

Metalchelat 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]

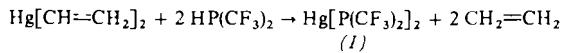
Darstellung und einige Eigenschaften des Di[bis(trifluormethyl)phosphido]quecksilbers $\text{Hg}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ ^[**]

Von Joseph Grobe und Reinhard Demuth^[*]

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Darstellung von $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ -Derivaten ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) elektropositiver Hauptgruppen-Elemente^[1, 2] 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 $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_2$ ^[3] schieden aus, weil die Ausgangsverbindungen im Fall des Phosphors nicht existieren. Hinweise auf die Existenz der gesuchten Verbindung ergeben sich vor allem bei der Reaktion von $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ ^[2], bei der die Bildung des Trimethylsilyl-bis(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^[4] oder Quecksilber(I)-jodid^[2] 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

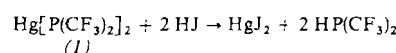
[**] Anmerkung bei der Korrektur (26. Okt. 1972): Weitere Untersuchungen haben inzwischen ergeben, daß (1) auch bei Umsetzung von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ oder $\text{Hg}(\text{SCH}_3)_2$ mit $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ gebildet wird; die Bildungsgeschwindigkeit nimmt in der Reihe $\text{Hg}(\text{CN})_2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

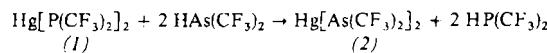
a) (1) zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Quecksilber und $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$.

b) Die Umsetzung von (1) mit Jodwasserstoff führt zu HgJ_2 und $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$:



c) Die Spaltung der $\text{Hg}-\text{P}$ -Bindungen mit Jodsilan ergibt 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}F -NMR-Messungen folgende Daten (Lösungsmittel TMS, CCl_3F als äußerer Standard): (1), $\Phi_{\text{F}} = 37.1$ ppm; $^2\text{J}_{\text{PF}} = 58$ Hz, $\text{J}_{^{13}\text{CF}} = 322$ Hz, $\text{J}_{\text{FF}} = 7.9$ Hz; (2), $\Phi_{\text{F}} = 32.8$ ppm.

Die Verwendung von $\text{Hg}[\text{E}(\text{CF}_3)_2]_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) 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. Dresden, J. Amer. Chem. Soc. 80, 3604 (1958).

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