalb von 135 °C und schlugen als Mechanismus für den Austausch der CF<sub>3</sub>-Gruppen die Ausbildung von halogenverbrückten Übergangszuständen vor [1]. Halogenbrücken sind ein ausgeprägtes Strukturmerkmal der Halogen(organyl)stannane [2] und wurden auch für (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnMeF durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt [3]. Da Trifluormethyl(halogen)stannane, (CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SnX<sub>4-n</sub>, deutlich Lewis-acider als die entsprechenden Germaniumverbindungen sind, sollte die Dismutierung bei niedrigeren Temperaturen einsetzen. Andererseits ist auch die thermische Stabilität der CF<sub>3</sub>-substituierten Stannane deutlich geringer als die der Germane [4], so daß mit einer präparativ nutzbaren Dismutierungsreaktion ohne signifikante Zersetzung nur in einem engen Temperaturbereich zu rechnen ist.

Gegenstand dieser Arbeit sind Austauschreaktionen in den Systemen (CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SnX<sub>4-n</sub>, (CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn/SnX<sub>4</sub> und (CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn/SnR<sub>4</sub>, letztlich mit dem Ziel, ihr Potential zur Darstellung der nur in unbefriedigenden Ausbeuten

zugänglichen Verbindungen (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub> und (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnX zu nutzen.

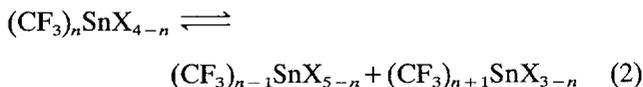
## 2. Ergebnisse

Trifluormethyl(halogen)stannane, (CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SnX<sub>4-n</sub> (X = Cl, Br, I), sind deutlich instabiler als die analogen Germane, wobei die Stabilität mit steigendem CF<sub>3</sub>-Gehalt abnimmt [4]. Krause und Morrison [5] konnten zeigen, daß bei den für die Darstellung aus SnBr<sub>4</sub> und Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nötigen Reaktionstemperaturen von ca. 110 °C lediglich CF<sub>3</sub>SnBr<sub>3</sub> stabil ist, während die Verbindungen mit n = 2–4 zunehmend der Zersetzung unter CF<sub>2</sub>-Eliminierung und Ausbildung der thermodynamisch begünstigten SnF-Bindung unterliegen:



So konnte (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub> lediglich in 10%-iger Ausbeute erhalten werden, wobei ungeklärt blieb, ob die Substanz durch Trifluormethylierung von CF<sub>3</sub>SnBr<sub>3</sub> mittels Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder durch Dismutierung entsprechend der allgemeinen Gl. (2) entsteht [5]:

\* Autor für Korrespondenz.



Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens der Trifluormethyl(halogen)stannane in Abwesenheit von  $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$  wurden die Stannane in 4 mm Glasampullen eingeschmolzen und unter genauer Temperaturkontrolle erwärmt. Der Reaktionsverlauf wurde  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt, die relativen Mengenverhältnisse durch Integration bestimmt.

Entgegen früheren Beobachtungen [6] setzt der Halogen/ $\text{CF}_3$ -Austausch zumindest für  $\text{CF}_3\text{SnX}_3$  unterhalb der Zersetzungstemperatur der Stannane ein, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur, dem Halogen sowie dem  $\text{CF}_3$ -Substitutionsgrad  $n$  abhängt. Der in den Abb. 1 und 2 dargestellte zeitliche Ablauf der Dismutierungen von  $\text{CF}_3\text{SnBr}_3$  bzw.  $(\text{CF}_3)_2\text{SnBr}_2$  bei einer Temperatur von  $76^\circ\text{C}$  zeigt, daß für  $\text{CF}_3\text{SnBr}_3$  ein auch über lange Zeiten stabiles Gleichgewicht ( $K=0.06$ ) erreicht wird, während die Gleichgewichtseinstellung des  $(\text{CF}_3)_2\text{SnBr}_2$  ( $K\sim 0.11$ ) bereits

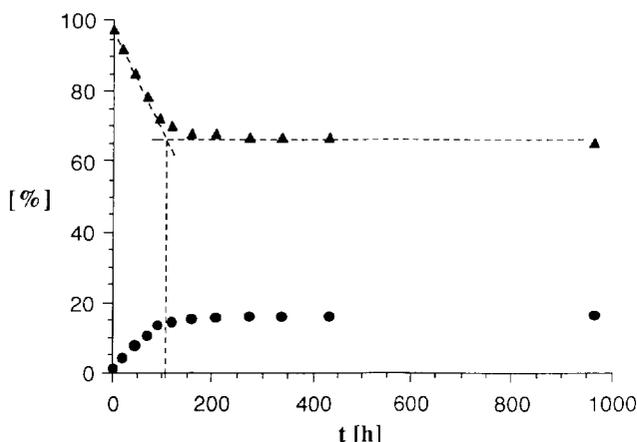


Abb. 1. Dismutierung von  $\text{CF}_3\text{SnBr}_3$  bei  $76^\circ\text{C}$  (Konzentrationen in Mol% ▲,  $\text{CF}_3\text{SnBr}_3$ ; ●,  $(\text{CF}_3)_2\text{SnBr}_2$ ; ---- Bestimmung der Reaktionszeit, vgl. Tabelle 1).

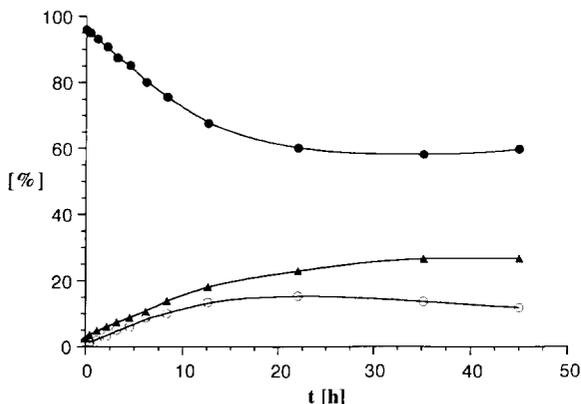


Abb. 2. Dismutierung von  $(\text{CF}_3)_2\text{SnBr}_2$  bei  $76^\circ\text{C}$  (▲,  $\text{CF}_3\text{SnBr}_3$ ; ●,  $(\text{CF}_3)_2\text{SnBr}_2$ ; ○,  $(\text{CF}_3)_3\text{SnBr}$ ).

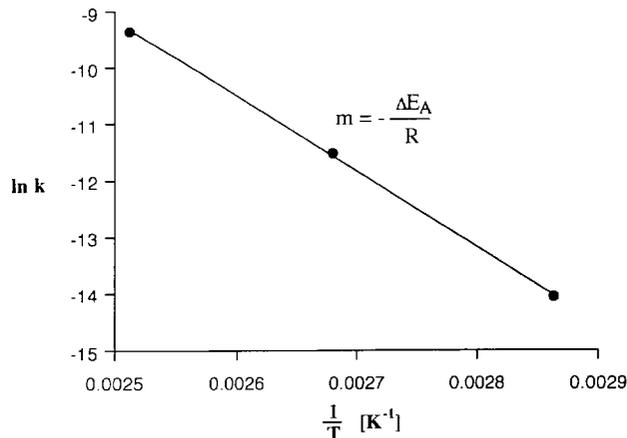


Abb. 3. Bestimmung der Aktivierungsenergie für den  $\text{CF}_3/\text{Br}$ -Austausch aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$ .

nach wenigen Stunden deutlich durch die Zersetzung des  $(\text{CF}_3)_3\text{SnBr}$  nach Gl. (1) gestört wird.

Die thermische Stabilität der mit nur einer  $\text{CF}_3$ -Gruppe substituierten Trifluormethyl(halogen)stannane erlaubt eine Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Dismutierungsgeschwindigkeit, die exemplarisch für  $\text{CF}_3\text{SnBr}_3$  durchgeführt wurde (Tabelle 1). Die Gleichgewichtskonzentrationen sind unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen der Integration nahezu unabhängig von der Temperatur (80%  $\text{CF}_3\text{SnBr}_3$ , 19%  $(\text{CF}_3)_2\text{SnBr}_2$ , 1.0%  $(\text{CF}_3)_3\text{SnBr}$ , Spur  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$ ). Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, die aus der Anfangssteigung des  $\text{CF}_3\text{SnBr}_3$ -Abbaus bestimmt wurde (Abb. 1, Tabelle 1), ergibt sich für die Aktivierungsenergie des  $\text{CF}_3/\text{Halogen}$ -Austausches ein Wert von  $110\text{ kJ mol}^{-1}$  (Abb. 3).

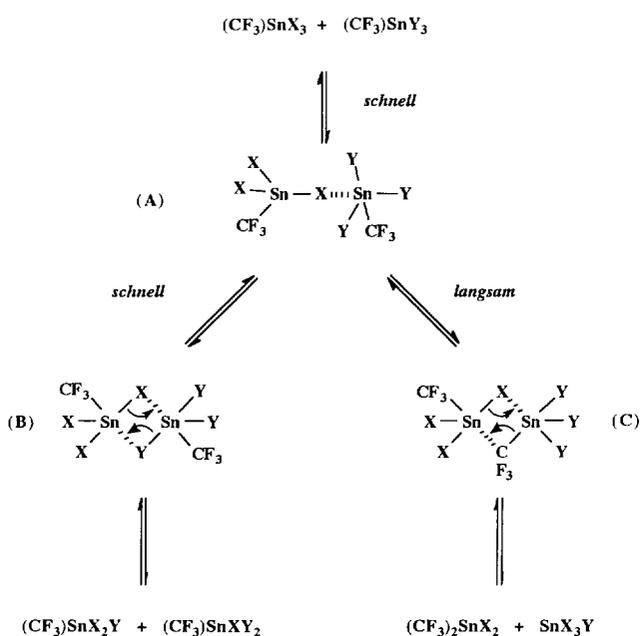
Die Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Art des Halogens wurde für die Reihe  $\text{CF}_3\text{SnX}_3$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) bei einer konstanten Temperatur von  $76^\circ\text{C}$  ermittelt (Tabelle 1). In Übereinstimmung mit der Tendenz zur Ausbildung von Brücken nimmt sie in der Reihe  $\text{I} \ll \text{Br} < \text{Cl}$  zu. Ebenso zeigt der Vergleich von  $\text{CF}_3\text{SnBr}_3$  mit  $(\text{CF}_3)_2\text{SnBr}_2$  eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender  $\text{CF}_3$ -Substitution: Während bei der Dismutierung von  $\text{CF}_3\text{SnBr}_3$  die Gleichgewichtskonzentration bei  $76^\circ\text{C}$  nach ca. 100 h erreicht ist (Abb. 1), ist die Gleichgewichtseinstellung für  $(\text{CF}_3)_2\text{SnBr}_2$  bereits nach ca. 15 h beendet (Abb. 2). Bei  $76^\circ\text{C}$  ist  $(\text{CF}_3)_2\text{SnBr}_2$  noch so stabil, daß auch nach 800 h keine nennenswerte Zersetzung nach Gl. (1) zu beobachten ist. Dagegen wird bei  $100^\circ\text{C}$  ein ca. 20%-iger, bei  $125^\circ\text{C}$  ein 70%-iger Abbau der Verbindung innerhalb von 24 h beobachtet.

Die Ergebnisse unterstützen den bereits für die analogen Germane vorgeschlagenen Mechanismus eines halogenverbrückten Übergangszustandes [1]. Erster Schritt (Schema 1) dürfte die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung mit einer halogenverbrückten Struktur A

Tabelle 1

Geschwindigkeitskonstanten  $k^a$  und Gleichgewichtskonzentrationen  $^b$  der Dismutierungsreaktionen von  $\text{CF}_3\text{SnX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und  $(\text{CF}_3)_2\text{SnBr}_2$ 

$\text{CF}_3\text{SnX}_3$ , $X =$	Temperatur (°C)	$k \times 10^6$ ( $\text{s}^{-1}$ )	Reaktionszeit $^c$ (h)	Gleichgewichtskonzentrationen (%)		
				$\text{CF}_3\text{SnX}_3$	$(\text{CF}_3)_2\text{SnX}_2$	$(\text{CF}_3)_3\text{SnX}$
Cl	76	2.7	40	80.9	18.2	0.9
Br	76	0.79	106	80.0	19.0	1.0
	100	9.8	12	79.5	19.7	0.8
I	125	86	1.5	77.8	21.2	1.0
	76	0.15	950	75.5	23.2	1.3
$(\text{CF}_3)_2\text{SnBr}_2$	76	7.4	13	23.4	59.6	17.0

<sup>a</sup> Ermittelt aus der Anfangssteigung ( $k = -dN/N_0 dt$ ).<sup>b</sup> Nur  $\text{CF}_3$ -haltige Verbindungen.<sup>c</sup> Graphisch ermittelte Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts (vgl. Abb. 1).

Schema 1.

sein, aus der die Ausbildung eines viergliedrigen Übergangszustands möglich ist. Dabei ist der unter Beteiligung zweier Halogenatome gebildete Übergangszustand B aufgrund der im Vergleich zur  $\text{CF}_3$ -Gruppe wesentlich besseren Donor-Eigenschaften der Halogene thermodynamisch begünstigt: Beim Mischen unterschiedlicher Halogenstannane ( $X \neq Y$ ) entsteht bereits bei Raumtemperatur spontan eine statistische Verteilung, wobei die in Tabelle 2 für die Reihe  $\text{CF}_3\text{SnX}_2\text{Y}$  aufgelisteten  $^{19}\text{F}$ -NMR-Parameter stetig variieren. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt mit einer vergleichsweise hohen Aktivierungsenergie von ca.  $110 \text{ kJ mol}^{-1}$  ist die Bildung des Übergangszustands C, der durch eine starke Halogenbrücke (z.B.  $X = \text{Cl}$ ) begünstigt wird. Die mit dem  $\text{CF}_3$ -Substitutionsgrad ansteigende Austauschgeschwindigkeit kann partiell auf die größere statistische Wahrscheinlichkeit für die  $\text{CF}_3$ -Übertragung zurückgeführt werden.

Tabelle 2

 $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten ( $\delta^{19}\text{F}$  [ppm]  $^a/J(^{119}/^{117}\text{SnF})$  [Hz]) gemischter Trifluor-methyl(halogen)stannane,  $\text{CF}_3\text{SnX}_2\text{Y}$  ( $X, Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

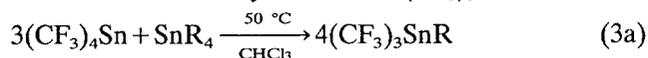
$X =$	$Y =$		
	Cl	Br	I
Cl	-44.8 965/923	-47.0 926/887	-47.8 856/818
Br	-48.1 895/855	-48.4 878/839	-49.5 796/762
I	-49.4 768/734	-51.2 740/706	-51.9 690/659

<sup>a</sup> Die Chemischen Verschiebungen sind deutlich von der Zusammensetzung der Gemische abhängig, vgl. auch Lit. [6].

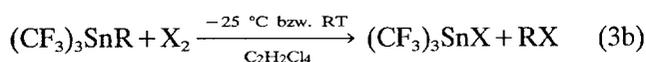
Die Reaktionsbedingungen der Trifluormethylierung von  $\text{SnBr}_4$  mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  [5,6] weisen daraufhin, daß die Bildung von  $(\text{CF}_3)_2\text{SnBr}_2$  im wesentlichen auf der Dismutierung von  $\text{CF}_3\text{SnBr}_3$  beruht, die somit gezielt zur Synthese eingesetzt werden kann. Die Temperatur muß allerdings in einem engen Bereich gehalten werden, um zum einen eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu gewährleisten, zum anderen die Zersetzung zu begrenzen. Durch Erwärmen von  $\text{CF}_3\text{SnBr}_3$  auf  $100^\circ\text{C}$  konnte  $(\text{CF}_3)_2\text{SnBr}_2$  in 62%-iger Ausbeute erhalten werden, indem es durch Abdestillieren unter vermindertem Druck ständig dem Gleichgewicht entzogen wurde.

Um die Darstellung des  $(\text{CF}_3)_3\text{SnX}$  zu optimieren, wurde der Halogen/ $\text{CF}_3$ -Austausch im System  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}/\text{SnX}_4$  untersucht. Während der Austausch mit  $X = \text{Br}$  bei  $76^\circ\text{C}$  so langsam verläuft, daß die Zersetzung des  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  bereits dominiert, findet der Austausch mit  $X = \text{Cl}$  in einem wesentlich kürzeren Zeitraum statt. Als präparative Methode ist diese Reaktion jedoch ungeeignet, da die weitere Dismutierung zu einem nur sehr aufwendig trennbaren Gemisch aller Glieder der Reihe  $(\text{CF}_3)_n\text{SnCl}_{4-n}$  führt.

Gegenüber dem Halogen/CF<sub>3</sub>-Austausch erfordert ein Alkyl/CF<sub>3</sub>-Austausch eine geringere thermische Aktivierung und kann erfolgreich zur Synthese von Tris(trifluormethyl)alkylstannanen eingesetzt werden [7,8]. Die weitere Derivatisierung zu (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnX erfordert allerdings die Abspaltung der Alkylgruppe, die mit Halogenen ebenso wie bei den entsprechenden Plumbanen nicht möglich ist [9]. Im Gegensatz hierzu reagieren Aryl-Funktionen mit Halogenen selektiv und in hohen Ausbeuten, so daß Sequenz (3) den Weg zu einer verbesserten Synthese von (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnX eröffnet.



(R = Phenyl, *p*-Tolyl)



(X = Br, I)

Die Bromierung des Tris(trifluormethyl)-*p*-tolylstannans bei –25 °C führt in 94%-iger Ausbeute bzgl. des eingesetzten (CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn zu (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnBr. Die entsprechende Reaktion mit Iod erfordert Raumtemperatur und ergibt Ausbeuten von ca. 73%.

### 3. Experimentelle

#### 3.1. Thermolyse von CF<sub>3</sub>SnX<sub>3</sub> und (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub>

In einer 4 mm Glasampulle wurden je 300 mg des Trifluormethyl(halogen)stannans abgeschmolzen und im Trockenschrank auf 76 °C (X = Cl, Br, I) bzw. 100 °C und 125 °C (X = Br) erwärmt, wobei der Reaktionsverlauf sowie die relative Produktverteilung (Tabelle 1) <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch ermittelt wurden.

#### 3.2. Umsetzung von (CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn mit SnCl<sub>4</sub>

In einer 4 mm Glasampulle werden 50 mg (0.125 mmol) (CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn und 130 mg (0.5 mmol) SnCl<sub>4</sub> eingeschmolzen und im Ölbad unter genauer Temperaturkontrolle auf 76 °C erwärmt. Der Reaktionsverlauf wurde <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch verfolgt:

Reaktionszeit (h)	(CF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Sn (%)	(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnX (%)	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnX <sub>2</sub> (%)	CF <sub>3</sub> SnX <sub>3</sub> (%)
2	50.6	15.9	7.9	25.6
20	–	0.8	13.5	85.7

#### 3.3. Bis(trifluormethyl)dibromstannan, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub>

CF<sub>3</sub>SnBr<sub>3</sub> (50 g, 117 mmol) werden unter reduziertem Druck (*p* = 500 ± 15 mbar) auf 110 °C erhitzt, wobei entstehendes (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub> ständig über eine 30 cm

Vigreuxkolonne abdestilliert wird. Aus dem Destillationssumpf werden mittels fraktionierter Kondensation 17 g CF<sub>3</sub>SnBr<sub>3</sub> zurückgewonnen. Ausbeute: 10 g (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub> (62% bezogen auf umgesetztes Edukt).

#### 3.4. Tris(trifluormethyl)phenylstannan, (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnPh

In einer Schraubampulle werden 0.18 g (0.5 mmol) SnPh<sub>4</sub> und 0.5 g (1.27 mmol) (CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn in 1 ml CHCl<sub>3</sub> gelöst. Nach fünfstündigem Rühren bei 70 °C wird fraktioniert kondensiert. Das Produkt verbleibt als farblose Flüssigkeit in einer –45 °C-Falle. Ausbeute: 0.35 g (52%).

NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ(<sup>19</sup>F) –41.8 ppm, <sup>2</sup>J(<sup>119/117</sup>SnF) = 449/429 Hz, <sup>4</sup>J(FF) = 3.0 Hz; δ(<sup>119</sup>Sn) –283.6 ppm; δ(<sup>1</sup>H<sub>o,m,p</sub>) 7.5 ppm; δ(<sup>13</sup>CF<sub>3</sub>) 134.7 ppm, <sup>1</sup>J(CF) = 353.4 Hz; δ(<sup>13</sup>C<sub>1</sub>) 127.7 ppm, <sup>3</sup>J(CF) = 2.6 Hz; δ(<sup>13</sup>C<sub>2,6</sub>) 136.2 ppm, <sup>2</sup>J(SnC) = 50.4 Hz; δ(<sup>13</sup>C<sub>3,5</sub>) 130.3 ppm, <sup>3</sup>J(<sup>119/117</sup>SnC) = 76.8/73.4 Hz; δ(<sup>13</sup>C<sub>4</sub>) 132.6 ppm, <sup>4</sup>J(SnC) = 16.6 Hz.

MS (EI 70 eV; *m*/*e*: 120) *m/e*: 404 [(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup> 1; 335 [(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup> 49; 285 [CF<sub>3</sub>SnF(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup> 43; 235 [SnF<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup> 41; 216 [SnF(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup> 2; 197 [Sn(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup> 11; 139 [SnF]<sup>+</sup> 64; 120 [Sn]<sup>+</sup> 14; 77 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> 100; 69 [CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup> 12%.

IR/Raman (Gas/flüssig) (cm<sup>-1</sup>): –/3173 (vw,p); 3149 (vw)/3158 (vw,p); 3082 (w)/–; 3064 (w)/3072 (w,p); 3037 (w)/–; 3027 (w,sh)/–; 3003 (w)/–; 2996 (w,sh)/–; 1986 (w)/–; 1912 (w)/–; 1907 (w)/–; 1884 (w)/–; 1816 (w)/–; 1696 (m)/–; 1646 (w)/–; 1606 (w)/–; 1582 (w,sh)/1588 (vw); 1576 (w)/1580 (w); 1487 (m)/1492 (vw,p); 1436 (m)/–; 1380 (w)/–; 1373 (w, sh)/–; 1340 (m)/–; 1304 (w)/–; 1260 (m,sh)/–; 1233 (m)/–; 1197 (m,sh)/1203 (vw); 1166 (vs)/1170 (vw,p); 1124 (vs)/1128 (vw,br); 1087 (vs,sh)/–; 1075 (vs,sh)/–; 1023 (m)/1027 (w,p); 998 (m)/1002 (m,p); 987 (w,sh)/–; 928 (w)/–; 916 (w)/–; 848 (w)/–; 843 (w,sh)/–; 755 (w,sh)/–; 729 (s)/–; 716 (w)/719 (m,p); 693 (s)/–; 678 (w,sh)/–; 662 (w)/666 (w,p); 616 (vw)/619 (vw); 526 (w,sh)/–; 516 (w)/520 (vw); 498 (w,sh)/–; 439 (m)/–; –/273 (vw); –/225 (w,sh); –/214 (s,p); –/161 (w).

Elementaranalyse (Ber./Gef.): C, 26.84/26.92; H, 1.25/1.33; F, 42.4/42.3%.

#### 3.5. Tris(trifluormethyl)-*p*-tolylstannan, (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn(*p*-Tol)

In einer Schraubampulle werden 0.48 g (1 mmol) Sn(*p*-Tol)<sub>4</sub> und 1.2 g (3 mmol) (CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn in 2 ml CHCl<sub>3</sub> gelöst. Nach siebenstündigem Rühren bei 50 °C wird fraktioniert kondensiert. Das Produkt verbleibt als farblose Flüssigkeit in einer –45 °C-Falle. Ausbeute: 1.27 g (76%).

NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ(<sup>19</sup>F) –40.6 ppm, <sup>2</sup>J(SnF) = 441.0/421.4 Hz, <sup>4</sup>J(FF) = 3.0 Hz; δ(<sup>119</sup>Sn) –275.8 ppm; δ(<sup>1</sup>H)

2.4 ppm ( $\text{CH}_3$ ),  $^6J(\text{SnH})=5.5$  Hz;  $\delta(^1\text{H}_o)$  7.45 ppm;  $\delta(^1\text{H}_m)$  7.41 ppm,  $^3J(\text{H}_o\text{H}_m)=+7.6$  Hz,  $^4J(\text{H}_o\text{H}'_o)=+1.6$  Hz,  $^4J(\text{H}_m\text{H}_m)=+1.6$  Hz,  $^5J(\text{H}_o\text{H}'_m)=+0.6$  Hz,  $^3J(^{119/117}\text{SnH}_o)=-69.5/-66.4$  Hz,  $^4J(^{119/117}\text{SnH}_m)=-25.0/-23.9$  Hz;  $\delta(^{13}\text{CF}_3)$  134.0 ppm,  $^1J(^{119/117}\text{SnC})=842/805$  Hz,  $^1J(\text{CF})=353.7$  Hz;  $\delta(^{13}\text{C}_1)$  123.0 ppm,  $^3J(\text{CF})=2.5$  Hz;  $\delta(^{13}\text{C}_{2,6})$  136.1 ppm,  $^3J(\text{SnC})=53$  Hz;  $\delta(^{13}\text{C}_{3,5})$  131.2 ppm,  $^2J(^{119/117}\text{SnC})=78.5/75.1$  Hz;  $\delta(^{13}\text{C}_4)$  143.5 ppm,  $^4J(\text{SnC})=16.7$  Hz;  $\delta(^{13}\text{C}_7)$  21.6 ppm,  $^5J(\text{SnC})=8.1$  Hz.

MS (EI 70 eV;  $m_{\text{Sn}}=120$ )  $m/e$ : 418  $[(\text{CF}_3)_3\text{Sn}(\text{C}_7\text{H}_7)]^+$ ; 2; 349  $[(\text{CF}_3)_2\text{Sn}(\text{C}_7\text{H}_7)]^+$ ; 13; 299  $[\text{CF}_3\text{SnF}(\text{C}_7\text{H}_7)]^+$ ; 10; 249  $[\text{SnF}_2(\text{C}_7\text{H}_7)]^+$ ; 16; 210  $[\text{Sn}(\text{C}_7\text{H}_7)]^+$ ; 6; 139  $[\text{SnF}]^+$ ; 41; 120  $[\text{Sn}]^+$ ; 24; 95  $[\text{FC}_6\text{H}_4]^+$ ; 15; 92  $[\text{C}_7\text{H}_8]^+$ ; 12; 77  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ ; 15; 69  $[\text{CF}_3]^+$ ; 9; 65  $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$ ; 62; 51  $[\text{C}_4\text{H}_3]^+$ ;  $[\text{HCF}_2]^+$ ; 16; 50  $[\text{CF}_2]^+$ ; 30; 39  $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$ ; 100%.

IR/Raman (flüssig/flüssig) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3072 (vw)/3063 (m,p); 3027 (vw)/3032 (w,sh);  $-/2992$  (vw); 2974 (vw)/2975 (vw); 2929 (w)/2938 (s,p); 2872 (vw)/2884 (w,p); 1595 (m)/1595 (m); 1501 (w)/1503 (w,p); 1394 (m)/1389 (vw,p); 1319 (vw)/1322 (vw); 1230 (vw)/1235 (vw); 1215 (vw)/1216 (m,p);  $-/1198$  (m,p); 1166 (vs)/1167 (w,p); 1125 (vs)/1128 (m,br); 1082 (vs,sh)/1074 (m,p); 793 (s)/800 (s,p);  $-/783$  (sh); 716 (m)/718 (vs,p);  $-/637$  (w); 581 (w)/583 (w,p);  $-/517$  (w); 479 (s)/481 (w);  $-/360$  (vw);  $-/278$  (m,p);  $-/267$  (w,sh);  $-/220$  (vs,p);  $-/202$  (vs,p).

Elementaranalyse (Ber./Gef.): C, 28.81/28.26; H, 1.69/1.74%.

### 3.6. Tris(trifluormethyl)bromstannan, $(\text{CF}_3)_3\text{SnBr}$

In einem Schlenkkolben werden 1.2 g (2.88 mmol)  $(\text{CF}_3)_3\text{Sn}(p\text{-Tol})$  in 1.5 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan gelöst

und bei  $-25$  °C tropfenweise mit 0.46 g (2.88 mmol) Brom versetzt. Es wird 10 min bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend fraktioniert kondensiert. Die Charakterisierung des Bromids erfolgte durch Vergleich mit einer authentischen Probe [6]. Ausbeute: 1.09 g (93%).

### Dank

Dem Land Nordrhein-Westfalen (Arbeitsgemeinschaft Fluorchemie NRW), der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

### Literatur

- [1] R. Eujen, *J. Fluorine Chem.*, 38 (1987) 41.
- [2] J.A. Zubieta und J.J. Zuckermann, *Inorg. Chem.*, 24 (1978) 251.
- [3] R. Eujen und U. Thurmann, in Vorbereitung.
- [4] R.J. Lagow, R. Eujen, L.L. Gerchman und J.A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1722.
- [5] L.J. Krause und J.A. Morrison, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 604.
- [6] R. Eujen und U. Thurmann, *J. Organomet. Chem.*, 433 (1992) 63.
- [7] R. Eujen, N. Jahn und U. Thurmann, *J. Organomet. Chem.*, 465 (1994) 153.
- [8] R. Eujen, N. Jahn und U. Thurmann, in Vorbereitung.
- [9] R. Eujen und A. Patorra, *J. Organomet. Chem.*, 438 (1992) 57.