

## DARSTELLUNG NEUER TRIFLUORMETHYL-GERMANIUMHALOGENIDE

### <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C UND <sup>19</sup>F-KMR-SPEKTREN VON CF<sub>3</sub>-DERIVATEN DER ELEMENTE C, Ge UND Sn

REINT EUJEN und HANS BÜRGER\*

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, 33 Braunschweig (B.R.D.)*

(Eingegangen den 14. Oktober 1974)

#### Summary

The reaction of CF<sub>3</sub>I with GeI<sub>2</sub> has been optimized with respect to a maximum yield of (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeI<sub>2</sub>. This compound has been converted into (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeF<sub>2</sub>, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub> and (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeBr<sub>2</sub> by reaction with the appropriate silver halides. (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeF<sub>2</sub> is associated in the solid state forming GeFGe bridges. The <sup>19</sup>F NMR spectra of these compounds, of the series CF<sub>3</sub>GeX<sub>3</sub> and the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of comparable compounds of the series CF<sub>3</sub>E<sup>IV</sup>Me<sub>3</sub> (E<sup>IV</sup> = C, Ge, Sn) are reported.

#### Zusammenfassung

Die Umsetzung von CF<sub>3</sub>J und GeJ<sub>2</sub> wurde zur Darstellung von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeJ<sub>2</sub> optimiert. Hieraus wurden durch Reaktion mit Silberhalogenid die bisher unbekannt Verbindungen (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeF<sub>2</sub>, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub> und (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeBr<sub>2</sub> dargestellt. (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeF<sub>2</sub> ist im Festzustand über GeFGe-Brücken assoziiert. Die <sup>19</sup>F-KMR-Spektren dieser Verbindungen, der Substanzklasse CF<sub>3</sub>GeX<sub>3</sub> sowie <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-KMR-Spektren von Vergleichssubstanzen aus der Reihe CF<sub>3</sub>E<sup>IV</sup>Me<sub>3</sub> (E<sup>IV</sup> = C, Ge, Sn) werden mitgeteilt.

#### Einführung

Mit Ausnahme des Kohlenstoffs sind von den Elementen der 4. Hauptgruppe nur wenige CF<sub>3</sub>-Derivate bekannt geworden [1]. Besonders das Si weicht der CF<sub>3</sub>Si-Gruppierung unter Eliminierung von :CF<sub>2</sub> und Bildung einer SiF-Bindung aus; CF<sub>3</sub>SiF<sub>3</sub> ist die einzige voll charakterisierte CF<sub>3</sub>Si-Verbindung [2].

Von den CF<sub>3</sub>Ge-Halogeniden wurden bisher CF<sub>3</sub>GeX<sub>3</sub> (X = F, Cl und J) beschrieben sowie (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeJ<sub>2</sub> als Nebenprodukt bei der Synthese von CF<sub>3</sub>GeJ<sub>3</sub> erwähnt [3]. Im Zusammenhang mit unseren schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an CF<sub>3</sub>Ge-Verbindungen [4,5] waren wir an der gesamten Sub-

stanzreihe  $(CF_3)_2GeX_2$  ( $X = F, Cl, Br$  und  $J$ ) interessiert. Wir beschreiben im folgenden die Versuche, die zur Darstellung dieser bislang unbekannt Substanzen führten, und teilen physikalische Daten und KMR-Spektren mit.

Zu Vergleichszwecken werden die  $^1H$ ,  $^{13}C$  und  $^{19}F$ -KMR-Spektren der Methyl-Derivate  $CF_3E^{IV}Me_3$  ( $E^{IV} = C, Ge, Sn$ ) und Trihalogenide  $CF_3GeX_3$  angegeben und diskutiert.

### Darstellung

Da zum Einführen von  $CF_3$ -Gruppen metallorganische Synthesen wenig geeignet sind, hat sich, analog zur Synthese von  $CF_3P$ - bzw.  $CF_3As$ -Verbindungen aus  $CF_3J$  und  $P$  bzw.  $As$ , die Addition von  $CF_3J$  an  $GeJ_2$  oder  $SiF_2$  als wichtiger Syntheseweg bewährt. Daneben haben in der letzten Zeit die Synthesen mit  $CF_3$ -Radikalen, darstellbar durch eine Mikrowellenentladung in  $C_2F_6$  [6], z.B. zur Darstellung von  $(CF_3)_4Ge$  Bedeutung erlangt.

Reaktion 1 von  $CF_3J$  mit  $GeJ_2$ :



führt nach Literaturangaben nur mit 0.5% Ausbeute nach Gl. 2a oder 2b zum Disubstitutionsprodukt  $(CF_3)_2GeJ_2$  [3]:



Wir haben durch Optimierung der Reaktionsbedingungen das Verhältnis von gebildetem  $(CF_3)_2GeJ_2/CF_3GeJ_3$  auf 1/3.5 steigern können und 10 g-Mengen an  $(CF_3)_2GeJ_2$  in die Hand bekommen.

Dieses setzt sich mit überschüssigem Silberhalogenid  $AgX$  in glatter Reaktion unter Halogenidaustausch nach Gl. 3 zu den neuen Bis(trifluormethyl)-germaniumdihalogeniden  $(CF_3)_2GeF_2$ ,  $(CF_3)_2GeCl_2$  und  $(CF_3)_2GeBr_2$  um.



Die Vollständigkeit der Reaktion lässt sich analytisch am besten am Verschwinden der ausserordentlich intensiven Ra-Linie der  $GeJ$ -Valenzschwingung [4,5] erkennen.

### Eigenschaften

Bei den  $(CF_3)_2GeX_2$ -Verbindungen handelt es sich (mit Ausnahme des Fluorids) um bei Raum-Temperatur flüssige Substanzen, deren physikalische Daten in Tabelle 1 zusammengefasst und mit denen von  $GeX_4$  [7] und  $CF_3GeX_3$  [3] verglichen werden.  $(CF_3)_2GeF_2$  bildet bei Raumtemperatur farblose Kristalle, die bei  $32^\circ$  unter Bildung eines monomeren Dampfes sublimieren. Im Festzustand liegt nach Auskunft des Raman- und  $^{19}F$ -KMR-Spektrums ein  $GeFGe$ -fluorverbrücktes Polymeres vor, über dessen Struktur im Moment noch keine weiteren Aussagen gemacht werden können.  $(CF_3)_2GeF_2$  unterscheidet sich von seinen höheren Homologen weiterhin durch seine schlechte Löslichkeit in Lösungsmitteln wie  $CCl_4$ .

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN  $\text{GeX}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{GeX}_3$  UND  $(\text{CF}_3)_2\text{GeX}_2$ 

	X = F	Cl	Br	J
$\text{GeX}_4$ [7]	Subl. $-37^\circ$ $d_{-37}$ 2.46	m.p. $-49.5^\circ$ b.p. $84^\circ$ $d_{30}$ 1.84	m.p. $26.1^\circ$ b.p. $186.5^\circ$ $d_{29}$ 3.13	m.p. $144^\circ$ $d_{26}$ 4.32
$\text{CF}_3\text{GeX}_3$ [3]	m.p. $3^\circ$ Subl. $-1.7^\circ$ $d_{25}$ 2.0,	m.p. $< -80^\circ$ $P_{25}$ 120 Torr $d_{25}$ 1.9 <sub>1</sub>	m.p. $-79^\circ$ <sup>a</sup> $P_{25}$ 8 Torr <sup>a</sup> $d_{25}$ 2.9 <sub>0</sub> <sup>a</sup>	m.p. $8.8^\circ$ b.p. $37^\circ/0.1$ Torr $d_{25}$ 3.1 <sub>2</sub>
$(\text{CF}_3)_2\text{GeX}_2$ <sup>a</sup>	m.p. $49.2^\circ$ Subl. $32^\circ$	m.p. $< -80^\circ$ $P_{25}$ 200 Torr $d_{25}$ 1.9 <sub>0</sub>	m.p. $< -80^\circ$ $P_{25}$ 65 Torr $d_{25}$ 2.3 <sub>8</sub>	m.p. $-49^\circ$ b.p. $54^\circ/60$ Torr $d_{25}$ 2.5 <sub>8</sub>

<sup>a</sup> Diese Arbeit.

Über die Schwingungsspektren der hier behandelten Verbindungen berichten wir im Detail an anderer Stelle [4].

### KMR-Spektren

Die Mono- und Bis(trifluormethyl)-germaniumhalogenide sind der  $^{19}\text{F}$ -kernmagnetischen Resonanz zugänglich. Die beobachteten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten (Tabelle 2) sind bei allen Verbindungen einschliesslich  $\text{CF}_3\text{GeMe}_3$  sehr ähnlich; sie sprechen, ebenso wie die Schwingungsspektren [4,5], für eine relative Unempfindlichkeit der  $\text{CF}_3$ -Gruppe gegenüber den Ge-Substituenten X.

Ein Isotopenshift  $\delta(^{13}\text{CF}) - \delta(^{12}\text{CF})$  wurde bereits bei anderen CF-Verbindungen beobachtet [8]. Das breite  $\text{GeF} \cdot ^{19}\text{F}$ -KMR-Signal von  $(\text{CF}_3)_2\text{GeF}_2$  deutet auf einen intermolekularen Austauschprozess.

$^{13}\text{C}$ -KMR-Spektren (Tabelle 3) konnten aus technischen Gründen nur von  $\text{CF}_3\text{GeMe}_3$  und seinen Homologen  $\text{CF}_3\text{CMe}_3$  und  $\text{CF}_3\text{SnMe}_3$  aufgenommen werden. Es zeigt sich, dass die KMR-Parameter der  $\text{CF}_3$ -Gruppen stark auf das Atom ansprechen, an das sie direkt gebunden sind.

TABELLE 2

 $^{19}\text{F}$ -KMR-SPEKTREN VON TRIFLUORMETHYLGERMANIUMHALOGENIDEN

	$\delta(\underline{\text{FC}})$ (ppm) <sup>a</sup>	$\delta(\underline{\text{FGe}})$ (ppm)	$\delta(\underline{\text{F}^{13}\text{C}}) - \delta(\underline{\text{F}^{12}\text{C}})$ (ppm)	$J(^{13}\text{CF})$ (Hz)
$\text{CF}_3\text{GeMe}_3$	61			338
$\text{CF}_3\text{GeF}_3$	53.3	162	0.18	323
$(\text{CF}_3)_2\text{GeF}_2$	55	175		
$\text{CF}_3\text{GeCl}_3$	60.7		0.15	335
$(\text{CF}_3)_2\text{GeCl}_2$	58.2		0.18	332
$\text{CF}_3\text{GeBr}_3$	61.7		0.13	338
$(\text{CF}_3)_2\text{GeBr}_2$	57.8		0.10	335
$\text{CF}_3\text{GeJ}_3$	65.6		0.16	337
$(\text{CF}_3)_2\text{GeJ}_2$	56.9		0.12	337

<sup>a</sup>  $\delta(\text{CCl}_3\text{F}) = 0$ , positive Werte von  $\delta$  zu höherem Feld.

TABELLE 3

<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>19</sup>F-KMR-SPEKTREN VON CF<sub>3</sub>GeCl<sub>3</sub>, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>GeMe<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CMe<sub>3</sub> UND CF<sub>3</sub>SnMe<sub>3</sub>

	CF <sub>3</sub> GeCl <sub>3</sub>	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> GeCl <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> GeMe <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> CMe <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> SnMe <sub>3</sub>
δ(F <sub>C</sub> ) (ppm) <sup>a</sup>	60.7	58.2	61	81	49.3
<sup>1</sup> J(CF) (Hz)	335	332	338	281	356
<sup>2</sup> J(F <sup>13</sup> C <sup>117</sup> Sn <sup>117</sup> Sn)					264/252
δ(CF) (ppm) <sup>b</sup>			132.6	129.2	133.8
δ(CH) (ppm) <sup>b</sup>			-5.2	22.6	-10.8
δ(CCF <sub>3</sub> ) (ppm) <sup>b</sup>				36.9	
<sup>2</sup> J(CCF) (Hz)				25	
δ(HC) (ppm) <sup>c</sup>			0.52	1.05	0.27 (0.30 [8])
<sup>1</sup> J(HC) (Hz)			130	128	131 (131.7 [8])
<sup>2</sup> J(HCCCF) (Hz)				0.75	

<sup>a</sup> δ(CCl<sub>4</sub>F) = 0; positive Werte von δ zu höherem Feld. <sup>b</sup> δ(TMS) = 0; gemessen gegen CCl<sub>4</sub> = 96.0 ppm. Positive Werte von δ zu niedrigem Feld. <sup>c</sup> δ(TMS) = 0; gemessen gegen C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> = 7.27 ppm. Positive Werte von δ zu niedrigem Feld.

## Experimentelles

### Substanzen

*Bis(trifluormethyl)-germaniumdijodid.* 81 g (0.25 Mol) GeJ<sub>2</sub> und 120 g (0.61 Mol) CF<sub>3</sub>J werden in einer 150 ml Bombe aus V2A-Stahl (Hooke) 10 Tage auf 150° erhitzt. Nach Abziehen des überschüssigen CF<sub>3</sub>J werden die schwerer flüchtigen, flüssigen Reaktionsprodukte über eine Drehbandkolonne fraktioniert. Man erhält 12 g (10.5%) (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeJ<sub>2</sub>, b.p. 54°/60 Torr, daneben 48 g (37%) CF<sub>3</sub>GeJ<sub>3</sub> (b.p. 37°/0.1 Torr).

Die übrigen Bis(trifluormethyl)-germaniumhalogenide wurden aus dem Dijodid und AgF, AgCl und AgBr dargestellt. In einem typischen Ansatz werden 2 mMol (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeJ<sub>2</sub> bei -196° auf ca. 10 mMol Silberhalogenid in einer Ampulle kondensiert, die Ampulle wird abgeschmolzen und aufgetaut. Es setzt eine teilweise heftige Reaktion ein. Nach 24 Std. wird die Ampulle geöffnet, man kondensiert die flüchtigen Produkte auf ca. 2 mMol frisches Silberhalogenid und belässt 24 Std. bei Raumtemperatur. Sodann wird in üblicher Vakuumtechnik durch Umkondensieren die reine Verbindung erhalten. Ausbeute nahezu quantitativ.

Analysen [gef. (ber.) (%)] nach Hydrolyse: (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub>, Cl: 25.4 (25.19); (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeBr<sub>2</sub>, Br: 42.7 (43.14); (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GeJ<sub>2</sub>, J: 54.5 (54.65); CF<sub>3</sub> (als HCF<sub>3</sub>): 29.1 (29.71).

### KMR-Spektren

<sup>1</sup>H: Varian HA/HR 60 und Jeol C-60 HL, 10%ig in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> als Lösungsmittel und innerer Standard.

<sup>19</sup>F: Varian HA/HR 60 und Jeol C-60 HL, reine Flüssigkeit, externer Standard CFCl<sub>3</sub>. Lösungen in CCl<sub>4</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> zeigen Abweichungen der δ-Werte bis zu 2 ppm.

<sup>13</sup>C: Bruker HFX 90, ca. 50%ig in CCl<sub>4</sub> (innerer Standard); interner lock C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>.

## Dank

Wir danken der VW-Stiftung für die Bereitstellung des  $^{13}\text{C}$ -KMR-Gerätes, dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel.

## Literatur

- 1 R.E. Banks, *Fluorocarbons and their Derivatives*, McDonald, London, 1970.
- 2 K.G. Sharp und T.D. Coyle, *J. Fluorine Chem.*, 1 (1971) 249.
- 3 H.C. Clark und C.J. Willis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 898.
- 4 H. Bürger und R. Eujen, *Spectrochim. Acta*, im Druck.
- 5 H. Bürger und R. Eujen, *Spectrochim. Acta*, im Druck.
- 6 R.A. Jacob und R.J. Lagow, *Chem. Commun.*, (1973) 104;  
R.J. Lagow, Privatmitteilung.
- 7 *Handbook of Chemistry and Physics*, 52nd ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1972.
- 8 H.C. Clark, J.T. Kwon, L.W. Reeves and E.J. Wells, *Inorg. Chem.*, 3 (1969) 907.