

*Journal of Organometallic Chemistry*, 434 (1992) 159–168  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22650

## Darstellung und Eigenschaften trifluormethylsubstituierter Stannane, $(\text{CF}_3)_n\text{SnH}_{4-n}$ ( $n = 1-3$ ) \*

R. Eujen, N. Jahn und U. Thurmann

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

(Eingegangen den 17. Januar 1992)

### Abstract

The instable trifluoromethylstannanes  $(\text{CF}_3)_n\text{SnH}_{4-n}$  ( $n = 1-3$ ) have been obtained from the corresponding halides by reaction with  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  at  $-40^\circ\text{C}$ . Their physical properties have been determined, and their vibrational spectra have been analyzed. The  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectra have been recorded; trends in coupling constants are interpreted based on  $5s(\text{Sn})$  orbital contributions. For the analogous reaction with  $\text{Me}_3\text{SiH}$ , NMR evidence was obtained for the intermediate  $\text{SnHX}$ -functional species along with  $\text{CF}_2\text{X}$  and  $\text{CF}_2\text{H}$  containing stannanes.

### Zusammenfassung

Die Trifluormethylstannane  $(\text{CF}_3)_n\text{SnH}_{4-n}$  ( $n = 1-3$ ) wurden als bei Raumtemperatur instabile Substanzen aus den entsprechenden Halogeniden durch Umsetzung mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  bei  $-40^\circ\text{C}$  gewonnen. Ihre physikalischen Eigenschaften wurden bestimmt, und die Schwingungsspektren analysiert. Ihre  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{119}\text{Sn}$  NMR-Spektren wurden registriert; die Größe der Kopplungskonstanten wird auf der Basis von  $5s(\text{Sn})$ -Orbitalbeiträgen interpretiert. Bei der Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{SiH}$  wurden mittels NMR-Spektroskopie die  $\text{SnHX}$ -funktionellen Zwischenstufen sowie Stannane mit  $\text{CF}_2\text{X}$ - und  $\text{CF}_2\text{H}$ -Gruppen identifiziert.

### Einführung

Die Stabilität der Zinn–Wasserstoff-Bindung ist stark von der Natur der an das Zinn gebundenen Substituenten abhängig. Die Stammverbindung  $\text{SnH}_4$  ist in reiner Form bei Raumtemperatur in der Gasphase längere Zeit stabil, zersetzt sich jedoch bei Anwesenheit von Katalysatoren schnell unter Bildung eines Zinnspiegels und Wasserstoff [1]. Die Einführung von elektronenreichen organischen Resten führt zu einer Stabilisierung der Sn–H-Bindung. So sind die Methyl-

Correspondence to: Prof. Dr. R. Eujen, FB 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität–GH Wuppertal, Gaußstr. 20, W-5600 Wuppertal 1, Deutschland

\* Prof. Alois Haas zum 60. Geburtstag gewidmet.

stannane  $\text{Me}_n\text{SnH}_{4-n}$  ( $n = 1-3$ ), die aus den entsprechenden Halogeniden und Hydriddonoren wie  $\text{LiAlH}_4$  oder  $\text{NaBH}_4$  erhalten werden, gut bekannte und charakterisierte Verbindungen [2]. Die Einführung von elektronenziehenden Substituenten führt hingegen zu einer deutlichen Destabilisierung: Die Spezies der Reihe  $\text{SnH}_{4-n}\text{X}_n$  ( $n = 1-3$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) sind nur kurzfristig existenzfähig bzw. vollkommen unbekannt. Lediglich die Verbindungen mit  $n = 1$  konnten durch NMR- [3] bzw. FTIR-Gasphasen-Spektren und Rotationsvibrationsanalyse [4] eindeutig charakterisiert werden.

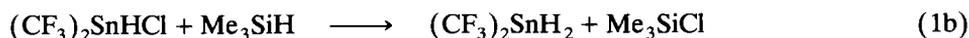
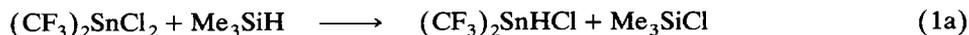
Die  $\text{CF}_3$ -Gruppe besitzt Eigenschaften, die zwischen denen einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe und eines Halogenatoms einzuordnen sind [5]. So ähnelt sie mit einem Elektro-negativitätswert von 3,55 nach der Paulingskala [6] einem Chloratom; hingegen entspricht der Raumbedarf eher dem eines Bromatoms. Andererseits sind  $\text{CF}_3$ -Metall-Bindungen im wesentlichen kovalent. Dementsprechend ist die Reaktivität gegenüber Nucleophilen geringer als die einer  $\text{M-X}$ -Funktion; mit starken Nucleophilen wie  $\text{OH}^-$ , aber auch bereits mit  $\text{NH}_3$  [7] wird jedoch die Eliminierung der  $\text{CF}_3$ -Gruppe beobachtet.

Aufgrund dieser ambivalenten Eigenschaften ist die Frage nach der Bildungstendenz und der Stabilität trifluormethylsubstituierter Stannane  $(\text{CF}_3)_n\text{SnH}_{4-n}$  ( $n = 1-3$ ) von Interesse. Ziel unserer Untersuchungen war die Synthese dieser Verbindungsklasse sowie die Bestimmung der physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften.

## Ergebnisse

Während sich für die Darstellung der analogen trifluormethylsubstituierten Germane die Reduktion der entsprechenden Halogenide mit  $\text{NaBH}_4$  in 30%iger Phosphorsäure bewährt hat [8], ist eine Synthese der analogen Stannane auf diesem Weg nicht möglich. Auch die Reaktion der Trifluormethylzinnhalogenide [9] mit  $\text{LiAlH}_4$  in Diethyl- oder Dibutylether führt selbst bei  $-78$  bis  $-30^\circ\text{C}$  nicht nur zur Hydrierung der Halogenfunktion, sondern auch zum vollständigen Abbau der  $\text{CF}_3$ -Sn-Gruppe, wobei ein gelber, nicht identifizierter Feststoff gebildet wird. Die von Krause *et al.* berichtete Identifizierung des  $\text{CF}_3\text{SnH}_3$  [10] anhand eines  $^1\text{H-NMR}$ -Signals (Quartett bei 7.0 ppm,  $J(\text{FH})$  2–3 Hz) muß angesichts der eigenen Daten in Zweifel gezogen werden.

Die Synthese der Trifluormethylstannane erfordert somit einen Hydrid-Donor, der (a)  $\text{CF}_3$ -Gruppen nicht oder nur langsam eliminiert, (b) die besonders instabile Zwischenstufe mit einer  $\text{SnHX}$ -Funktion schnell durchläuft und (c) vom Produkt bei tiefen Temperaturen quantitativ abtrennbar ist. Trimethylstannan ist hierzu nicht geeignet, da bereits bei  $-30^\circ\text{C}$  sowohl die Bildung von  $\text{CF}_2\text{H}$ -Funktionen als auch eine Methylgruppenübertragung beobachtet wird [11]. Der erstmalige, eindeutige Nachweis der Verbindungen  $(\text{CF}_3)_n\text{SnH}_{4-n}$  gelang durch Umsetzung der entsprechenden Chloride mit  $\text{Me}_3\text{SiH}$ , die bei  $-40^\circ\text{C}$  einsetzt und neben Spuren der Stannane zu einem gelben Feststoff führt. Die stufenweise Hydrierung des  $(\text{CF}_3)_2\text{SnCl}_2$  nach Gl. 1 konnte durch direkte NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion einwandfrei nachgewiesen werden.



Entsprechend wurde bei der Umsetzung des  $\text{CF}_3\text{SnCl}_3$   $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Evidenz für die Bildung der Intermediate  $\text{CF}_3\text{SnHCl}_2$  ( $^2J(\text{SnF})$  565/540 Hz;  $^3J(\text{FH})$  9.7 Hz) und  $\text{CF}_3\text{SnH}_2\text{Cl}$  ( $^2J(\text{SnF})$  482/461 Hz;  $^3J(\text{FH})$  8.9 Hz) erhalten. Zur Synthese größerer Mengen der Stannane sind Trimethyl- oder auch Tributylsilan ungeeignet, da der Zerfall der reaktiven Zwischenstufen gegenüber der Hydrierung dominiert.

Zufriedenstellende Ausbeuten erhält man dagegen durch Umsetzung der Halogenide mit stöchiometrischen Mengen des schwerflüchtigen Tributylstannans bei  $-50$  bis  $-40^\circ\text{C}$ :



Alkylgruppenübertragung und Bildung von  $\text{CF}_2\text{H}$ -Funktionen spielen bei diesen Temperaturen keine bzw. eine untergeordnete Rolle; die halogenierten Zwischenstufen sind nicht mehr nachweisbar. Obwohl  $\text{CF}_3\text{SnH}_3$  das thermisch stabilste Stannan dieser Reihe ist, ist die Ausbeute aufgrund zweier zu durchlaufenden  $\text{SnHX}$ -Zwischenstufen am geringsten. In diesem Falle werden auch  $\text{CF}_2\text{X}$ -Derivate wie  $(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{Cl})\text{SnCl}_2$  und hiervon abgeleitete Hydrierungsprodukte sowie erhebliche Mengen an leichtflüchtigen Nebenprodukten gebildet, die zu ca. 30% aus  $\text{CF}_3\text{H}$  und 70% aus  $\text{CF}_2\text{HX}$  bestehen, wobei letzteres als Folgeprodukt einer Difluorcarben- und  $\text{HX}$ -Eliminierung aufzufassen ist. Das ebenfalls in geringen Mengen anfallende  $(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{H})\text{SnH}_2$  ist als Produkt einer  $\text{CF}_2$ -Einschiebung in die  $\text{Sn-H}$ -Bindung des  $\text{CF}_3\text{SnH}_3$  zu erklären.

### Physikalische Eigenschaften

Die Trifluormethylstannane  $(\text{CF}_3)_n\text{SnH}_{4-n}$  sind leichtflüchtige, farblose Flüssigkeiten, die in reiner Form bei tiefen Temperaturen ( $-30^\circ\text{C}$ ) unbegrenzt haltbar sind, sich jedoch bei Raumtemperatur rasch unter Bildung eines orangefarbenen Feststoffes zersetzen. Die Schmelzpunkte, extrapolierten Siedepunkte und Dampfdruckparameter sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. In Form verdünnter Lösungen, z.B. 20%ig in n-Pentan, können die Verbindungen längere Zeit bei Raumtemperatur aufbewahrt werden, ohne daß Zersetzung eintritt. Hierbei erweist sich vor allem das  $\text{CF}_3\text{SnH}_3$  als erstaunlich stabil: So wird nach 4 h bei  $80$ – $90^\circ\text{C}$  lediglich 25%ige und erst nach 15 h vollständige Zersetzung beobachtet. Ungeklärt ist bislang der Zersetzungsmechanismus, da abgesehen von geringen Spuren  $\text{CF}_3\text{H}$  und  $\text{CF}_2\text{H}_2$  keine F- bzw. H-haltigen Zersetzungsprodukte identifiziert werden konnten.

Tabelle 1

Physikalische Daten der Trifluormethylstannane,  $(\text{CF}_3)_n\text{SnH}_{4-n}$  ( $n = 1-3$ )

	<i>MW</i> (g/mol)	Schmp. ( $^\circ\text{C}$ )	Sdp. <sup>a</sup> ( $^\circ\text{C}$ )	<i>A</i> <sup>b</sup>	<i>B</i> <sup>b</sup>	$\Delta H_{\text{V}}$ <sup>c</sup> (kJ/mol)	$\Delta S_{\text{V}}$ <sup>d</sup> (J/mol K)
$(\text{CF}_3)_3\text{SnH}$	326.7	-63	78	3546	17.0	29.5	83.9
$(\text{CF}_3)_2\text{SnH}_2$	258.7	-73	54	3464	17.5	28.8	88.0
$\text{CF}_3\text{SnH}_3$	190.7	-65	24	3354	18.2	27.9	94.0

<sup>a</sup> Durch Extrapolation aus der Dampfdruckkurve ermittelt. <sup>b</sup>  $\ln p$  (mbar) =  $-A/T + B$ . <sup>c</sup>  $\Delta H_{\text{V}}$  =  $R \cdot A$ . <sup>d</sup>  $\Delta S_{\text{V}}$  =  $\Delta H_{\text{V}}/T_{\text{Sdp}}$

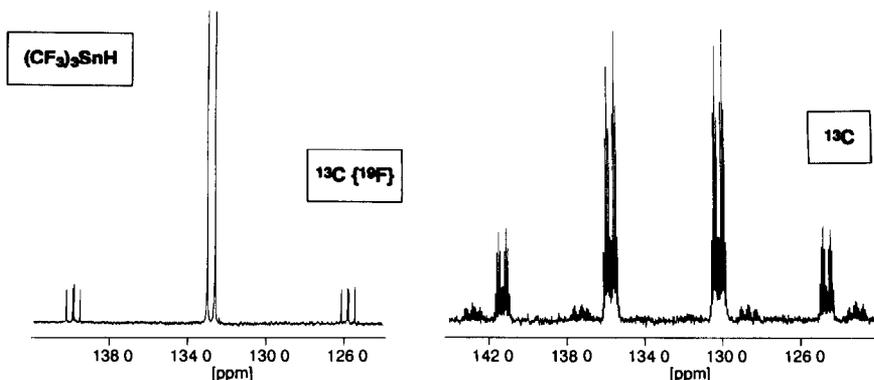


Fig. 1.  $^{19}\text{F}$ -rausentkoppeltes (links) und  $^{19}\text{F}/^1\text{H}$ -gekoppeltes (rechts)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des  $(\text{CF}_3)_3\text{SnH}$ .

### Kernresonanzspektren

Die Kernresonanzspektren der  $\text{CF}_3$ -substituierten Stannane (Fig. 1 und 2) sind gekennzeichnet (a) durch das Auftreten charakteristischer Satellitenspektren, die durch Kopplungen zu den Spin-1/2-Isotopen  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{117}\text{Sn}$  bzw.  $^{115}\text{Sn}$  mit natürlichen Häufigkeiten von 8,56, 7,61 bzw. 0,35% entstehen und (b) durch die Vielzahl NMR-aktiver Isotop, die Anlaß zu einfach interpretierbaren, aussagekräftigen Multipllett-Signalstrukturen geben. Wie aus Tabelle 2 zu entnehmen ist, spricht die  $\text{CF}_3$ -Gruppe und damit die  $^{19}\text{F}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Resonanz nur wenig, die  $^1\text{H}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanzen sowie die Kopplungen zum Zinnkern dagegen äußerst empfindlich auf elektronische Änderungen am Zinnatom an.

Die  $^{19}\text{F}$ -Resonanzen liegen in einem engen Bereich um *ca.*  $-40$  ppm und sind gegenüber den korrespondierenden Halogeniden [9] deutlich tieffeldverschoben.

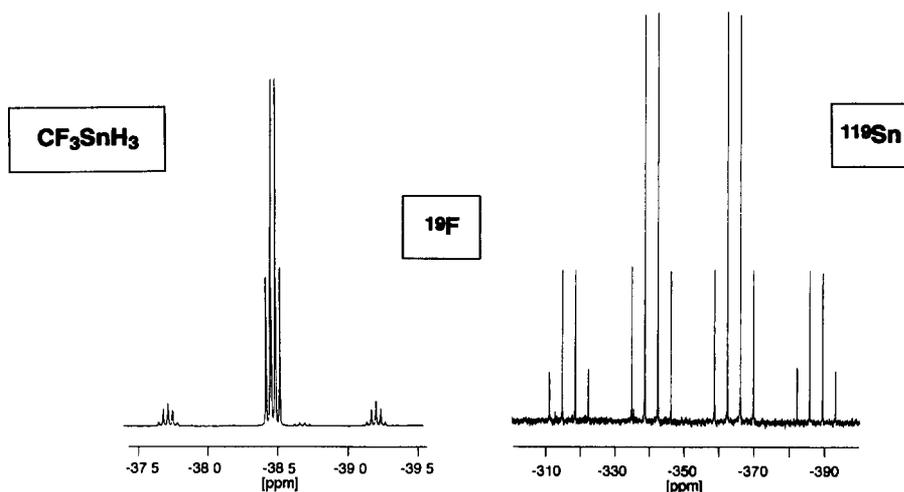


Fig. 2.  $^{19}\text{F}$ - (links) und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum (rechts) des  $\text{CF}_3\text{SnH}_3$

Tabelle 2  
NMR-Daten der Trifluormethylstannane <sup>a</sup>

	$\delta(^{19}\text{F})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$^2J(\text{SnF})^b$	$^1J(\text{SnH})^b$	$^1J(\text{SnC})^b$	$^1J(\text{CF})$	$^3J(\text{CF})$	$^2J(\text{CH})$	$^3J(\text{FH})$
$(\text{CF}_3)_3\text{SnH}^c$	-40.4	8.33	132.9	-309.8	478/457	2798/2674	912/871	350.2	5.1	24.2	8.0
	-40.5	7.37	<i>k</i>	<i>k</i>	495/472	2633/2513	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	7.5
$(\text{CF}_3)_2\text{SnH}_2^c$	-40.5	7.50	133.0	-303.1	406/388	2536/2423	777/742	350.3	5.0	18.7	7.5
	-40.8	6.73	<i>k</i>	<i>k</i>	438/419	2430/2325	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	7.4
$\text{CF}_3\text{SnH}_3^c$	-38.5	5.99	137.5	-351.6	347/331	2207/2109	653/625	351.4	-	13.4	7.4
	-40.3	5.47	<i>k</i>	<i>k</i>	381/364	2183/2085	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	7.3
$(\text{CF}_3)_2\text{SnHCl}^c$	-43.3	8.16	<i>k</i>	<i>k</i>	561/536	3346/3194	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	10.1
$(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{Cl})\text{SnH}_2^f$	-40.0	7.50	<i>k</i>	-281.1	404/386	2527/2415	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	7.0
$(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{H})\text{SnH}_2^g$	-38.9	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	352/337	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>	7.2 <sup>g</sup>
$\text{SnH}_4^h$	-	3.85	-	-493.0	-	1933/1848	-	-	-	-	-
$\text{SnHCl}_3^i$	-	6.93	-	-	-	2448/2338	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Chemische Verschiebung in ppm; Kopplungskonstanten in Hz <sup>b</sup>  $^nJ(\text{SnX}) = ^nJ(^{119}\text{SnX})/^nJ(^{17}\text{SnX})$ . <sup>c</sup> Reinsubstanz bei -30°C, <sup>19</sup>F gegen ext.  $\text{CFCl}_3$ , <sup>1</sup>H gegen ext TMS, <sup>13</sup>C gegen ext. TMS, <sup>119</sup>Sn gegen ext.  $\text{SnMe}_4$  <sup>d</sup> ca. 20%-ige Lösung in n-Pentan <sup>e</sup> Als Nebenprodukt in  $(\text{CF}_3)_2\text{SnH}_2$ . <sup>f</sup> Nebenprodukt in  $\text{CF}_3\text{SnH}_3$ , <sup>1</sup>H: Sextett ( $^1J(\text{H}\text{SnCF}_2) \cong ^3J(\text{H}\text{SnCF}_2)$ );  $^2J(\text{SnCF}_2)$  347/332,  $^4J(\text{FF})$  2.5 Hz <sup>g</sup> Nebenprodukt in  $\text{CF}_3\text{SnH}_3$ ;  $\delta(\text{CF}_2)$  -117.9 ppm,  $^2J(\text{SnCF}_2)$  356/340,  $^3J(\text{HF})$  44.5,  $^3J(\text{H}\text{SnCF}_2)$  8.9,  $^4J(\text{FF})$  3.2 Hz. <sup>h</sup> Lit. 12. <sup>i</sup> Lit. 3. <sup>k</sup> Nicht beobachtet

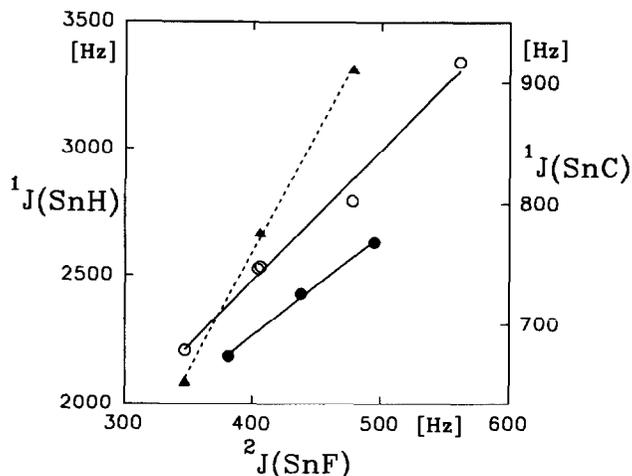


Fig. 3. Korrelation zwischen  ${}^2J(\text{SnF})$  und  ${}^1J(\text{SnH})$  (—○— Reinsubstanz; —●— Lösung in n-Pentan) bzw.  ${}^2J(\text{SnF})$  und  ${}^1J(\text{SnC})$  (--▲--).

Im Gegensatz zu den Halogeniden sind die  $\delta$ -Werte gegenüber dem  $\text{CF}_3$ -Substitutionsgrad invariant. Die  ${}^1\text{H}$ -Resonanzen sind in Übereinstimmung mit der, aufgrund der hohen  $\text{CF}_3$ -Gruppenelektronen negativität erwarteten, stärkeren Entschirmung der Protonen gegenüber den Methylanaloga [12] deutlich tieffeldverschoben; entsprechend steigt mit zunehmender  $\text{CF}_3$ -Substitution die  ${}^1\text{H}$ -Resonanzfrequenz an.

Wie bereits für die Verbindungsklasse der Halogen(trifluormethyl)stannane und die Reihe der Methyl(trifluormethyl)stannane gezeigt wurde [9], ist die Größe der eng miteinander korrelierten  ${}^1J(\text{SnC})$ - und  ${}^2J(\text{SnF})$ -Kopplungen in erster Linie durch den Fermi-Kontakt-Term und somit letztlich durch den Anteil des  $5s$ -Orbitals in der  $\text{CF}_3$ -Sn-Bindung bestimmt. Die  ${}^1J(\text{SnH})$ -Kopplungen der  $\text{CF}_3$ -substituierten Stannane liegen im Bereich von 2200 bis 2800 Hz und sind damit deutlich größer als die Werte der analogen Methylstannane (1740 bis 1850 Hz) [12]. Während die Kopplung in der Reihe  $\text{Me}_n\text{SnH}_{4-n}$  mit  $n$  geringfügig abnimmt, was auf einen sinkenden  $s$ -Anteil in der SnH-Bindung hinweist, ist der Trend in der Reihe  $(\text{CF}_3)_n\text{SnH}_{4-n}$  umgekehrt. Die relativ zur Sn- $\text{CH}_3$ - und auch Sn-H-Bindung geringere Kovalenz der Sn- $\text{CF}_3$ -Bindung macht sich in einer verringerten Beanspruchung des  $5s(\text{Sn})$ -Orbitals bemerkbar, so daß mit zunehmender  $\text{CF}_3$ -Substitution der für die SnH-Bindung verfügbare  $s$ -Charakter ansteigt (Fig. 3). Die Einführung eines vorwiegend  $5p$ -gebundenen Halogenatoms resultiert dementsprechend in einer starken Erhöhung sowohl der  ${}^1J(\text{SnH})$ - als auch der  ${}^2J(\text{SnF})$ -Kopplung. Die  ${}^1J(\text{SnC})$ -Kopplung korreliert mit der  ${}^2J(\text{SnF})$ -Kopplung (Fig. 3), wobei die Datenpunkte sich gut in die an den Halogeniden gewonnene Korrelation [9] einfügen.

Die Kopplungen, aber auch die chemischen Verschiebungen sind lösungsmittelabhängig. Während gegenüber der Reinsubstanz die  ${}^2J(\text{SnF})$ -Kopplung in n-Pentan-Lösung ansteigt, nimmt die  ${}^1J(\text{SnH})$ -Kopplung ab, so daß letztlich zwei Korrelationen (Fig. 3) resultieren. Während in n-Pentan von weitgehend isolierten Molekülen ausgegangen werden kann, machen sich in Reinsubstanz Wechsel-

wirkungen bemerkbar, die mit der Lewis-Acidität des Zinns und damit mit dem  $\text{CF}_3$ -Substitutionsgrad ansteigen. Die gleichzeitige Erhöhung der  $\nu(\text{SnH})$ -Frequenz beim Übergang von der Gas- zur flüssigen Phase zeigt, daß die Assoziation nicht über die Sn-H-Funktion sondern über  $\text{C-F} \cdots \text{Sn}$ -Kontakte erfolgt, die auch ein Absinken insbesondere der  $\nu_{as}(\text{CF}_3)$ -Schwingung bewirken.

### Schwingungsspektren

Die SnH-funktionellen Trifluormethylstannane sind in der Gasphase bei Raumtemperatur ausreichend stabil, so daß die Aufnahme von IR-Spektren problemlos möglich ist. Dagegen erfolgte die Registrierung der Ramanspektren in flüssiger Phase bei  $-30^\circ\text{C}$  bzw. in fester Phase bei  $-130^\circ\text{C}$ .

Die Zuordnung der in Tabelle 3 aufgelisteten Schwingungen kann sich einerseits auf die durch Normalkoordinatenanalyse gesicherten Zuordnungen der Stannane  $(\text{CF}_3)_4\text{Sn}$  [13] und  $\text{CF}_3\text{SnMe}_3$  [14], andererseits die der Germane  $(\text{CF}_3)_n\text{GeH}_{4-n}$  [15] stützen. Bei der Analyse der Schwingungsspektren kann von der höchst möglichen Symmetrie des Moleküls,  $C_{3v}$  für  $(\text{CF}_3)_3\text{SnH}$  und  $\text{CF}_3\text{SnH}_3$  bzw.  $C_{2v}$  für  $(\text{CF}_3)_2\text{SnH}_2$  ausgegangen werden. Eine Verdrillung der  $\text{CF}_3$ -Gruppen führt zu einer Symmetrierniedrigung, die sich jedoch, falls vorhanden, nicht bemerkbar macht. Eine Schwingungskopplung zwischen den  $\text{CF}_3$ -Gruppen ist aufgrund der hohen Masse des Zentralatoms Zinn nahezu vernachlässigbar, so daß für eine  $\text{CF}_3$ -Sn-Einheit lokale  $C_{3v}$ -Symmetrie zugrunde gelegt werden kann:

$a_1$	$a_2$	e	Erwartungsbereich ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu_s(\text{CF}_3)$	–	$\nu_{as}(\text{CF}_3)$	1000–1200
$\delta_s(\text{CF}_3)$	–	$\delta_{as}(\text{CF}_3)$	700–720/520
$\nu_s(\text{SnC})$	–	$\rho(\text{CF}_3)$	200–300

Für das  $(\text{CF}_3)_3\text{Sn}$ -Fragment ( $C_{3v}$ ) transformieren die lokalen Schwingungsmoden der drei  $\text{CF}_3$ -Sn-Einheiten nach  $3 \times a_1 \rightarrow a_1 + e$  bzw.  $3 \times e \rightarrow a_1 + a_2 + e$ ; entsprechend gilt für  $(\text{CF}_3)_2\text{SnH}_2$   $2 \times a_1 \rightarrow a_1 + b_2$  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 mit SnH-Deformationen eine signifikante energetische Aufspaltung zu erwarten ist.

Die im IR- und Raman-Spektrum als starke Banden auftretenden  $\nu(\text{SnH})$ -Schwingungen liegen bei deutlich höheren Frequenzen als die der Methylanaloga [16]. Für das  $(\text{CF}_3)_3\text{SnH}$  wird die höchste bisher bekannte SnH-Schwingungsfrequenz registriert, welche zudem eine starke Phasenabhängigkeit (s.o.) aufweist. Der geringer werdenden Lewis-Acidität des Zinns und damit der geringer werdenden Tendenz zur Eigenassoziation entsprechend ist der Phasenshift beim  $(\text{CF}_3)_2\text{SnH}_2$  und insbesondere dem  $\text{CF}_3\text{SnH}_3$  weniger ausgeprägt.

Die CSnH-Deformationsschwingungen liegen im Bereich von  $380$ – $600 \text{ cm}^{-1}$ . Zwischen den symmetriegleichen Komponenten der  $\delta_{as}(\text{CF}_3)$ - und  $\delta(\text{CSnH})$ -Moden kommt es zu einer ausgeprägten Schwingungskopplung, die sich durch Abstoßung und Intensitätsausgleich bemerkbar macht: So erfährt die im ungestörten Zustand bei  $525 \text{ cm}^{-1}$  erwartete e-Komponente der  $\delta_{as}(\text{CF}_3)$  durch Wechselwirkung mit der bei  $553 \text{ cm}^{-1}$  erscheinenden  $\delta(\text{CSnH})$ -Schwingung eine Rotverschiebung von  $30 \text{ cm}^{-1}$ , wobei die Intensität stark zunimmt. Ähnliches gilt für die  $a_2$ - und  $b_2$ -Komponenten des  $(\text{CF}_3)_2\text{SnH}_2$ , während die  $b_1(\text{CSnH})$ -Defor-

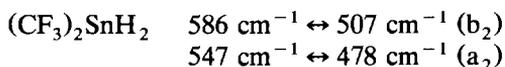
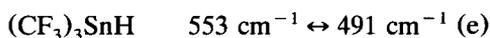
Tabelle 3

Schwingungsspektren der Trifluormethylstannane  $(CF_3)_nSnH_{4-n}$  ( $n = 1-3$ )<sup>a</sup>

$(CF_3)_3SnH$			$(CF_3)_2SnH_2$		$CF_3SnH_3$		Zuordnung
IR (Gas)	Raman (flüssig, fest, - 30°C - 130°C)		IR (Gas)	Raman (flüssig)	IR (Gas)	Raman (flüssig)	
3822vw			3822vw		3800vw		$2\nu(SnH)$
2304vw			2292vw		2292vw		
			2274vw				
2244vw					2240vw		
2230vw			2232vw				
2204vw			2184vw		2170vw		
			1948s	1970w,sh	1928s	1939w,sh	$\nu_{as}(SnH)$
1946s	1970m,p	1990m	1934s	1948s,p	1923s,sh	1922s,p	$\nu_s(SnH)$
1238w							
1173vs	1175w,p	1178w	1161s	1163w,p	1152vs	1148m,p	$\nu_s(CF_3)$
1155vs,sh							$\nu_s(CF_3)$
1136vvs	1127w	1133w	1134vs	1137w			$\nu_{as}(CF_3)$
1115vs		1096vw,b	1124vs	1110vw,b	1096vs	1070vw,b	$\nu_{as}(CF_3)$
			1096s				$\nu_{as}(CF_3)$
1065w							
721m	722s,p	721s	719w-m	716s,p	715m	711s,p	$\delta_s(CF_3)$
					669s	665w,sh	$\delta_{as}(SnH_3)$
			680s	678m,p	662s	658w	$\delta(SnH_2)/\delta_s(SnH_3)$
553s	552m	553m,b	586s	590w			$\delta(CSnH)^b$
				547w			$\delta(CSnH)^b$
532w,sh	524vw	523vw,sh	525sh	525vw,sh	522w,b	529w	$\delta_{as}(CF_3)$
			507w				$\delta_{as}(CF_3)^b$
491s	496w	498w	482vw	478w			$\delta_{as}(CF_3)^b$
					443m,b	451m	$\rho(SnH_3)$
			380m	395vw,b			$\delta(CSnH)(b_1)$
275s	274m	274m	265s	265sh			$\nu_{as}(SnC_n)$
262m,sh	260s,p	260s	255m,sh	257s,p	258m	252w	$\rho(CF_3)^b$
						250s,p	$\nu(SnC)$
	226w,sh						$\rho(CF_3)$
	221vs,p	224vs	220vw	224s,p			$\nu_s(SnC_n)^b$
	63m	68b		61w			$\delta(SnC_n)$

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

mation bei  $380\text{ cm}^{-1}$  deutlich tiefer liegt und keine signifikante Wechselwirkung mehr zeigt:



Von den  $\rho(CF_3)$ -Schwingungen im Bereich  $220\text{--}260\text{ cm}^{-1}$  ist die  $a_1$ -Komponente jeweils stark mit der  $\nu_s(SnC)$  gekoppelt, so daß für  $(CF_3)_3SnH$  und  $(CF_3)_2SnH_2$  zwei starke polarisierte Ramanlinien auftreten und eine eindeutige Beschreibung als  $\rho(CF_3)$ - bzw.  $\nu(SnC)$ -Schwingung nicht mehr möglich ist.

## Experimentelles

Die Verbindungen wurden in einer mit fettfreien Hähnen ausgerüsteten Vakuumapparatur gehandhabt. Dampfdrucke wurden mit einem MKS Baratron 315 BHS Manometer gemessen. Spektroskopische Messungen erfolgten mit folgenden Geräten: IR: Perkin-Elmer 580 B als Gas in 10 cm Gaszellen (400 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  KBr-, 180 bis 400  $\text{cm}^{-1}$  Polyethylenfenster); Raman: Cary 82 mit  $\text{Kr}^+$  (647.1 nm)-Anregung im Bereich von 40 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  in 4 mm Glasampullen als Flüssigkeit ( $-30^\circ\text{C}$ ) oder Feststoff ( $-130^\circ\text{C}$ ); NMR: Bruker AC 250 ( $^1\text{H}$ : 250.13 MHz, ext. TMS;  $^{19}\text{F}$ : 235.36 MHz, ext.  $\text{CFCl}_3$ ;  $^{13}\text{C}$ : 62.90 MHz, ext. TMS);  $^{119}\text{Sn}$ : 93.28 MHz, ext.  $\text{SnMe}_4$ ); Massenspektren: MAT 311 (EI, 70 eV).

### Tris(trifluormethyl)stannan, $(\text{CF}_3)_3\text{SnH}$

2.0 mmol  $(\text{CF}_3)_3\text{SnX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) [9] werden in einem direkt mit der Vakuumapparatur verbundenen Schlenkkolben auf 0.61 g (2.1 mmol)  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  kondensiert. Nach 2 h Rühren bei  $-50$  bis  $-40^\circ\text{C}$  werden die flüchtigen Reaktionsprodukte ohne Aufwärmen in eine auf  $-126^\circ\text{C}$  gekühlte Falle abkondensiert, wobei 0.52 g (80%)  $(\text{CF}_3)_3\text{SnH}$  als leichtflüchtige, bei Raumtemperatur instabile Flüssigkeit erhalten werden.

$(\text{CF}_3)_3\text{SnH}$ : MS ( $m_{\text{Sn}} = 120$ ):  $m/e$  327 [ $(\text{CF}_3)_3\text{Sn}^+$ ] < 1; 277 [ $(\text{CF}_3)_2\text{SnF}^+$ ] < 1; 190 [ $\text{CF}_3\text{SnH}^+$ ] 3; 189 [ $\text{CF}_3\text{Sn}^+$ ] 4; 159 [ $\text{SnF}_2\text{H}^+$ ] < 1; 140 [ $\text{SnFH}^+$ ] 1; 139 [ $\text{SnF}^+$ ] 8; 121 [ $\text{SnH}^+$ ] 2; 120 [ $\text{Sn}^+$ ] 4; 100 [ $\text{C}_2\text{F}_4^+$ ] 43; 81 [ $\text{C}_2\text{F}_3^+$ ] 89; 69 [ $\text{CF}_3^+$ ] 9; 51 [ $\text{CF}_2\text{H}^+$ ] 3; 50 [ $\text{CF}_2^+$ ] 100%.

### Bis(trifluormethyl)stannan, $(\text{CF}_3)_2\text{SnH}_2$

Die Darstellung erfolgt analog durch Umsetzung von 8.4 mmol  $(\text{CF}_3)_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) [9] mit 5.4 g (18.5 mmol)  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ , wobei 2.0 g (92%)  $(\text{CF}_3)_2\text{SnH}_2$  als leichtflüchtige, bei Raumtemperatur instabile Flüssigkeit in einer auf  $-126^\circ\text{C}$  gekühlten Falle aufgefangen werden.

$(\text{CF}_3)_2\text{SnH}_2$ : MS ( $m_{\text{Sn}} = 120$ ):  $m/e$  209 [ $\text{CF}_3\text{SnFH}^+$ ] 1; 208 [ $\text{CF}_3\text{SnF}^+$ ] 1; 191 [ $\text{CF}_3\text{SnH}_2^+$ ] 49; 190 [ $\text{CF}_3\text{SnH}^+$ ] 22; 189 [ $\text{CF}_3\text{Sn}^+$ ] 51; 171 [ $\text{SnCF}_2\text{H}^+$ ] 1; 170 [ $\text{SnCF}_2^+$ ] 2; 159 [ $\text{SnF}_2\text{H}^+$ ] 4; 158 [ $\text{SnF}_2^+$ ] 3; 141 [ $\text{SnFH}_2^+$ ] 37; 140 [ $\text{SnFH}^+$ ] 12; 139 [ $\text{SnF}^+$ ] 98; 121 [ $\text{SnH}^+$ ] 67; 120 [ $\text{Sn}^+$ ] 99; 69 [ $\text{CF}_3^+$ ] 45; 51 [ $\text{CF}_2\text{H}^+$ ] 20; 50 [ $\text{CF}_2^+$ ] 100%.

### Trifluormethylstannan, $\text{CF}_3\text{SnH}_3$

5.7 mmol  $\text{CF}_3\text{SnX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [9] werden auf 5.5 g (18.8 mmol)  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  kondensiert und 2 h bei  $-50$  bis  $-40^\circ\text{C}$  gerührt. Nach dem Abkondensieren ohne Aufwärmen werden in einer auf  $-126^\circ\text{C}$  gekühlten Falle 0.49 g (45%)  $\text{CF}_3\text{SnH}_3$  als eine leichtflüchtige bei Raumtemperatur instabile Flüssigkeit zusammen mit kleinen Mengen an  $(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{Cl})\text{SnH}_2$  und  $(\text{CF}_3)(\text{CF}_2\text{H})\text{SnH}_2$  erhalten. Zusätzlich werden in einer auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlten Falle 0.25 g eines Gemisches aufgefangen, das im wesentlichen aus  $\text{CF}_3\text{H}$  (30%) und  $\text{CF}_2\text{HX}$  (70%) besteht.

$\text{CF}_3\text{SnH}_3$ : MS ( $m_{\text{Sn}} = 120$ ):  $m/e$  191 [ $\text{CF}_3\text{SnH}_2^+$ ] 13; 190 [ $\text{CF}_3\text{SnH}^+$ ] 8; 189 [ $\text{CF}_3\text{Sn}^+$ ] 10; 171 [ $\text{SnCF}_2\text{H}^+$ ] 1; 170 [ $\text{SnCF}_2^+$ ] 1; 158 [ $\text{SnF}_2^+$ ] 3; 141 [ $\text{SnFH}_2^+$ ] 9; 140 [ $\text{SnFH}^+$ ] 3; 139 [ $\text{SnF}^+$ ] 28; 123 [ $\text{SnH}_3^+$ ] 66; 122 [ $\text{SnH}_2^+$ ] 36; 121 [ $\text{SnH}^+$ ] 100; 120 [ $\text{Sn}^+$ ] 93; 69 [ $\text{CF}_3^+$ ] 13; 51 [ $\text{CF}_2\text{H}^+$ ] 86; 50 [ $\text{CF}_2^+$ ] 20%.

## 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 E. Wiberg und E. Amberger, *Hydrides*, Elsevier, Amsterdam, 1971, S. 719 ff.
- 2 R.H. Fish, H.G. Kuivila und I.J. Tyminski, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5861; A.E. Finholt, A.C. Bonds, K.E. Wilzbach und H.I. Schlesinger, *ibid.*, 69 (1947) 692; E.R. Birnbaum und P.H. Javora, *Inorg. Synth.*, 12 (1970) 45.
- 3 J.M. Bellama, R.A. Gsell, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7 (1971) 365
- 4 H. Burger, C.M. Betzel und P. Schulz, *J. Mol. Spectrosc.*, 121 (1987) 218.
- 5 H. Oberhammer, *J. Fluorine Chem.*, 23 (1983) 147
- 6 J.E. Huheey, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 3284
- 7 R. Eujen und F.E. Laufs, *J. Organomet. Chem.*, 415 (1991) 47.
- 8 R. Eujen, R. Mellies und E. Petrauskas, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 29.
- 9 R. Eujen und U. Thurmann, *J. Organomet. Chem.*, 433 (1992) 63.
- 10 L.J. Krause und J.A. Morrison, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 604.
- 11 R. Eujen, N. Jahn und U. Thurmann, *J. Fluorine Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 12 T. Birchall und V. Manivannan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 2671.
- 13 R. Eujen, H. Bürger und H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.*, 71 (1981) 109.
- 14 R. Eujen und H. Bürger, *Spectrochim. Acta, Part A*, 35 (1979) 1135.
- 15 R. Eujen und H. Burger, *Spectrochim. Acta, Part A*, 37 (1981) 1029; R. Eujen und R. Mellies, *ibid.*, 38 (1982) 533
- 16 I. Omae, *J. Organomet. Chem. Library 21, Organotin Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1989, S. 65.