

Metallchelate vom Benzol zu befreien, wurde es noch einmal in Diäthyläther gelöst. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgedampft und das Präparat anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Eingegangen am 12. September 1972 [Z 721]

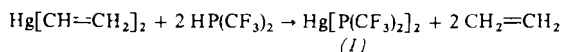
## Darstellung und einige Eigenschaften des Di[bis(trifluormethyl)phosphido]quecksilbers $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ <sup>[\*]</sup>

Von Joseph Grobe und Reinhard Demuth<sup>[\*]</sup>

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Darstellung von  $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ -Derivaten (E = P, As) elektropositiver Hauptgruppen-Elemente<sup>[1, 2]</sup> gelang es uns jetzt, die für die Einführung von  $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ -Gruppen geeignete Quecksilberverbindung  $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$  zu synthetisieren.

Verfahren in Analogie zur Darstellung der Stickstoffverbindung  $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_2$ <sup>[3]</sup> schieden aus, weil die Ausgangsverbindungen im Fall des Phosphors nicht existieren. Hinweise auf die Existenz der gesuchten Verbindung ergaben sich vor allem bei der Reaktion von  $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  mit  $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ <sup>[2]</sup>, bei der die Bildung des Trimethylsilylbis(trifluormethyl)phosphans  $(\text{CH}_3)_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$  durch Zerfall der Zwischenstufe  $(\text{CH}_3)_3\text{SiHgP}(\text{CF}_3)_2$  erklärt werden muß. Eine instabile Übergangsverbindung  $(\text{CF}_3)_2\text{PHgJ}$  wurde für die Reaktionen von  $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$  mit Quecksilber<sup>[4]</sup> oder Quecksilber(t)-jodid<sup>[2]</sup> postuliert.

Die interessante neue Verbindung  $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$  (1) bildet sich bei der Umsetzung von Divinylquecksilber mit Bis(trifluormethyl)phosphan in einer Allglasapparatur innerhalb von 16 Tagen bei Raumtemperatur in einer Ausbeute von etwa 60%.



[\*] Prof. Dr. J. Grobe und R. Demuth  
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische  
Chemie der Technischen Hochschule  
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4

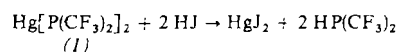
[\*\*] Anmerkung bei der Korrektur (26. Okt. 1972): Weitere Untersuchungen haben inzwischen ergeben, daß (1) auch bei Umsetzung von  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  oder  $\text{Hg}(\text{SCH}_3)_2$  mit  $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$  gebildet wird; die Bildungsgeschwindigkeit nimmt in der Reihe  $\text{Hg}(\text{CN})_2 > \text{Hg}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2 > \text{Hg}(\text{SCH}_3)_2 > \text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  ab.

Das freigesetzte Äthylen wurde quantitativ bestimmt und durch Molekulargewichtsbestimmung und IR-Spektrum identifiziert.

(1) war außerdem in etwa 10-proz. Ausbeute durch die analoge Reaktion von Dimethylquecksilber mit  $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$  zugänglich. Allerdings verläuft diese Umsetzung extrem langsam (Reaktionsdauer: 2 Jahre bei 20°C). Die Verbindung (1) wurde durch fraktionierende Kondensation im Hochvakuum (Falle bei 0°C) bisher nur in einer Reinheit von 90% erhalten. Eine weitere Reinigung scheitert an den geringen Siedepunktsdifferenzen zwischen Produkt und Verunreinigungen. Die Verbindung entzündet sich in Kontakt mit Luft sofort; sie wurde durch folgende in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen durchgeführte Reaktionen identifiziert:

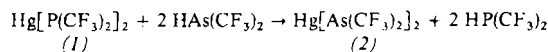
a) (1) zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Quecksilber und  $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ .

b) Die Umsetzung von (1) mit Jodwasserstoff führt zu  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ :



c) Die Spaltung der Hg—P-Bindungen mit Jodsilan ergibt  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{H}_3\text{SiP}(\text{CF}_3)_2$ .

d) Bei der Reaktion von (1) mit überschüssigem Bis(trifluormethyl)arsan werden die  $\text{P}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppen gegen die  $\text{As}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppen ausgetauscht.



(2) ist thermisch weniger stabil als (1) und zerfällt in Quecksilber und  $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ .

Für die Verbindungen (1) und (2) ergaben  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen folgende Daten (Lösungsmittel TMS,  $\text{CCl}_3\text{F}$  als äußerer Standard): (1),  $\Phi_{\text{F}} = 37.1$  ppm;  $^2J_{\text{PF}} = 58$  Hz,  $J_{\text{HCF}} = 322$  Hz,  $J_{\text{FF}} = 7.9$  Hz; (2),  $\Phi_{\text{F}} = 32.8$  ppm.

Die Verwendung von  $\text{Hg}[\text{E}(\text{CF}_3)_2]_2$  (E = P, As) als Reagens zur Einführung von  $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ -Gruppen wird zur Zeit an weiteren Beispielen untersucht.

Eingegangen am 18. September 1972 [Z 722]

[1] J. Grobe, Z. Naturforsch. 23b, 1609 (1968).

[2] S. Ansari, J. Grobe u. P. Schmid, J. Fluorine Chem., im Druck.

[3] H. J. Emeléus u. G. L. Hurst, J. Chem. Soc. 1964, 396; J. A. Young, S. N. Tsoukalas u. R. D. Dresdner, J. Amer. Chem. Soc. 80, 3604 (1958).

[4] A. B. Burg u. W. Mahler, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4242 (1957).