

*Journal of Organometallic Chemistry*, 433 (1992) 63–77  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22612

## Darstellung und spektroskopische Eigenschaften der Halogen-(trifluormethyl)stannane, $(\text{CF}_3)_n\text{SnX}_{4-n}$ \*

R. Eujen und U. Thurmann

*Anorganische Chemie, Fachbereich 9, Universität-GH, 5600 Wuppertal (Deutschland)*

(Eingegangen den 2. Dezember 1991)

### Abstract

By optimization of the  $\text{CF}_3$  transfer from  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  and  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  to  $\text{SnBr}_4$ , preparative scale quantities of  $\text{CF}_3\text{SnBr}_3$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{SnBr}_2$  and  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  have been obtained. Reaction of  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  with HI or  $\text{BI}_3$  yielded  $(\text{CF}_3)_3\text{SnI}$  whereas trifluoromethyl/methyl exchange was observed with  $\text{SnMe}_4$ . At  $100^\circ\text{C}$  a  $\text{CF}_2$  moiety is selectively eliminated from  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  and polymeric  $(\text{CF}_3)_3\text{SnF}$ , which was identified by NMR spectroscopy via its 1,10-phenanthroline adduct, is formed in high yield. Physical properties of  $(\text{CF}_3)_n\text{SnX}_{4-n}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; n = 1-4$ ) are reported and their infrared and Raman spectra have been listed and assigned.  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  and  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectra have been recorded. The  $^1J(\text{SnC})$  and  $^2J(\text{SnF})$  coupling constants are strongly correlated. Their variation which spans a wide range of almost 2000 and 1000 Hz, respectively, is attributed to varying contributions of  $5s(\text{Sn})$  character to the  $\text{Sn}-\text{CF}_3$  bond.

### Zusammenfassung

Durch Optimierung der  $\text{CF}_3$ -Übertragung von  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  bzw.  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  auf  $\text{SnBr}_4$  konnten die Bromide  $\text{CF}_3\text{SnBr}_3$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{SnBr}_2$  sowie  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  in für präparative Zwecke nutzbaren Ausbeuten erhalten werden. Durch Abspaltung einer  $\text{CF}_3$ -Gruppe des  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  mit HI oder mit  $\text{BI}_3$  konnte  $(\text{CF}_3)_3\text{SnI}$  erhalten werden, während die Reaktion mit  $\text{SnMe}_4$  die gemischten Methyl(trifluormethyl)stannane liefert. Bei  $100^\circ\text{C}$  wird aus  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  selektiv ein Äquivalent  $\text{CF}_2$  eliminiert. Das erhaltene polymere  $(\text{CF}_3)_3\text{SnF}$  konnte als 1,10-Phenanthrolin-Addukt in Form seiner zwei Isomeren NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Die physikalischen Eigenschaften werden berichtet; die IR- und Raman-Spektren wurden tabelliert und zugeordnet. Die  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren wurden registriert; die einen weiten Bereich von 2000 bzw. 1000 Hz umspannenden  $^1J(\text{SnC})$  und  $^2J(\text{SnF})$ -Kopplungen sind stark korreliert und können auf der Basis von  $5s(\text{Sn})$ -Beiträgen zur  $\text{Sn}-\text{CF}_3$ -Bindung interpretiert werden.

---

Correspondence to: Professor Dr. R. Eujen, Anorganische Chemie, Fachbereich 9, Bergische Universität – GH Wuppertal, 5600 Wuppertal 1, Deutschland

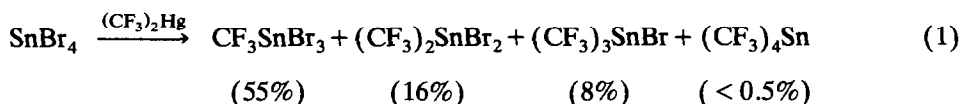
\* Herrn Prof. Peter Sartori zum 60. Geburtstag gewidmet

## Einführung

Trifluormethyl-substituierte Stannane des Typs  $(\text{CF}_3)_n\text{SnX}_{4-n}$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ) sind prinzipiell durch Reaktion von  $\text{SnX}_4$  mit  $\text{CF}_3$ -Radikalen [1] sowie durch  $\text{CF}_3$ -Übertragung mittels  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  [2,3] bzw. donorstabilisiertem  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  [4] zugänglich geworden. Obwohl erstere Methode kaum für präparative Anforderungen geeignet ist, konnte sie reines  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  für strukturelle und schwingungsspektroskopische Untersuchungen [5] zur Verfügung stellen. Die Übertragung der  $\text{CF}_3$ -Gruppen vom Quecksilber- auf das Zinnatom erfordert thermische Bedingungen, die bereits zur Zersetzung führen, wobei Difluorcarben eliminiert und die thermodynamisch günstige  $\text{Sn-F}$ -Bindung gebildet wird. Generell nimmt die Stabilität der Trifluormethylstannane mit steigender Zahl der  $\text{CF}_3$ -Gruppen ab. Die Reaktion von  $\text{SnBr}_4$  mit dem auch in großen Mengen gut zugänglichen  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  [6] ist daher vorwiegend zur Darstellung von  $\text{CF}_3\text{SnBr}_3$  geeignet, obwohl auch  $(\text{CF}_3)_2\text{SnBr}_2$  bei sorgfältiger Temperaturkontrolle in Ausbeuten bis zu ca. 10% erhalten werden konnte [3]. Im Gegensatz hierzu führt die Umsetzung von  $\text{SnBr}_4$  mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd} \cdot \text{Diglyme}$  bereits bei Raumtemperatur zur Bildung von  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  [4], jedoch nicht zu isolierbaren Mengen des  $(\text{CF}_3)_3\text{SnBr}$ , das als Ausgangssubstanz für die Einführung der  $(\text{CF}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppierung als funktioneller Gruppe aufgrund der formalen Analogie zur  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Einheit der interessanteste Vertreter der Halogen(trifluormethyl)stannane ist. Ziel unserer Untersuchungen war daher die weitere Optimierung der  $\text{CF}_3$ -Übertragung, die Synthese präparativ nutzbarer Mengen des  $(\text{CF}_3)_3\text{SnBr}$  sowie die Bestimmung der physikalischen, spektroskopischen und ausgewählter chemischen Eigenschaften der Verbindungen  $(\text{CF}_3)_n\text{SnX}_{4-n}$ . Insbesondere die NMR-Spektroskopie ist aufgrund der Präsenz der Zinnisotope 119 (8.56%) und 117 (7.61%) mit jeweils  $I = \frac{1}{2}$  bestens zur Charakterisierung geeignet und läßt über die charakteristischen Kopplungen  $^2J(\text{SnF})$  und  $^1J(\text{SnC})$  Aussagen über Bindungsverhältnisse erwarten.

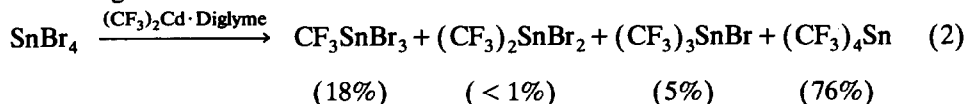
## Ergebnisse

Die thermische Instabilität der Halogen(trifluormethyl)stannane bezüglich der Eliminierung von  $\text{CF}_2$  nimmt mit steigendem  $\text{CF}_3$ -Substitutionsgrad zu. Im Fall der Reaktion des  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  mit  $\text{SnBr}_4$ , die erst oberhalb von  $100^\circ\text{C}$  mit nennenswerter Geschwindigkeit abläuft, ist die Zersetzung des  $(\text{CF}_3)_3\text{SnBr}$  und insbesondere des  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  deutlich schneller als die  $\text{CF}_3$ -Übertragung, so daß in früheren Arbeiten [2,3] diese Moleküle nicht beobachtet wurden. In Übereinstimmung mit diesen Arbeiten ist Zinntetrabromid ohne Verwendung eines Lösungsmittels am besten geeignet; durch eine geringfügige Absenkung der Temperatur, zwischenzeitliche Entfernung der gebildeten  $\text{CF}_3$ -Stannane und Verwendung von größeren Reaktionsvolumina gelangt man jedoch auch zu nennenswerten Mengen an  $(\text{CF}_3)_3\text{SnBr}$ :

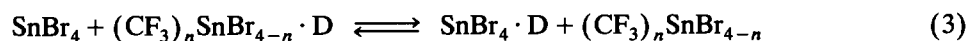


Versuche, die Reaktion des  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ -Diglyme-Adduktes mit Zinntetrahalogeniden auf das gewünschte Produkt  $(\text{CF}_3)_3\text{SnX}$  zu optimieren, schlugen fehl. Bei

Verwendung von  $\text{SnI}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  wurden lediglich Zersetzungsprodukte nachgewiesen; Variation der Lösungsmittel führte gegenüber 1,6-Dibromhexan ebenso wie der Ersatz des Diglyme durch andere Donatoren zu niedrigeren Ausbeuten. Die höchsten Ausbeuten wurden durch unmittelbares Abziehen der Produkte im Vakuum erhalten, wobei die durchschnittliche relative Produktverteilung bei einer Gesamtausbeute von *ca.* 50% durch

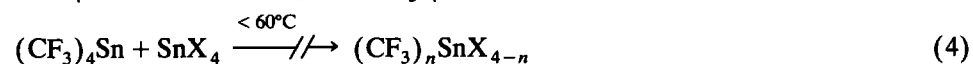


wiedergespiegelt wird. Problematisch ist die unvermeidliche Anwesenheit des zur Stabilisierung des  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  erforderlichen Donors D, der auch die Produkte komplexiert, ihre Flüchtigkeit herabsetzt und damit die Verweilzeit im Reaktionsmedium erhöht. Durch Anwendung eines großen Überschusses an  $\text{SnBr}_4$  kann das Gleichgewicht

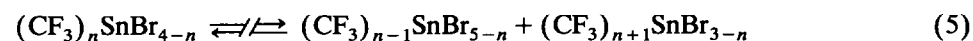


zugunsten der freien Trifluormethylstannane verschoben werden. Die hohe Lewis-Acidität der Zinnhalogenide bewirkt ferner Etherspaltungen: So wird Diglyme z.T. unter Abspaltung von Dimethylether zu Dioxan cyclisiert, das mit  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  einen 1:1-Komplex bildet [7]. Auch das aus dem Reaktionsgemisch abgezogene, noch mit Donorfragmenten verunreinigte  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  zersetzt sich im Gegensatz zur Reinsubstanz bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden. Die bei  $-196^\circ\text{C}$  aufgefangene leichtflüchtige Fraktion enthält neben  $\text{HCF}_3$ ,  $\text{HCF}_2\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4$  auch  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  sowie  $\text{CF}_2$ -Einschiebungs-Produkte des Typs  $\text{HCF}_2\text{OR}$ .

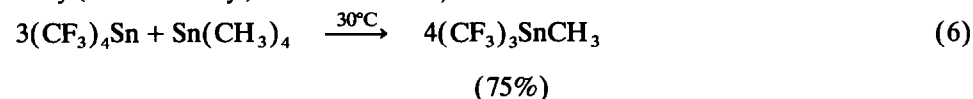
Ein präparativer Zugang zu den Tris(trifluormethyl)halogenstannanen erfordert somit die Abspaltung einer  $\text{CF}_3$ -Gruppe des  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$ . Während die analoge  $\text{CH}_3$ -Verbindung Tetramethylstannan mit Zinntetrahalogenid in glatter und selektiver Reaktion Halogenmethylstannane bildet, reagieren  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  und  $\text{SnBr}_4$  bzw.  $\text{SnCl}_4$  bis zur Zersetzung des  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  nicht miteinander:



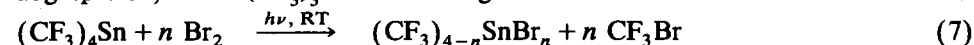
Ebensowenig wird die Dismutierung von Halogen(trifluormethyl)stannanen beobachtet, die bei den entsprechenden Germanen bei *ca.*  $150^\circ\text{C}$ , also deutlich oberhalb der Zersetzungstemperatur der Stannane, eintritt [8].



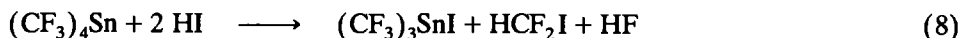
Der Pseudohalogen-Charakter der  $\text{CF}_3$ -Gruppe kommt dagegen in der Austauschreaktion mit Tetraalkylstannanen [7] zum Ausdruck, die zu den gemischten Alkyl(trifluormethyl)stannanen führt, z.B.



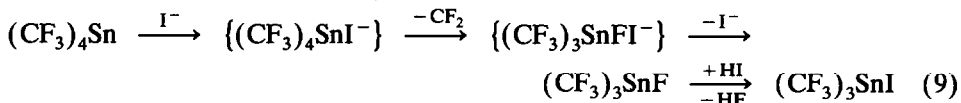
Mit Brom oder Iod findet bis  $60^\circ\text{C}$  keine Reaktion statt; bei höheren Temperaturen tritt Zersetzung ein. Erst bei Bestrahlung wird mit Brom unselektiv  $\text{CF}_3\text{Br}$  abgespalten, wobei  $(\text{CF}_3)_3\text{SnBr}$  in 15%iger Ausbeute isoliert werden kann:



Relativ selektiv mit Ausbeuten von 50–80% gelingt die Abspaltung einer  $\text{CF}_3$ -Gruppe mit überschüssigem (3/1), gasförmigem HI bei Raumtemperatur, wobei die Produktverteilung über die Reaktionszeit gesteuert werden kann, wohingegen bei einem molaren Verhältnis von 1/1 nur die Hälfte des  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  abgebaut wird. Entgegen den Erwartungen wird  $\text{HCF}_3$  nur in Spuren beobachtet; als gasförmige Produkte der in Glasgefäßen durchgeführten Reaktionen wurden  $\text{HCF}_2\text{I}$  und  $\text{SiF}_4$  identifiziert, wobei die Mengenverhältnisse der Reaktionsbilanz

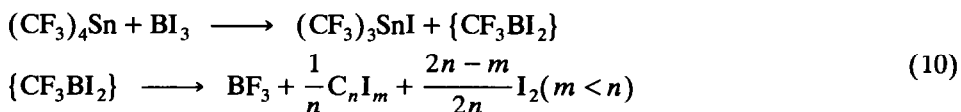


entsprechen. Erster Schritt dürfte ein nucleophiler Angriff des HI am Lewis-sauren Zinnatom sein, gefolgt von Difluorcarben-Eliminierung, das als  $\text{HCF}_2\text{I}$  abgefangen wird, sowie Umhalogenierung der Sn–F-Bildung:

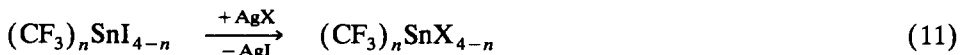


Der Abbau der zweiten  $\text{CF}_3$ -Gruppe, der in *ca.* 20%iger Ausbeute zu  $(\text{CF}_3)_2\text{SnI}_2$  führt, ist aufgrund der geringen Lewis-Acidität des Zinns langsamer.

Alternativ gelingt die Abspaltung einer  $\text{CF}_3$ -Gruppe mit  $\text{BI}_3$  bei Raumtemperatur. Während  $\text{BBR}_3$  unselektiv spaltet, entstehen mit einem leichten molaren Überschuß  $\text{BI}_3$  ( $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}/\text{BI}_3 = 1/1.1$ )  $(\text{CF}_3)_3\text{SnI}$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{SnI}_2$  in 68- bzw. 20%iger Ausbeute. Je  $\text{CF}_3$ -Gruppe ist ein Äquivalent  $\text{BI}_3$  erforderlich, das quantitativ in  $\text{BF}_3$  überführt wird. Nach Auftrennung durch fraktionierte Kondensation verbleiben große Mengen Iod sowie nach Extraktion mit Chloroform ein kohlenstoffreicher (*ca.* 35% C), iodhaltiger Rückstand. In Analogie zu der lange bekannten Reaktion des  $\text{BF}_3$  mit  $\text{CF}_3\text{SnMe}_3$  [9] kann eine ionische Übertragung der  $\text{CF}_3$ -Gruppe postuliert werden, wobei das entstehende Iodborat im Gegensatz zum  $\text{Me}_3\text{Sn}^+ \text{CF}_3\text{BF}_3^-$  instabil ist und  $(\text{CF}_3)_3\text{SnI}$  und  $\text{CF}_3\text{BI}_2$  bildet. Ebenso wie das nicht gesichert nachgewiesene  $\text{CF}_3\text{BF}_2$  [10] dürfte  $\text{CF}_3\text{BI}_2$  unter Difluorcarben-Eliminierung zerfallen. Die quantitative Ausbeute an  $\text{BF}_3$  sowie die Beobachtung, daß keine typischen  $\text{CF}_2$ -Folgeprodukte wie  $\text{C}_2\text{F}_4$  oder *c*- $\text{C}_3\text{F}_6$  auftreten, deutet jedoch auf einen schnellen Halogenaustausch unter intermediärer Bildung von Diiodcarben hin, das unter Iod-Abspaltung zu kohlenstoffreichen  $\text{C}_n\text{I}_m$ -Polymeren zerfällt:



Aufgrund der großen Siedepunktsdifferenzen der Iodide ist die Auftrennung des Reaktionsgemische durch fraktionierte Kondensation leicht möglich. Die entsprechenden Bromide und Chloride können aus den Iodiden durch Umhalogenierung mit Silberhalogenid erhalten werden:



Versuche zur Darstellung der Fluoride durch Umhalogenierung mit  $\text{AgF}$  sowohl mit als auch ohne Verwendung von Lösungsmitteln schlugen fehl. Evidenz für die bei der  $\text{CF}_3$ -Übertragung unerwünschte Entstehung von Fluoriden, die keinen

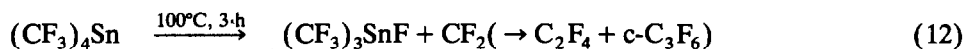
Tabelle 1

Physikalische Daten der Halogen(trifluormethyl)stannane

	<i>MW</i>	Schmp. (°C)	Kp. (°C)	<i>A</i> <sup>a</sup>	<i>B</i> <sup>a</sup>
(CF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Sn	394.7	-42	52	-4210	19.9
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnF	344.7	215 (Zers.)			
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnCl	361.2	-34	57	-4590	20.8
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnBr	405.6	-49	64	-4710	20.9
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnI	452.6	-54	85	-4250	18.8
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	327.8	-37	65	-4540	20.3
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub>	416.7	-63	96	-4340	18.7
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnI <sub>2</sub>	510.7	-32	138	-4770	18.5
(CF <sub>3</sub> )SnCl <sub>3</sub>	294.1	-39	87	-4010	18.0
(CF <sub>3</sub> )SnBr <sub>3</sub>	427.4	-42	138	-4900	18.8
(CF <sub>3</sub> )SnI <sub>3</sub>	568.4	11	80 <sup>b</sup>	-	-

<sup>a</sup>  $\ln p$  (mbar) = - *A* / *T* + *B*. <sup>b</sup> Bei 8.4 mbar.

nennenswerten Dampfdruck besitzen, konnte durch Krause *et al.* [3] durch Methylierung mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd erbracht werden; die <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopische Untersuchung der nicht flüchtigen Reaktionsprodukte zeigt zudem Resonanzen mit großen <sup>2</sup>*J*(SnF)-Kopplungen, die mit diesen Fluoriden assoziiert werden können. Ein Zugang zum (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnF konnte durch die sorgfältig kontrollierte Thermolyse des (CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn gefunden werden, das bei 100°C innerhalb von 3 h selektiv ein Äquivalent CF<sub>2</sub> eliminiert:



(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnF fällt dabei als weißer Feststoff in 77%iger Ausbeute analysenrein an. Der weitere thermische Abbau erfolgt nach TGA/DTA-Messungen erst oberhalb von 215°C unter Verlust von drei CF<sub>2</sub>-Einheiten in stark exothermer Reaktion ( $\Delta H$  ca. -210 kJ/Mol). Wenngleich der Nachweis des (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnF<sub>2</sub> über Komplexierung (s.u.) geführt werden konnte, ist eine gezielte Synthese des (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnF<sub>2</sub> bzw. des CF<sub>3</sub>SnF<sub>3</sub> auf diesem Wege nicht möglich.

### Physikalische Eigenschaften

Mit Ausnahme des orangefarbenen CF<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> sind alle Verbindungen (CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SnX<sub>4-n</sub> (X = Cl, Br, I) bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten, deren Schmelzpunkte, Siedepunkte und Dampfdruckparameter in Tabelle 1 zusammengefaßt sind. Trotz der hohen Molekulargewichte liegen die Siedepunkte der CF<sub>3</sub>-Derivate niedriger als die analoger Methyl-Verbindungen, z.B. 52°C für (CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn gegenüber 78°C für (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn. Die deutlich höheren Schmelztemperaturen der Chloride deuten auf intermolekulare Wechselwirkungen unter Aufweitung der Koordinationssphäre des Zinns hin, wie sie auch bei Methylchlorstannanen beobachtet werden [11].

Für das feste (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnF (s.u.) muß eine durch Sn-F-Sn-Brücken gebildete polymere Struktur angenommen werden. In polaren Lösungsmitteln mit Donor-Funktionen wie CH<sub>3</sub>CN oder THF werden diese Fluorid-Brücken aufgebrochen, wobei der schnelle, auch bei -80°C nicht einfrierbare Fluorid-Austausch durch das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (scharfes Singulett bei -53.1 ppm mit Sn-Satelliten,

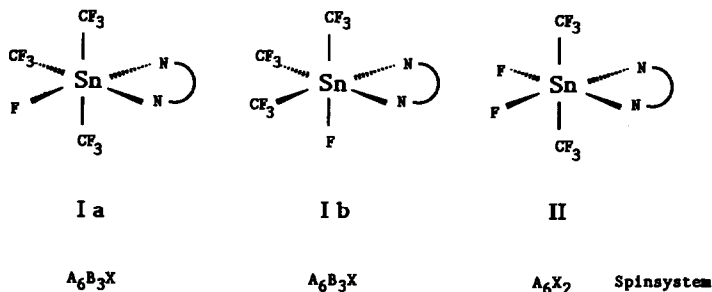


Fig. 1. Beobachtete Isomere der 1,10-Phenanthroline-Komplexe von  $(CF_3)_3SnF$  (Ia, Ib) und  $(CF_3)_2SnF_2$  (II).

Tabelle 2

$^{19}F$ -NMR-Daten <sup>a</sup> der 1,10-Phenanthroline-Komplexe des  $(CF_3)_3SnF$  (Ia, Ib <sup>b</sup>) und des  $(CF_3)_2SnF_2$  (II <sup>b</sup>)

	$\delta(CF_3)$ (ppm)	$\delta(F)$ (ppm)	$^2J(SnF)$ (Hz)	$^3J(FF)$ (Hz)	$^4J(FF)$ (Hz)
Ia	-49.0 ( <i>eq</i> ) -56.0 <sup>c</sup> ( <i>ax</i> )	-192.2 <sup>d</sup> ( <i>eq</i> )	402/385 681/651	0.7 12.8	6.4 6.3 <sup>c</sup>
Ib	-46.8 ( <i>eq</i> ) -53.7 ( <i>ax</i> )	-148.6 ( <i>ax</i> )	470/449 519/495	15.4 2.8	5.0
II	-56.0 ( <i>ax</i> )	-174.5 ( <i>eq</i> )	839/802	16.6	-

<sup>a</sup> In  $DMF-d_7$  gegen ext.  $CFCl_3$ ;  $^2J(SnF) \hat{=} ^2J(^{119}SnF) / ^2J(^{117}SnF)$ ; *eq*  $\hat{=}$  äquatorialer Position (*trans*-ständig zum Phenanthroline), *ax*  $\hat{=}$  axial (*cis*-ständig). <sup>b</sup> Vgl. Fig. 1. <sup>c</sup>  $^1J(CF) = 367.7$  Hz,  $^4J(FF)$  der *trans*-ständigen  $CF_3$ -Gruppen (ermittelt aus  $^{13}C$ -Satelliten). <sup>d</sup>  $^1J(SnF) = 2758/2635$  Hz.

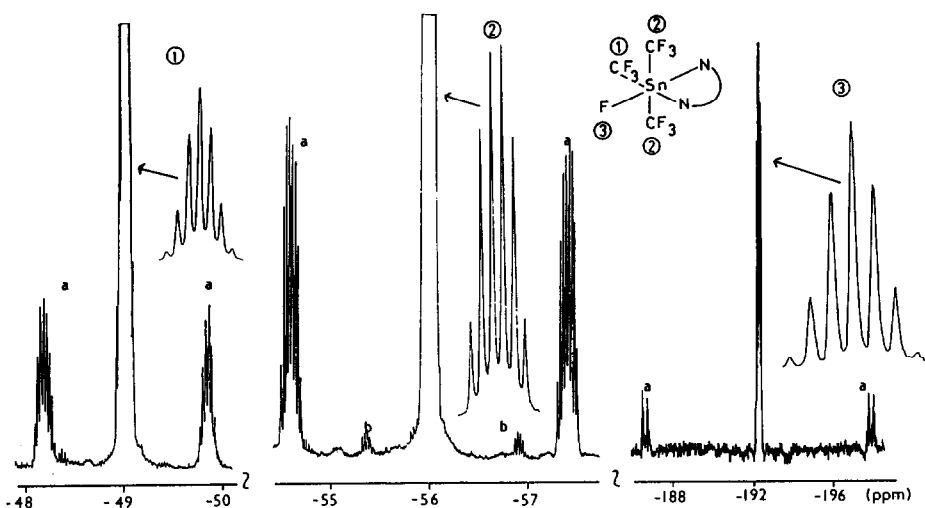


Fig. 2. 235 MHz- $^{19}F$ -NMR-Spektrum des Isomeren Ia des  $(CF_3)_3SnF \cdot Phen$  (a:  $^{119/117}Sn$ -Satelliten; b:  $^{13}C$ -Satelliten).

Tabelle 3

Schwingungsspektren der Verbindungen  $\text{CF}_3\text{SnX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )<sup>a</sup>

$\text{CF}_3\text{SnI}_3$		$\text{CF}_3\text{SnBr}_3$		$\text{CF}_3\text{SnCl}_3$		Zuordnung
IR (Film)	Raman (flüssig)	IR (Gas)	Raman (flüssig)	IR (Gas)	Raman (flüssig)	
2204w,sh		2250w		2260w		
2184w		2229w		2242w		
1234w						
		1170w,sh		1193vw		
1106vs,sh		1138vs	1130sh,b	1141vs	1140vw,b	$\nu_{as}(\text{CF}_3)$
1098vs	1100vw,p	1123vs	1110m,p	1129vs	1118w	$\nu_s(\text{CF}_3)$
1070sh		1087w				
1034w		1038w				
974w						
			738vw,p		743vw,p	
718m	721w,p	724m	725m,p	726m	726m,p	$\delta_s(\text{CF}_3)$
516vw			522vw		522vw	$\delta_{as}(\text{CF}_3)$
				404s	400w	$\nu_{as}(\text{SnCl}_3)$
				380s	380vs,p	$\nu_s(\text{SnCl}_3)$
		287s	285w			$\nu_{as}(\text{SnBr}_3)$
		277s,sh	274m,p			$\nu_s(\text{SnBr}_3)$
254w	258m	221w	218vs,p	253w,sh	253s,p	$\nu(\text{SnC})$
234s	237w					$\nu_{as}(\text{SnI}_3)$
201w	203m	200w		228w	223w	$\rho(\text{CF}_3)$
	163vs,p					$\nu_s(\text{SnI}_3)$
	68s,p		87m,p		122m	$\delta_s(\text{SnX}_3)$
	63s		79m-s		118m	$\rho(\text{SnX}_3)$
	52s		60m		75m	$\delta_{as}(\text{SnX}_3)$

<sup>a</sup> In  $\text{cm}^{-1}$ ; s = stark, m = mittel, w = schwach, v = sehr, sh = Schulter, b = breit, p = polarisiert.

breites Signal bei  $-182.1$  ppm ohne Satelliten, Int. 9/1) bestätigt wird; die  $^2J(\text{SnF})$ -Kopplung ist lösungsmittelabhängig (636/607 Hz in THF; 683/655 Hz in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Mit 1,10-Phenanthrolin als chelatisierendem Komplexligand läßt sich dieser Austausch weitgehend unterdrücken: Bei  $0^\circ\text{C}$  erhält man scharfe Signale, die durch Vergleich mit den Phenanthrolinkomplexen anderer Halogenide [7] zweifelsfrei den beiden Isomeren Ia ( $> 90\%$ ) und Ib ( $< 10\%$ ) (Fig. 1) zugeordnet werden können (Tab. 2). Das infolge der großen Differenz der chemischen Verschiebungen axialer und äquatorialer  $\text{CF}_3$ -Gruppen von ca. 7 ppm nach 1. Ordnung zu analysierende  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von Ia ist in Fig. 2 wiedergegeben. Spuren des Phenanthrolin-Adduktes des  $(\text{CF}_3)_2\text{SnF}_2$  (II) mit *trans*-Anordnung der  $\text{CF}_3$ -Substituenten konnten in dem Thermolyseprodukt ebenfalls eindeutig identifiziert werden (Tab. 2).

### Schwingungsspektren

Detaillierte Schwingungsspektren sind bisher lediglich für  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  [5] und  $\text{CF}_3\text{SnMe}_3$  [12] berichtet worden, während für die Halogen(trifluormethyl)stanane kein oder nur unvollständiges Datenmaterial vorliegt. Eine Zuordnung der in den Tabellen 3–5 aufgelisteten Schwingungen kann jedoch in enger Anlehnung an die Spektren der entsprechenden Germane  $(\text{CF}_3)_3\text{GeX}$  [13],  $(\text{CF}_3)_2\text{GeX}_2$  [14] und

Tabelle 4

Schwingungsspektren der Verbindungen  $(CF_3)_2SnX_2$  ( $X = Cl, Br, I$ )<sup>a</sup>

$(CF_3)_2SnI_2$		$(CF_3)_2SnBr_2$		$(CF_3)_2SnCl_2$		Zuordnung
IR (Gas)	Raman (flüssig)	IR (Gas)	Raman (flüssig)	IR (Gas)	Raman (flüssig)	
2268w		2272w		2282vw		
2241w		2254vw		2264vw		
2226w		2232vw		2244vw		
2198w		2204vw		2212vw		
1191w		1175w		1176w		
1162m,sh						
1139vs		1141vs		1143vs		$\nu_{as}(CF_3)$
1127vs	1130w,br,p	1136vs,sh	1135w,b,p		1135w	$\nu_s(CF_3)$
1104s	1100w,sh	1106s	1099vw	1108s	1095vw	$\nu_{as}(CF_3)$
1081m		1085w				
1052w						
1035m		1036w				
722m-s	724m,p	724m	723m,p	726w	720m,p	$\delta_s(CF_3)$
523vw	523vw		523vw		516vw	$\delta_{as}(CF_3)$
				403s	396m,sh	$\nu_{as}(SnCl_2)$
				393s,sh	380vs,p	$\nu_s(SnCl_2)$
		292s	293w			$\nu_{as}(SnBr_2)$
			282m,p			$\nu_s(SnBr_2)$
266sh	270w	278s	275w	277m	272w	$\nu_{as}(SnC_2)$
256s	260w					$\nu_s(SnC_2)$
	225w		232w	240m	247m,sh	$\rho(CF_3)$
			216s,p		237s,p <sup>b</sup>	$\rho(CF_3)$
		221w	216s,p		216s,p <sup>b</sup>	$\nu_s(SnC_2)$
200w	205m					$\nu_{as}(SnI_2)$
	190w,sh		195vw	194w	192w	$\rho(CF_3)$
	177vs,p					$\nu_s(SnI_2)$
	62s		85sh		109s	} $\delta(SnX_2)$
			78m		95m	
			59m		68s	

<sup>a</sup> In  $cm^{-1}$ ; s = stark, m = mittel, w = schwach, v = sehr, sh = Schulter, b = breit, p = polarisiert.<sup>b</sup> Kopplungspaar  $\nu(SnC_3)/\rho(CF_3)$ , siehe Text.

$CF_3GeX_3$  [15] getroffen werden, die durch Normalkoordinatenanalysen abgesichert wurden.

Infolge der Masse des Zentralatoms Zinn ist eine Schwingungskopplung zwischen den  $CF_3$ -Gruppen nahezu vernachlässigbar, so daß für eine  $Sn-CF_3$ -Gruppe von lokaler  $C_{3v}$ -Symmetrie ausgegangen werden kann:

$a_1$	$a_2$	e	Erwartungsbereich ( $cm^{-1}$ )
$\nu_s(CF_3)$	–	$\nu_{as}(CF_3)$	1000–1200
$\delta_s(CF_3)$	–	$\delta_{as}(CF_3)$	700–720/520
$\nu(SnC)$	–	$\rho(CF_3)$	200–300

Die  $Sn-X$ -Streckschwingungen werden bei ca. 400 ( $X = Cl$ ), 250 ( $X = Br$ ) bzw.  $< 200 cm^{-1}$  ( $X = I$ ) erwartet. Eine Verdrillung der  $CF_3$ -Gruppen macht sich, wenn vorhanden, nicht bemerkbar, so daß für die Analyse der Spektren von der jeweils höchst möglichen Symmetrie ( $C_{3v}$  für  $(CF_3)_3SnX$ ,  $C_{2v}$  für  $(CF_3)_2SnX_2$ ) ausgegan-



Tabelle 5

Schwingungsspektren der Verbindungen  $(CF_3)_3SnX$  ( $X = Cl, Br, I$ )<sup>a</sup>

$(CF_3)_3SnI$		$(CF_3)_3SnBr$		$(CF_3)_3SnCl$		Zuordnung
IR (Gas)	Raman (flüssig)	IR (Gas)	Raman (flüssig)	IR (Gas)	Raman (flüssig)	
2292vw		2297vw		2302vw		
2240vw		2250vw		2256vw		
2230vw		2235vw		2240vw		
2206w		2207w		2208vw		
1385vw		1385vw		1385vw		
1298vw		1302vw		1304vw		
1280vw		1282vw		1282vw		
1239w		1240vw		1242vw		
				1225vw		
1195vw		1205vw		1188w,sh		
1170w,sh		1170m		1175w,sh		
1156s	1160w,p	1157s	1157w,p	1156s,sh	1160w,p	$\nu_s(CF_3)$
1139vs	(1140)	1141vs	(1140)	1144vs		$\nu_{as}(CF_3)$
1128s,sh	(1120)	1130sh	(1120)	1132sh		
1110m	1105w	1110s	1100w	1110s	1103w,b	
1084w,sh						
1034w		1034w		1035w		
997vw		1002vw		1004w		
723m	723m,p	724m	720m,p	725m	721m,p	$\delta_s(CF_3)$
	523w	514vw	517vw		517vw	$\delta_{as}(CF_3)$
				399s	397m,p	$\nu(SnCl)$
323vw		325vw				
		292s	290w,p			$\nu(SnBr)$
275s	278w	278s,sh	274w	279s	275w	$\nu_{as}(SnC_3)$
	225m,p <sup>b</sup>	223w	222m,sh	242w	239m,p <sup>b</sup>	$\rho(CF_3)$
	200w,sh				219m	$\rho(CF_3)$
			210s,p		213s,p <sup>b</sup>	$\nu_s(SnC_3)$
185w	192vs,p					$\nu(SnI)$
	62s		66m		85m	$\delta(SnCX)$
			53m,sh		51m	

<sup>a</sup> In  $cm^{-1}$ ; s = stark, m = mittel, w = schwach, v = sehr, sh = Schulter, b = breit, p = polarisiert.<sup>b</sup> Kopplungspaar  $\nu(SnC_3)/\rho(CF_3)$ , siehe Text.

gen werden kann, wobei die lokalen Schwingungsmoden der 3 Sn-CF<sub>3</sub>-Einheiten für das (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn-Fragment nach  $3 \times a_1 \rightarrow a_1 + e$  bzw.  $3 \times e \rightarrow a_1 + a_2 + 2e$  transformieren. Entsprechend gilt für (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub>  $2 \times a_1 \rightarrow a_1 + b_2$  sowie  $2 \times e \rightarrow a_1 + a_2 + b_1 + b_2$ , wobei für die einzelnen Komponenten einer Schwingungsform aufgrund der hohen Masse des Zinnatoms nur im Fall einer Schwingungskopplung eine signifikante energetische Aufspaltung zu erwarten ist.

Die Ähnlichkeit sowohl der Masse einer CF<sub>3</sub>-Gruppe und eines Bromatoms als auch der Bindungskraftkonstanten M-Br und M-CF<sub>3</sub> bewirkt eine starke Kopplung zwischen Sn-CF<sub>3</sub>- und Sn-Br-Streckschwingungen, so daß insbesondere bei den Bromiden eine Betrachtung des Gerüsts als gestörtes Tetraeder mit Aufspaltung der f<sub>2</sub>-Mode gerechtfertigt ist:

SnBr <sub>4</sub>	CF <sub>3</sub> SnBr <sub>3</sub>	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub>	(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnBr	(CF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Sn
285 (f <sub>2</sub> )	287 (e) 274 (a <sub>1</sub> )	293 (b <sub>1</sub> ) 282 (a <sub>1</sub> ) 275 (b <sub>2</sub> )	290 (a <sub>1</sub> ) 278 (e)	284 (f <sub>2</sub> )
222 (a <sub>1</sub> )	218 (a <sub>1</sub> )	216 (a <sub>1</sub> )	210 (a <sub>1</sub> )	212 (a <sub>1</sub> )

Für die mehrfach CF<sub>3</sub>-substituierten Stannane macht sich ferner die Kopplung zu den symmetriegleichen Komponenten der  $\rho(\text{CF}_3)$ -Moden zwischen 200 und 250 cm<sup>-1</sup> bemerkbar. Während normalerweise  $\rho(\text{CF}_3)$ -Moden sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum mit geringer Intensität auftreten, werden insbesondere bei den Chloriden in der Rasse a<sub>1</sub> zwei starke polarisierte Ramanlinien in diesem Bereich beobachtet, so daß Frequenzen nicht unmittelbar als Maß für Bindungsstärken herangezogen werden können.

### Kernresonanzspektren

Aufgrund der Präsenz der Spin- $\frac{1}{2}$ -Isotope <sup>119</sup>Sn, <sup>117</sup>Sn und <sup>115</sup>Sn mit natürlichen Häufigkeiten von 8.56, 7.61 bzw. 0.35%, die zu charakteristischen Satellitenspektren Anlaß geben, ist die NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung von CF<sub>3</sub>-Stannanen besonders gut geeignet. Während die CF<sub>3</sub>-Gruppen und damit die <sup>19</sup>F- und <sup>13</sup>C-Resonanzen nur verhältnismäßig wenig auf die Art der übrigen Substituenten am Zinn ansprechen, reagieren die Zinn-Resonanzen sowie die Kopplungen zum Zinnatom höchst empfindlich auf elektronische Änderungen am Zinnatom (Tabelle 6).

Die <sup>19</sup>F-Resonanzen liegen in einem engen Bereich von ca. -38 bis -50 ppm. Während der  $\delta$ -Wert bezüglich des Halogens nahezu invariant ist, ergibt sich ähnlich wie bei den entsprechenden Germanen [16] eine Hochfrequenzverschiebung von ca. 3-4 ppm pro CF<sub>3</sub>-Gruppe. Die Zahl *n* der an das Zinnatom gebundenen CF<sub>3</sub>-Gruppen ergibt sich unmittelbar aus der Multiplizität der <sup>13</sup>C-Satelliten: Der A-Teil des A<sub>3</sub>B<sub>3(n-1)</sub>X-Spinsystems kann wegen der Relation von  $J(\text{AX}) \hat{=} ^1J(\text{CF}) \gg J(\text{AB}) \hat{=} ^4J(\text{FF})$  nach 1. Ordnung analysiert werden und gibt

Tabelle 6

NMR-Daten der Verbindungen (CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SnX<sub>4-n</sub> (*n* = 1-4) <sup>a</sup>

	$\delta(^{19}\text{F})$	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$^2J(\text{SnF})^b$	$^1J(\text{SnC})^b$	$^1J(\text{CF})$	$^3J(\text{CF})$	$^4J(\text{FF})$
(CF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Sn	-38.7	-350.4	133.8	542/518	1001/957	351.3	5.4	2.7
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnI	-41.9	-389.2	128.9	579/533	1035/989	356.3	6.2	3.2
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnBr	-42.4	-278.3	132.0	616/586	1132/1082	354.3	6.5	3.1
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnCl	-42.2	-255.8	133.5	636/606	1179/1127	354.6	6.8	3.0
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnF <sup>c</sup>	-53.1 (CF <sub>3</sub> ) -182.0 (F)	<sup>d</sup>	<sup>d</sup>	683/655	<sup>d</sup>	<sup>d</sup>	<sup>d</sup>	<sup>d</sup>
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnI <sub>2</sub>	-45.0	-542.2	121.9	629/598	1096/1047	366.1	7.6	3.5
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub>	-45.0	-257.1	129.4	725/690	1355/1295	359.0	8.4	3.3
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	-44.5	-179.1	133.1	773/739	1498/1432	356.5	9.0	3.1
CF <sub>3</sub> SnI <sub>3</sub>	-49.5	-929.7	109.4	693/664	1196/1143	367.7	-	-
CF <sub>3</sub> SnBr <sub>3</sub>	-48.9	-372.3	126.8	878/836	1719/1643	362.8	-	-
CF <sub>3</sub> SnCl <sub>3</sub>	-44.8	-141.5	132.5	966/924	2055/1964	358.1	-	-

<sup>a</sup>  $\delta$  in ppm, *J* in Hz; <sup>19</sup>F: Reinsubstanz, gegen ext. CFCl<sub>3</sub>; <sup>13</sup>C: In CDCl<sub>3</sub>.  $\delta$  = 77.0 ppm; <sup>119</sup>Sn: In CDCl<sub>3</sub>, gegen ext. SnMe<sub>4</sub>. <sup>b</sup>  $^nJ(\text{SnX}) = ^nJ(^{119}\text{SnX}) / ^nJ(^{117}\text{SnX})$ . <sup>c</sup> In CD<sub>3</sub>CN, siehe Text. <sup>d</sup> Nicht beobachtet.

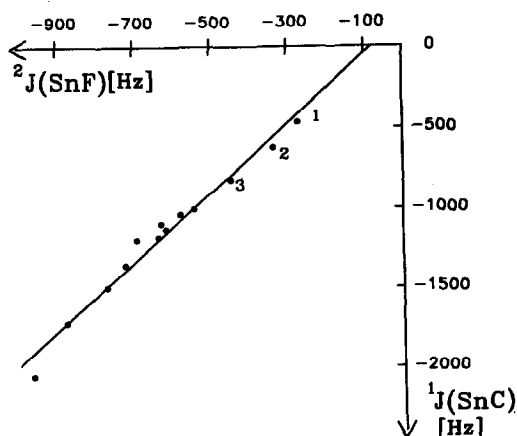


Fig. 3. Korrelation  ${}^1J(\text{SnC})/{}^2J(\text{SnF})$  für Halogen(trifluormethyl)stannane (siehe Tab. 6). 1:  $\text{CF}_3\text{SnMe}_3$ ; 2:  $(\text{CF}_3)_2\text{SnMe}_2$ ; 3:  $(\text{CF}_3)_3\text{SnMe}$  [7].

somit Anlaß zu einem um 0.14 ppm gegenüber der  ${}^{12}\text{C}\text{F}_3$ -Resonanz hochfeldverschobenen Dublett (*ca.* 360 Hz) von Singulett ( $n=1$ ), Quartett ( $n=2$ ) bzw. Septett ( $n=3$ ) mit Feinaufspaltungen von *ca.* 3 Hz (vgl. Fig. 2). Obwohl die Änderung  ${}^1J(\text{CF})$  nur *ca.* 15 Hz überspannt, erlaubt diese Kopplung Rückschlüsse auf die elektronischen Verhältnisse des Zentralatoms [16]. Mit höherer Ladungsdichte am Zinnatom steigt  ${}^1J(\text{CF})$  an—vermutlich als Folge einer sich ändernden Geometrie mit längeren CF-Bindungen und kleiner werdendem FCF-Winkel. Die größten Werte wurden für Komplexe (KZ 6) und Zinn(II)-Verbindungen gefunden [17].

Extrem empfindlich reagieren die aus den Satelliten-Spektren zugänglichen  ${}^1J(\text{SnC})$ - und  ${}^2J(\text{SnF})$ -Kopplungen, die, wie Fig. 3 zeigt, eng miteinander korreliert sind. Wenngleich andere Kopplungsmechanismen mit konstanten oder auch mit sich parallel ändernden Beiträgen vorhanden sein können, so kann doch von der Dominanz des Fermi-Kontakt-Terms ausgegangen werden, wobei die Größe der Kopplung letztlich durch den Anteil des  $5s$ -Orbitals in der Sn– $\text{CF}_3$ -Bindung bestimmt wird. Durch ESCA-Spektren konnte für die entsprechenden Germane gezeigt werden [18], daß die Ladung des Germaniumatoms bei Ersatz einer  $\text{CF}_3$ -Gruppe durch ein Chloratom sich kaum ändert, so daß die Ladungsdichte und  $\langle r^{-3} \rangle$  sich nicht wesentlich ändern sollten. Auch  $\Delta E$ , das für die Iodide am kleinsten ist [16], kann für die Variation von  ${}^1J(\text{SnC})$  bzw.  ${}^2J(\text{SnF})$  nicht verantwortlich sein. Dagegen folgt die Größe der Kopplung der Hybridisierung: Gegenüber der  $sp^3$ -Hybridisierung des  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  steht bei den Halogeniden, die mit steigender Elektronegativität und steigender Polarität der Sn–X-Bindung weniger Sn– $5s$ -Charakter nachfragen, für die Sn– $\text{CF}_3$ -Bindung mehr  $s$ -Charakter zur Verfügung, wobei von nahezu konstanten elektronischen Verhältnissen in der  $\text{CF}_3$ -Gruppe ausgegangen werden kann. In Konkurrenz mit elektropositiven, kovalent gebundenen Alkyl-Gruppen wird dagegen das  $5s$ -Orbital vorwiegend in der Bindung mit der Alkyl-Gruppe aufgebraucht, so daß SnF- und SnC-Kopplungen kleiner werden. In Übereinstimmung mit diesem Konzept konnten wir für  $\text{CF}_3\text{Sn}$ -Derivate, bei denen Zinn in der Oxydationsstufe +2 vorliegt und das  $5s$ -Orbital

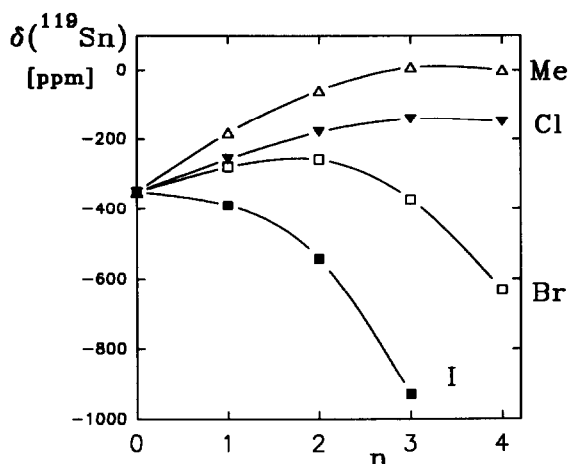


Fig. 4.  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Verschiebungen der Verbindungen  $(\text{CF}_3)_{4-n}\text{SnX}_n$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CH}_3$  [7]).

weitgehend im freien Elektronenpaar lokalisiert sein sollte, Werte um 0 Hz für  $^2J(\text{SnF})$  registrieren, während die  $^1J(\text{SnC})$ -Kopplung sogar positive Werte annimmt [17]. Ihr großer Bereich von ca. 1000 Hz macht insbesondere die  $^2J(\text{SnF})$ -Kopplung zu einer höchst empfindlichen Meßsonde für Änderungen der elektronischen Verhältnisse am Zinnatom, wie z.B. gegenüber Donorstärken von Lösungsmitteln.

Die Bestimmung des negativen Vorzeichens ( $\gamma_{\text{Sn}} < 0$ ) von  $^1J(\text{SnC})$  erfolgte durch selektive Entkopplung des  $^{119/117}\text{Sn}$ -H-Dubletts im  $\text{CF}_3\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  in Relation zur bekannten  $[19] ^2J(\text{SnH})$ -Kopplung. Die relativen Vorzeichen der  $^1J(\text{SnC})$ - und  $^2J(\text{SnF})$ -Kopplungskonstanten wurden durch 2D-Experimente [20] ermittelt: Danach sind bei allen  $\text{CF}_3\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Verbindungen sowohl  $^1J(\text{SnC})$  als auch  $^2J(\text{SnF})$  negativ.

Die  $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Resonanz des  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$ , dessen hohe Lewis-Acidität eine deutlich positive Kernladung anzeigt, ist gegenüber der des elektronenreichen  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  um 350 ppm hochfeldverschoben. Bestimmend für diesen Effekt könnte die Kontraktion der Elektronenwolke am Zinn und damit die Verringerung des paramagnetischen Beitrages über  $\langle r^{-3} \rangle$  sein. Ähnlich wie bei der Methyl-Reihe [21] ergibt sich für die unsymmetrischen Glieder der Reihe  $(\text{CF}_3)_n\text{SnX}_{4-n}$  die geringste Abschirmung, die allerdings bei den Iodiden durch den Schweratomeffekt überdeckt wird (Fig. 4).

## Experimentelles

Flüchtige Verbindungen wurden in einer mit fettfreien Hähnen ausgerüsteten Vakuumapparatur, nicht flüchtige Substanzen unter Inertgas gehandhabt. Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet. Dampfdrucke wurden mit einem MKS Baratron 315 BHS Manometer gemessen. Spektroskopische Messungen erfolgten mit folgenden Geräten: IR: Perkin-Elmer 580 B als Preßling, Film bzw. Gas in 20 cm Gaszellen (400 bis 4000 KBr-, 180–400  $\text{cm}^{-1}$  Polyethylen-Fenster); Raman: Cary 82 mit  $\text{Kr}^+$  (647.1 nm)-Anregung im Bereich von 40 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  in 1 mm Glaskapillaren oder 4 mm Glasampullen als

Feststoff oder Flüssigkeit; NMR: Varian EM 390 ( $^1\text{H}$ : 90.00 MHz, relativ zu ext. TMS;  $^{19}\text{F}$ : 84.67 MHz, ext.  $\text{CFCl}_3$ ) und Bruker AC 250 mit Fluorentkoppler ( $^{19}\text{F}$ : 235.36 MHz, ext.  $\text{CFCl}_3$ ;  $^{13}\text{C}$ : 62.90 MHz, int.  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 77.0$  ppm);  $^{119}\text{Sn}$ : 93.28 MHz, ext.  $\text{SnMe}_4$ ); Massenspektren: MAT 311 (EI, 70 eV).

#### Trifluormethylierung von $\text{SnBr}_4$

(a) *Reaktion mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  [3].* 64.5 g (0.147 mmol)  $\text{SnBr}_4$  werden mit 99.5 g (0.294 mmol) frisch sublimiertem  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  [6] in einer Glasampulle (40 mm  $\varnothing \times 150$  mm) abgeschmolzen und 15 h auf 108–112°C erwärmt. Nach Aufbrechen der Ampulle und Abkondensieren der flüchtigen Produkte wird erneut abgeschmolzen und nochmals 15 h erwärmt. Die Prozedur wird ein weiteres Mal wiederholt, wobei die Temperatur auf 118°C gesteigert wird. Die Auftrennung der Produkte erfolgt durch fraktionierte Destillation: 4.8 g  $(\text{CF}_3)_3\text{SnBr}$  (8%), 9.8 g  $(\text{CF}_3)_2\text{SnBr}_2$  (16%), 34.6 g  $\text{CF}_3\text{SnBr}_3$  (55%) sowie Spuren von  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$ .

(b) *Reaktion mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ .* 19.5 g (45 mmol)  $\text{SnBr}_4$  werden in 35 ml 1,6-Dibromhexan gelöst. Nach dem Entgasen der Lösung werden unter Vakuum über einen Dosierfinger innerhalb von 2 h 4.8 g (12.5 mmol)  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd} \cdot \text{Diglyme}$  [21] in kleinen Portionen zugegeben, wobei flüchtige Produkte direkt abkondensiert werden. Durch Umkondensieren werden in einer  $-78^\circ\text{C}$ -Falle bis zu 1.1 g (45%)  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  aufgefangen, während  $\text{CF}_3\text{SnBr}_3$  (10–25%) in einer auf  $-64^\circ\text{C}$  gekühlten Falle kondensiert.

#### Tris(trifluormethyl)iodstannan, $(\text{CF}_3)_3\text{SnI}$

(a) *Durch Reaktion von  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  mit HI.* 2 g (5 mmol)  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  werden in ein 300 ml Gefäß kondensiert. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird unter Rühren eine HI-Atmosphäre von 1000 mbar aufgebaut. Nach 7minütiger Reaktion wird im Vakuum fraktioniert, wobei neben  $\text{HCF}_2\text{I}$  und  $\text{SiF}_4$  50–80%  $(\text{CF}_3)_3\text{SnI}$  und 20–50%  $(\text{CF}_3)_2\text{SnI}_2$  erhalten werden.

$(\text{CF}_3)_3\text{SnI}$ : Anal. Gef.: C, 7.97; F, 37.5; I, 27.67.  $\text{C}_3\text{F}_9\text{ISn}$  ber.: C, 7.96; F, 37.78; I, 28.04%. MS ( $m_{\text{Sn}} = 120$ ):  $m/e$  454  $[(\text{CF}_3)_3\text{SnI}]^+$  4; 385  $[(\text{CF}_3)_2\text{SnI}]^+$  100; 335  $[(\text{CF}_3)\text{SnFI}]^+$  29; 316  $[(\text{CF}_3)\text{SnI}]^+$  6; 285  $[\text{SnF}_2\text{I}]^+$  15; 266  $[\text{SnFI}]^+$  13; 247  $[\text{SnI}]^+$  49; 189  $[(\text{CF}_3)\text{Sn}]^+$  11; 139  $[\text{SnF}]^+$  69; 127  $\text{I}^+$  17; 120  $\text{Sn}^+$  23%.

$(\text{CF}_3)_2\text{SnI}_2$ : MS ( $m_{\text{Sn}} = 120$ ):  $m/e$  512  $[(\text{CF}_3)_2\text{SnI}_2]^+$  2; 443  $[\text{CF}_3\text{SnI}_2]^+$  100; 393  $[\text{SnFI}_2]^+$  19; 385  $[(\text{CF}_3)_2\text{SnI}]^+$  5; 374  $[\text{SnI}_2]^+$  11; 335  $[(\text{CF}_3)\text{SnFI}]^+$  3; 316  $[(\text{CF}_3)\text{SnI}]^+$  5; 266  $[\text{SnFI}]^+$  9; 189  $[(\text{CF}_3)\text{Sn}]^+$  5; 139  $[\text{SnF}]^+$  32; 127  $\text{I}^+$  37; 120  $\text{Sn}^+$  28; 69  $[\text{CF}_3]^+$  38%.

(b) *Durch Reaktion von  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  mit  $\text{BI}_3$ .* 1.1 g (2.8 mmol)  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  werden in einer Ampulle auf 1.3 g (3.3 mmol)  $\text{BI}_3$  kondensiert. Nach Abschmelzen wird auf Raumtemperatur aufgewärmt, 4 h geschüttelt, aufgebrochen und unter Vakuum fraktioniert, wobei neben 3.6 mmol  $\text{BF}_3$  0.86 g (68%)  $(\text{CF}_3)_3\text{SnI}$ , 0.46 g (30%)  $(\text{CF}_3)_2\text{SnI}_2$  und Spuren  $\text{CF}_3\text{SnI}_3$  erhalten werden, die von freiem Iod durch Schütteln mit Quecksilber befreit werden. Nach Extraktion des Rückstandes mit  $\text{CHCl}_3$  zur Entfernung anhaftenden Iods verbleibt ein schwarzer Rückstand mit einem C-Gehalt von 36%.

#### Umhalogenierungen

Die Chlor- und Bromstannane werden durch Aufkondensieren des entsprechenden Iodids auf einen 3molaren Überschuß von  $\text{AgCl}$  bzw.  $\text{AgBr}$  und 3stündiger Reaktion bei  $50^\circ\text{C}$  in 95%iger Ausbeute erhalten.

$(CF_3)_3SnBr$ : MS ( $m_{Sn} = 120$ ,  $m_{Br} = 79$ ):  $m/e$  454  $[(CF_3)_2SnBr]^+$  100; 287  $[CF_3SnFBr]^+$  22; 237  $[SnF_2Br]^+$  22; 199  $[SnBr]^+$  48; 189  $[CF_3Sn]^+$  11; 139  $[SnF]^+$  55; 120  $Sn^+$  30; 69  $[CF_3]^+$  28%.

$(CF_3)_3SnCl$ : MS ( $m_{Sn} = 120$ ,  $m_{Cl} = 35$ ):  $m/e$  293  $[(CF_3)_2SnCl]^+$  76; 243  $[CF_3SnFCl]^+$  20; 193  $[SnF_2Cl]^+$  19; 189  $[CF_3Sn]^+$  15; 155  $[SnCl]^+$  79; 139  $[SnF]^+$  55; 120  $Sn^+$  46; 69  $[CF_3]^+$  100%.

$(CF_3)_2SnCl_2$ : MS ( $m_{Sn} = 120$ ,  $m_{Cl} = 35$ ):  $m/e$  293  $[(CF_3)_2SnCl]^+$  16; 259  $[CF_3SnCl_2]^+$  61; 209  $[SnFCl_2]^+$  17; 190  $[SnCl_2]^+$  10; 155  $[SnCl]^+$  100; 139  $[SnF]^+$  40; 120  $Sn^+$  39; 69  $[CF_3]^+$  95%.

$CF_3SnCl_3$ : MS ( $m_{Sn} = 120$ ,  $m_{Cl} = 35$ )  $m/e$  225  $[SnCl_3]^+$  100; 209  $[SnFCl_2]^+$  9; 190  $[SnCl_2]^+$  11; 155  $[SnCl]^+$  58; 139  $[SnF]^+$  11; 120  $Sn^+$  26; 69  $[CF_3]^+$  37%.

$CF_3SnI_3$ . Zur Darstellung des  $CF_3SnI_3$  werden in einem 300 ml Gefäß 2.65 g (2.3 mmol)  $CF_3SnBr_3$  vorgelegt und 5 min unter einer HI-Atmosphäre (1010 mbar) gerührt. Nach Abkondensieren der leichtflüchtigen Bestandteile und Wiederholung mit frischem HI werden 3.35 g (94%)  $CF_3SnI_3$  als orangefarbene, schwerflüchtige Flüssigkeit erhalten.

Anal. Gef.: C, 2.05; F, 9.8; I, 67.2.  $CF_3I_3Sn$  ber.: C, 2.11; F, 10.03; I, 66.98%. MS ( $m_{Sn} = 120$ ):  $m/e$  577  $[CF_3SnI_3]^+$  3; 501  $[SnI_3]^+$  100; 443  $[CF_3SnI_2]^+$  5; 374  $[SnI_2]^+$  13; 247  $[SnI]^+$  53; 139  $[SnF]^+$  12; 127  $I^+$  7; 120  $Sn^+$  20; 69  $CF_3^+$  80%.

Tris(trifluormethyl)fluorstannan,  $(CF_3)_3SnF$ . 0.97 g (2.5 mmol)  $(CF_3)_4Sn$  werden in einer 54 mm Ampulle 3 h auf 100°C erwärmt. Nach Aufbrechen und Abkondensieren der leichtflüchtigen Komponenten  $C_2F_4$ ,  $C_3F_6$  sowie nicht umgesetztem  $(CF_3)_4Sn$  werden 0.67 g (77%)  $(CF_3)_3SnF$  als farbloser Feststoff erhalten.  $(CF_3)_3SnF$ : IR ( $cm^{-1}$ ): 1168sh, 1141vs, 1050s/b, 708w, 555w, 504m, 467s/b, 280s, 246s. Anal. Gef.: C, 10.31; F, 54.7.  $C_3F_{10}Sn$  ber.: C, 10.45; F, 55.11%.

#### Umsetzung von $(CF_3)_4Sn$ mit $SnMe_4$

0.45 g (2.52 mmol)  $SnMe_4$  werden mit 2.16 g (5.47 mmol)  $(CF_3)_4Sn$  in einer Ampulle 30 min bei Raumtemperatur geschüttelt. Das braune Reaktionsgemisch wird an der Vakuumapparatur aufgetrennt, wobei bei  $-196^\circ C$  0.9 g  $(CF_3)_4Sn$  sowie  $C_2F_4$  und  $c-C_3F_6$  aufgefangen werden, während bei  $-56^\circ C$  1.1 g eines Gemisches kondensieren, das nach NMR-spektroskopischer Analyse 8%  $(CF_3)_4Sn$ , 76%  $(CF_3)_3SnCH_3$  und 16%  $CF_3Sn(CH_3)_3$  enthält. In der Ampulle verbleiben 0.51 g eines Feststoffes, der zu 70% aus  $(CF_3)_2Sn(CH_3)F$  und 30%  $(CF_3)_3SnF$  besteht. Erhöhung des  $SnMe_4$ -Anteils führt zur Bildung von  $(CF_3)_2Sn(CH_3)_2$ . Über die gezielte Darstellung von Alkyl(trifluormethyl)stannanen und ihre spektroskopischen Daten wird an anderer Stelle berichtet werden [7].

#### Umsetzung von $(CF_3)_4Sn$ mit $SnX_4$ , $PX_3$ , Brom und Iod

Die Umsetzungen wurden bei Temperaturen bis 60°C in abgeschmolzenen 4 mm Glasampullen durchgeführt und  $^{19}F$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Während mit  $SnCl_4$  und  $SnBr_4$  lediglich Zersetzung des  $(CF_3)_4Sn$  beobachtet wurde, konnten in der Umsetzung mit  $PCl_3$  geringe Mengen (< 5%)  $(CF_3)_3SnCl$ , vermutlich durch Umhalogenierung des Fluorids entstanden, nachgewiesen werden. Während Brom und Iod thermisch nicht reagieren, kann mit Brom photochemisch (Hochdrucklampe) eine  $CF_3$ -Gruppe bei Raumtemperatur abgespalten werden, wobei die Ausbeute an  $(CF_3)_3SnBr$  nicht über 15% gesteigert werden konnte.

## Dank

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

## Literatur

- 1 (a) R.J. Lagow, L.L. Gerchman, R.A. Jacob und J.A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 518; R.J. Lagow und J.A. Morrison, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 23 (1980) 177.
- 2 (a) J.A. Morrison, L.L. Gerchman, R. Eujen und R.J. Lagow, *J. Fluorine Chem.*, 10 (1977) 333; (b) R.J. Lagow, R. Eujen, L.L. Gerchman und J.A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1722.
- 3 L.J. Krause und J.A. Morrison, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 604.
- 4 L.J. Krause und J.A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1981) 2995.
- 5 R. Eujen, H. Bürger und H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.*, 71 (1981) 109.
- 6 R. Eujen, *Inorg. Synth.*, 24 (1986) 52.
- 7 R. Eujen und U. Thurmann, in Vorbereitung.
- 8 R. Eujen, *J. Fluorine Chem.*, 38 (1988) 41.
- 9 R.D. Chambers, H.C. Clark und C.J. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5298.
- 10 G. Pawelke, F. Heyder und H. Bürger, *J. Organomet. Chem.*, 178 (1979) 1.
- 11 (a) A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford 1984, S. 1176 ff; (b) S. Calogero, P. Ganis, V. Peruzzo, G. Tagliavini und G. Valle, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) 11.
- 12 R. Eujen und H. Bürger, *Spectrochim. Acta, Part A*, 35 (1979) 1135.
- 13 R. Eujen und H. Bürger, *Spectrochim. Acta, Part A*, 35 (1979) 549.
- 14 H. Bürger und R. Eujen, *Spectrochim. Acta, Part A*, 31 (1975) 1655.
- 15 H. Bürger und R. Eujen, *Spectrochim. Acta, Part A*, 31 (1975) 1645.
- 16 R. Eujen und R. Mellies, *J. Fluorine Chem.*, 22 (1983) 263.
- 17 (a) R. Eujen und N. Jahn, *J. Fluorine Chem.*, 54 (1991) 150; (b) R. Eujen, N. Jahn und U. Thurmann, in Vorbereitung.
- 18 J.E. Drake, R. Eujen und K. Gorzelska, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 558.
- 19 R.K. Harris, J.D. Kennedy und W. McFarlane, in R.K. Harris und B.E. Mann (Hrsg.), *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, 1978, S. 357.
- 20 A. Bax und G. Morris, *J. Magn. Reson.*, 42 (1981) 501.
- 21 H. Lange und D. Naumann, *J. Fluorine Chem.*, 26 (1984) 1.