Organozinnverbindungen als Reagenzien, II¹

Neue Synthese von CF₃E-Verbindungen des Zinns (E = P, As)²

Organotin Compounds as Reagents, II:
New Synthesis of CF₃E Compounds of Tin (E = P, As)

SALMAN ANSARI und JOSEPH GROBE

Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **30b**, 531–534 [1975]; eingegangen am 14./27. Mai 1975)

Organotin Compounds, Trifluoromethyl Element Compounds, Stannylphosphines, Stannylarsines

The organotin compounds Me₃SnE(CF₃)₂, Me₃SnE(H)CF₃ and (Me₃Sn)₂ECF₃ (Me = CH₃, E = P, As) are obtained in good yield by the reaction of E₂(CF₃)₄ and (CF₃E)_n (n = 4, 5), respectively, with trimethylstannane.

Obwohl durch das Verfahren der „Umphosphinierung“³ alle Kombinationen von M und E (M = Si, Ge, Sn; E = P, As) in den Verbindungstypen Me₃ME(CF₃)₂⁴, Me₃ME(H)CF₃ und (Me₃M)₂ECF₃³ mit Ausnahme der SiP-Derivate Me₃SiP(H)CF₃ und (Me₃Si)₂PCF₃ realisierbar sind, haben wir die Suche nach anderen Synthesewegen fortgesetzt, weil die Reaktion in einigen Fällen [z. B. Me₃SiPH₂ + HP(CF₃)₂] für eine präparative Nutzung zu langsam verläuft, die Basizität der Ausgangsphosphine den Zerfall der Produkte begünstigt und die Ausgangsverbindungen (Me₃M)_nPH_{3-n} und HE(CF₃)₂ bzw. H₂ECF₃ relativ schwer zugänglich sind.

Auf der Grundlage früherer Ergebnisse, der von CAVELL und DOBBIE⁵ beschriebenen Spaltung von E₂(CF₃)₄ mit HE'Me₂ (E, E' = P, As) und der von uns untersuchten photochemischen Reaktion von P₂(CF₃)₄ mit HSiMe₃⁴ erschien uns eine generelle Überprüfung der Spaltungsmöglichkeit von E₂(CF₃)₄ mit HMMe₃-Verbindungen (M = Si, Ge, Sn) sinnvoll.

1. Versuche zur Darstellung von Me₃ME(CF₃)₂-Verbindungen

Die Spaltungsreaktion gemäß Gl. (1) würde gegenüber der Umphosphinierung Vorteile haben, weil die Ausgangsverbindungen Me₃MH und E₂(CF₃)₄

leicht zugänglich sind, Zerfalls- und Folgereaktionen der Produkte eine geringere Rolle spielen sollten und die Isolierung der Verbindungen wegen der großen Siedepunktsunterschiede keine Probleme aufwerfen würde.

Bei der Überprüfung aller möglichen Kombinationen von M und E wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1.1. P₂(CF₃)₄ und As₂(CF₃)₄ reagieren selbst bei Temperaturen zwischen 100 und 150 °C nicht mit Trimethylsilan. Allerdings läßt sich P₂(CF₃)₄, wie schon früher berichtet⁴, mit HSiMe₃ photochemisch zu Me₃SiP(CF₃)₂ und HP(CF₃)₂ umsetzen.

1.2. Zwischen P₂(CF₃)₄ und Trimethylgerman HGeMe₃ wird auch bei höherer Temperatur (100–150 °C) und längeren Reaktionszeiten (8 Tage) keine Umsetzung beobachtet. Dagegen wird As₂(CF₃)₄ von HGeMe₃ schon bei Raumtemperatur langsam nach Gl. (1) gespalten. Der Umsetzungsgrad beträgt innerhalb von 14 Wochen allerdings nur 5%.

1.3. Mit Trimethylstannan werden P₂(CF₃)₄ und As₂(CF₃)₄ bei 20 °C innerhalb einer Stunde quantitativ unter Bildung von Me₃SnE(CF₃)₂ und HE(CF₃)₂ (E = P, As) gespalten. Dieses Verfahren ist damit für die Darstellung der Trimethylzinn-Derivate hervorragend geeignet und der Umphosphinierung überlegen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. GROBE, Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, D-6100 Darmstadt, Hochschulstraße 4.

Für die präparative Nutzung der Reaktion ist die stöchiometrische Umsetzung angeraten, um die Auftrennung des Produktgemisches nicht unnötig zu erschweren und Folgereaktionen auszuschließen. Dies gilt vor allem für die Spaltung von As₂(CF₃)₄ mit HSnMe₃, die in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen untersucht wurde. In allen Fällen ist der erste Reaktionsschritt die vollständige Spaltung des Diarsins zu Me₃SnAs(CF₃)₂ und HAs(CF₃)₂. Läßt man allerdings das Reaktionsgemisch aus HAs(CF₃)₂, Me₃SnAs(CF₃)₂ und überschüssigem HSnMe₃ längere Zeit bei Raumtemperatur stehen, so nimmt der Anteil der drei Komponenten merklich ab, und es lassen sich zusätzlich die Verbindungen Me₃SnAs(H)CF₃, (Me₃Sn)₂AsCF₃ und H₂AsCF₃ nachweisen. Innerhalb von vier Wochen schreitet die Umsetzung unter vollständigem Verbrauch des Trimethylstannans fort; das Produktgemisch besteht schließlich aus Me₃SnAs(H)CF₃, (Me₃Sn)₂AsCF₃, Me₃SnAs(CF₃)₂, H₂AsCF₃ und CF₃H.

Die experimentellen Befunde lassen sich durch die Folgereaktionen (2) bis (4) erklären:

Diese Umsetzungen wurden in getrennten Experimenten überprüft und bestätigt.

2. Bildung von M-E-Bindungen durch Abspaltung von CF₃-Gruppen

Die Abspaltung von CF₃H durch Umsetzung mit Trimethylstannan eröffnet einen weiteren Weg zur Synthese von Me₃ME(CF₃)₂-Derivaten nach Gl. (5)

Diese Möglichkeit wurde vor allem deshalb systematisch überprüft, weil die Ausgangsverbindungen (CF₃)₃E bei der Synthese der CF₃-Element-Verbindungen in besonders hoher Ausbeute anfallen. (CF₃)₃P setzt sich mit den HMMe₃-Verbindungen (M=Si, Ge, Sn) selbst bei hohen Temperaturen (bis 200 °C) nicht um. Dieses Ergebnis überrascht nicht, da auch zwischen Me₃SnH und Me₃SnP(CF₃)₂ keine weitere Reaktion festgestellt wurde. Die entsprechenden Umsetzungen von (CF₃)₃As mit HMMe₃ bleiben für M=Si und Ge gleichfalls ohne Erfolg;

dagegen greift Trimethylstannan (CF₃)₃As selbst bei Raumtemperatur unter Abspaltung von CF₃H an. Der Grund für die Reaktionsfähigkeit von (CF₃)₃As gegenüber HSnMe₃ ist in der mit steigendem E-C- und H-M-Abstand abnehmenden Bindungsstärke zu suchen. Danach ist mit einer Zunahme der Reaktivität beim Übergang zu Sb(CF₃)₃ und HPbMe₃ zu rechnen. In Übereinstimmung damit reagiert Sb(CF₃)₃ mit HGeMe₃ bzw. HSnMe₃ unter Abspaltung von CF₃H. Über diese Untersuchungen wird unter Einbeziehung des HPbMe₃ später berichtet.

3. Darstellung von Me₃ME(H)CF₃ und (Me₃M)₂ECF₃

Geeignete Ausgangsverbindungen für die Synthese dieser Derivate sind die durch Schütteln von CF₃EJ₂-Verbindungen mit Quecksilber^{6,7} zugänglichen Cyclophosphine bzw. -arsine (CF₃E)_n (E=P, As; n=4,5). Wegen der Ringspannung bei den Vierringssystemen ist hier möglicherweise sogar eine Spaltung mit HGeMe₃ und HSiMe₃ zu erreichen.

Ein Gemisch der Cyclophosphine bzw. -arsine (CF₃E)₄ und (CF₃E)₅ setzt sich allerdings mit HSiMe₃ bzw. HGeMe₃ innerhalb von 9 Wochen bei Raumtemperatur nicht in nennenswertem Umfang um. Hingegen reagieren sie mit Trimethylstannan.

Schüttelt man CF₃PJ₂ mit Quecksilber 2–3 Stunden lang bei Raumtemperatur (Literaturvorschrift: 12 Stunden) und zieht die flüchtigen Anteile im Hochvakuum rasch aus dem Reaktionskolben ab, so erhält man praktisch ausschließlich (CF₃P)₄, das sich gegenüber HSnMe₃ als besonders reaktionsfähig erweist. Innerhalb von 10–15 Minuten wird das Cyclophosphin vollständig zu Me₃SnP(H)CF₃, (Me₃Sn)₂PCF₃ und H₂PCF₃ im Molverhältnis 2:1:1 umgesetzt. Danach ist die Bruttoreaktion entsprechend Gl. (6) zu formulieren:

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ändert sich infolge der Dismutation von Me₃SnP(H)CF₃ zugunsten der beiden anderen Komponenten. Dieser Reaktionsweg ist für die Darstellung der Verbindungen Me₃SnP(H)CF₃ und (Me₃Sn)₂PCF₃ weit besser geeignet als die Umphosphinierungsreaktionen³, weil Zerfallserscheinungen wegen des Fehlens basischer Komponenten nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Sehr überraschend verläuft die Umsetzung des Trimethylstannans mit den Cycloarsinen (CF₃As)_n (n = 4, 5). Statt der erwarteten Reaktion unter Bildung von Me₃SnAs(H)CF₃ und (Me₃Sn)₂AsCF₃, lagen nach kurzer Reaktionszeit neben H₂AsCF₃ nur Vorstufen dieser Endprodukte vor, die bisher jedoch noch nicht eindeutig charakterisiert werden konnten. Nach 19 Tagen bestand das Gemisch aus 95% Me₃SnAs(H)CF₃ und 5% (Me₃Sn)₂AsCF₃, so daß als Reaktionsweg ein sukzessiver Abbau der Kettenverbindung Me₃Sn(AsCF₃)_nH mit HSnMe₃ und Folgereaktionen mit dem gebildeten H₂AsCF₃ anzunehmen sind.

4. Diskussion der Ergebnisse

Spaltungsreaktionen von E-E-Bindungen mit HME₃ (M = Si, Ge, Sn) in E₂(CF₃)₄- und (CF₃E)_n-Verbindungen (E = P, As) erweisen sich nur für M = Sn als günstige Darstellungsmethode für die Verbindungen Me₃SnE(CF₃)₂, Me₃SnE(H)CF₃ und (Me₃Sn)₂ECF₃. Allerdings läßt sich das Reaktionsprinzip auf die Synthese von M-E-Derivaten mit M = Ge, Sn, Pb; E = As, Sb übertragen.

Über den Reaktionsverlauf sind z. Zt. noch keine gesicherten Angaben möglich. Dazu soll in weiteren Untersuchungen die Spaltungsrichtung bei unsymmetrisch substituierten Diphosphinen, Diarsinen und Arsinophosphinen des Typs Me₂EE'(CF₃)₂ erforscht werden.

Der beobachtete Reaktivitätsunterschied zwischen (CF₃P)₄ und (CF₃P)₅ läßt sich als Folge der größeren Ringspannung im P₄-System deuten. Das Produktverhältnis

bei der Spaltung von (CF₃P)₄ mit HSnMe₃ läßt sich durch einen stufenweisen Abbau nach den Gln. (7) bis (10) erklären.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeine Untersuchungsmethoden

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit an einer Standard-Vakuumapparatur durchgeführt. Die Reaktionsgefäße wurden vor dem Einbringen der Reaktanden unter Vakuum ausgeheizt. Vorversuche wurden mit Mengen von etwa 0,5 mmol der Reaktionspartner in Kernresonanzröhrchen durchgeführt, wobei durch Messung der ¹H- und ¹⁹F-KMR-Spektren mit Hilfe eines T 60-Spektrometers der Firma Varian der Reaktionsablauf verfolgt wurde. Nur in solchen Fällen, in denen in akzeptablen Reaktionszeiten brauchbare Umsätze erzielt wurden, erfolgten Umsetzungen mit größeren Mengen. Die Identifizierung der Produkte war auf Grund früherer Ergebnisse^{3,4} leicht auf spektroskopischem Wege möglich und bedurfte keiner zusätzlichen analytischen Sicherung.

Die Ausgangsverbindungen Me₃MH (M = Si, Ge, Sn) wurden durch Reduktion von Me₃SiCl, Me₃GeCl bzw. Me₃SnBr mit LiAlH₄ in Triglyme gewonnen; P₂(CF₃)₄⁸, As₂(CF₃)₄⁹ und (CF₃E)_n^{6,7} wurden nach Literaturvorschriften mit geringen Abwandlungen (z. B. Verkürzung der Reaktionszeit) dargestellt.

5.2. Umsetzung von E₂(CF₃)₄ mit HSnMe₃

P₂(CF₃)₄ bzw. As₂(CF₃)₄ (3 mmol) werden mit 3 mmol HSnMe₃ in ein vorher gut evakuiertes und ausgeheiztes Reaktionsgefäß mit angesetztem Kernresonanzröhrchen einkondensiert. Nach Abschmelzen des Gefäßes unter Vakuum wird das Gemisch langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach etwa einer Stunde wird das Gefäß über ein Zerschlagventil mit der Vakuumapparatur verbunden, unter Kühlung auf -196 °C geöffnet und die Produkte einer fraktionierten Kondensation unterworfen. Die Spaltprodukte HE(CF₃)₂ (3 mmol) lassen sich durch fraktionierte Kondensation im Hochvakuum [Kühlfallen bei -36° und -196 °C] leicht von den Produkten Me₃SnE(CF₃)₂ (3 mmol) trennen. Die Umsetzungen verlaufen quantitativ. Die Zinnverbindungen werden durch ¹H- und ¹⁹F-Kernresonanzspektren^{3,4} charakterisiert.

5.3. Umsetzung von (CF₃E)_n (E = P, As) mit HSnMe₃

Die durch Schütteln der CF₃EJ₂-Verbindungen mit Quecksilber frisch hergestellten Cyclophosphine bzw. Cycloarsine werden nach 2-3 Stunden Reaktionszeit aus dem Kolben unmittelbar in ein Reaktionsgefäß mit einem Überschuß an HSnMe₃ (berechnet aus der eingesetzten Menge CF₃EJ₂ unter der Annahme quantitativer Umsetzung bei einem E/Sn-Verhältnis von 1:1) einkondensiert. Das Reaktionsgefäß wird nach Abschmelzen unter Vakuum auf Raumtemperatur gebracht. Nach Beendigung der Reaktion läßt sich das Gemisch aus

Me₃SnE(H)CF₃ und (Me₃Sn)₂ECF₃ durch fraktionierte Kondensation im Hochvakuum [Kühlfallen bei -36°, -78°, -126°, -196 °C] leicht von den flüchtigen H₂ECF₃-Verbindungen und vom überschüssigen HSnMe₃ abtrennen. Die weitere Auftrennung von Me₃SnE(H)CF₃ und (Me₃Sn)₂ECF₃ ist wegen der Dismutation von Me₃SnE(H)CF₃ zu (Me₃Sn)₂ECF₃ und H₂ECF₃ sowie wegen der ge-

ringen und nicht sehr verschiedenen Flüchtigkeit der beiden Verbindungen langwierig und nur unter großen Substanzverlusten möglich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen durch Sachmittel.

¹ Mitteilung I: S. ANSARI u. J. GROBE, Z. Naturforsch. **30b**, 651 [1975].

² Vortrag anlässlich des 7. European Fluorine Symposiums.

³ S. ANSARI u. J. GROBE, Z. Naturforsch. **30b**, 523 [1975].

⁴ S. ANSARI, J. GROBE u. P. SCHMID, J. Fluorine Chem. **2**, 281 [1972/73].

⁵ R. G. CAVELL u. R. C. DOBBIE, J. Chem. Soc. **1968**, 1406.

⁶ W. MAHLER u. A. B. BURG, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6161 [1958].

⁷ W. R. CULLEN, Canad. J. Chem. **41**, 317 [1963].

⁸ F. W. BENNETT, H. J. EMELÉUS u. R. N. HASZELDINE, J. Chem. Soc. **1953**, 1565.

⁹ G. R. A. BRANDT, H. J. EMELÉUS u. R. N. HASZELDINE, J. Chem. Soc. **1952**, 2552.