

Experimentelles

$(o\text{-Tol}_2\text{Sb})_4\text{O}_6$: Durch eine gelbe Lösung von 3.01 g (4.97 mmol) Tetra(*o*-tolyl)distibian [13] in 150 mL Diethylether wurde zwei Stunden lang Luft geleitet. Dabei entfärbte sich die Lösung, und es entstanden 3.01 g (92.1%) $(o\text{-Tol}_2\text{Sb})_4\text{O}_6$ als weißes, in Kohlenwasserstoffen unlösliches Pulver. MS (DCI positiv, NH₃): *m/z*(%) 1313 (16) [$M^+ + \text{H}$], 320 (100) [$(\text{C}_6\text{H}_7)_2\text{SbH}^+$].

1: Zu einer Suspension von 0.94 g (0.70 mmol) $(o\text{-Tol}_2\text{Sb})_4\text{O}_6$ in 100 mL Diethylether wurden 75 mL einer 30proz. wäßrigen Lösung von H₂O₂ langsam unter Rühren zugetropft. Nach vierstündigem Rühren wurde ein weißer Festkörper erhalten, der mit Wasser und Diethylether gewaschen und bei verminderter Druck getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 0.90 g (76.8%). ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 2.47 (s, 3 H; CH₃), 6.72–6.78, 6.90–6.92, 6.98–7.02, 7.90–7.95 (m, 4 H; C₆H₄); MS (DCI pos., NH₃): *m/z*(%) 1345 (100) [M^+].

Eingegangen am 11. Oktober 1996 [Z 9648]

Stichworte: Antimon · Hauptgruppenelemente · Peroxide

- [1] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [2] W. Micklitz, S. G. Bott, J. G. Bentsen, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 372–374.
- [3] R. Stomberg, L. Trysberg, I. Larking, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 2678–2679.
- [4] J. Dahlmann, A. Rieche, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1544–1549.
- [5] Z. A. Starikova, T. M. Shchegolova, V. K. Trunov, I. E. Pokrovskaya, *Kristallografiya* **1978**, *23*, 769–773; *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* **1978**, *23*, 547–549.
- [6] M. Mirbach, M. Wieber in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Sb Organoantimony Compounds*, Part 5, 8th ed., Springer, Berlin, **1990**, S. 115.
- [7] J. Bordner, G. O. Doak, T. S. Everett, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4206–4213.
- [8] R. L. Damley, K. R. Kabre, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4805–4810.
- [9] Kristallabmessungen 0.4 × 0.2 × 0.1 mm, Kristallsystem triklin, Raumgruppe P1, Zellabmessungen *a* = 1375.80(10), *b* = 1812.3(3), *c* = 2321.0(3) pm, *α* = 92.320(10), *β* = 107.060(10), *γ* = 90.280(10)°, *V* = 0.55271(10) nm³, *Z* = 4, $\rho_{\text{her.}}$ = 1.671 Mg m⁻³, $2\theta_{\text{max.}} = 47.2^\circ$, Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm, Scannodus **1**, ω^2/θ , *T* = 173(2) K, Zahl der gemessenen Reflexe 18311, Absorptionskoeffizient 1.987 mm⁻¹, Absorptionskorrektur semiempirisch aus Ψ -Scans, Strukturlösungsverfahren Direkte Methoden, Strukturlösungsprogramm SHELLXL-86, Verfeinerungsverfahren Vollmatrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung an F^2 , Verfeinerungsprogramm SHELLXL-93, Zahl der freien Parameter 1307, Wasserstoffatome geometrisch positioniert und mit einem Reitermodell verfeinert, endgültige *R*-Werte ($I > 2\sigma I$), *R* = 0.0480, *wR* = 0.0917. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-156“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [10] (Ph₃Sb)₂O: Sb-O 197 pm; J. Bordner, B. C. Andrews, G. G. Long, *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, *3*, 53–56; [iBuOOSb(Ph₃)₂]O: Sb-O(Sb) 197.4 pm, Sb-O(O) 208.8 pm [5].
- [11] S. Ahmad, J. D. McCallum, A. K. Shiemke, E. H. Appelman, T. M. Loehr, J. Sanders-Loehr, *Inorg. Chem.* **1988**, 2230–2233.
- [12] D. B. Sowerby in *The Chemistry of Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1994**, S. 72.
- [13] W. Hewertson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490–1494.

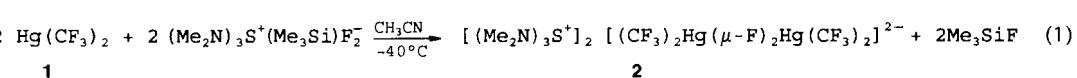
[(CF₃)₂Hg(μ-F)₂Hg(CF₃)₂]²⁻ – Synthese, Struktur und Reaktivität**

Detlef Viets, Enno Lork, Paul G. Watson und Rüdiger Mews*

Professor Oskar Glemser zum 85. Geburtstag gewidmet

Mercuraheterocyclen sind in jüngster Zeit erfolgreich als Wirtmoleküle für X⁻-Ionen (X = Cl, Br, I) eingesetzt worden.^[1, 2] Als erstes anionisches Organoquecksilberderivat wurde das 2:1-Addukt von 1,2-Phenylendiquecksilberdichlorid und Tetraphenylphosphoniumchlorid röntgenographisch charakterisiert.^[3] Auch einkernige Organoquecksilberverbindungen R¹HgR² weisen Acceptoreigenschaften auf, die bei Perfluoralkylderivaten besonders ausgeprägt sind. Für Bis(trifluormethyl)quecksilber, der ersten perfluorierten metallorganischen Verbindung,^[4] wiesen Emeléus und Lagowski konduktometrisch nach, daß in wäßriger Lösung X⁻-Ionen (X = Cl, Br, I) unter Bildung von [(CF₃)₂HgX]⁻ und [(CF₃)₂HgX₂]²⁻ addiert werden.^[5] Durch Verwendung großer organischer Kationen (Ph₄P⁺, Ph₄As⁺) konnten Korpar-Čolig et al. unter ähnlichen Bedingungen kristalline Salze Ph₄A⁺[(CF₃)₂HgX]⁻ (A = P, As; X = Cl, Br, I) isolieren. Gemäß Röntgenstrukturanalyse liegen im Festkörper Halogenid-verbrückte Dimere vor, wie bei [(CF₃)₂Hg(μ-Cl)₂Hg(CF₃)₂]²⁻ festgestellt wurde.^[6] Alle Versuche, analoge Fluorokomplexe herzustellen, waren bisher erfolglos.

Durch Umsetzung von (CF₃)₂Hg **1** und TAS-Fluorid (Me₂N)₃S⁺(Me₃Si)F₂⁻ [7] (TAS = (Me₂N)₃S⁺) gelang uns nun die Synthese des ersten anionischen Fluoroquecksilberkomplexes [Gl. (1)].



2

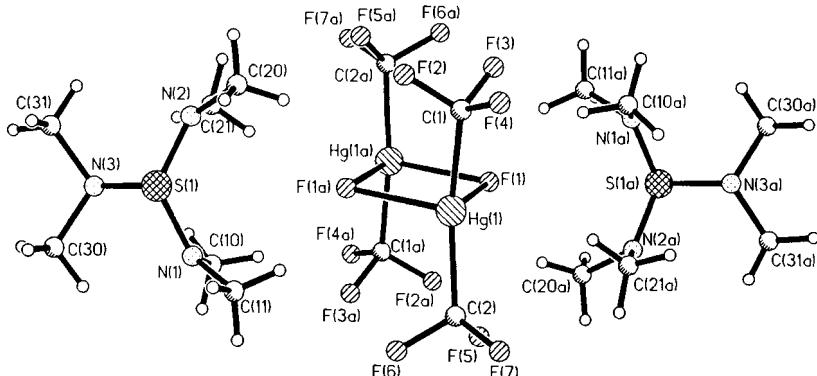
Mit Diethylether wurde **2** bei -40°C aus CH₃CN quantitativ als farbloser Feststoff ausgefällt. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum weist die erwarteten zwei Signale bei $\delta = -35.3$ (s, CF₃) und -83.6 (s, br., HgF) auf. Hg-F-Kopplung ($^2J = 1324$ Hz) tritt lediglich zu den CF₃-Gruppen auf. Ob in Lösung Monomere oder Dimere vorliegen, kann diesen Daten nicht entnommen werden.

Gemäß Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)^[8] liegen im Kristall Dimere vor.^[9] Die Struktur des Anions von **2** ist analog zu der des Chlorderivats.^[6] Der zentrale viergliedrige Hg₂F₂-Ring (Hg-F-Abstände 239.5(7) und 241.8(7) pm, F-Hg-F-Winkel 82.4(2)°) wird durch Wechselwirkung freier Elektronenpaare der Fluoridbrücken mit leeren p-Orbitalen der Hg-Zentren gebildet. Die lineare C-Hg-C-Bindung des freien Hg(CF₃)₂^[10, 11] wird merklich deformiert, der sp-Charakter dieser Bindung dominiert nach wie vor (C-Hg-C-Winkel 162.1(5)°).

Der Abstand von Hg zu den Fluoridbrücken ist so groß wie der Hg-F-Abstand im überwiegend ionisch aufgebauten HgF₂ (240 pm, KZ 8).^[12] Der Hg-C-Abstand unterscheidet sich mit 208.6(14) und 210.5(13) pm nicht wesentlich von dem in **1** (210.9(16)^[10] im Festkörper, 210.1(5) pm in der Gasphase).^[11]

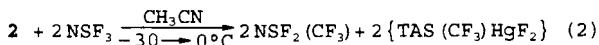
[*] Prof. Dr. R. Mews, Dr. D. Viets, Dr. E. Lork, Dr. P. G. Watson
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität
Postfach 33 04 40, D-28334 Bremen
Telefax: Int. +49/2184-4267
E-mail: mews@chemie.uni-bremen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Abb. 1. Struktur von $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+]_2[(\text{CF}_3)_2\text{Hg}(\mu\text{-F})_2\text{Hg}(\text{CF}_3)_2]^{2-}$.

Für das analoge Chlorderivat von **2** liegt er bei 206.7(22) bzw. 204.2(22) pm.

Erstaunlich ist deshalb, daß die Fluoridaddition eine außerordentliche Labilisierung der Hg-C-Bindung bewirkt. Erwärmst man **2** in CH_3CN auf 0 °C, wird CF_3H gebildet. Somit kann



2 als Trifluormethanidäquivalent eingesetzt werden. Wegen der sehr starken Hg-C-Bindung ist **1** nicht als Reagens für die nucleophile Übertragung von CF_3 -Gruppen geeignet, als Quelle für CF_3 -Radikale und Difluorcarben hat es allerdings interessante Anwendungen gefunden.^[13] Wir haben **2** mit NSF_3 umgesetzt und konnten als Reaktionsprodukt das bisher nicht zugängliche $\text{NSF}_2(\text{CF}_3)$ **3** isolieren [Gl. (2)].

Die Charakterisierung von **3** erfolgte durch Massenspektrometrie und ^{19}F -NMR-Spektroskopie. Die ^{19}F -NMR-spektroskopischen Daten sind in Einklang mit denen der bisher bekannten *S*-Perfluoralkylthiazylidfluoride (Tabelle 1). Wie im NSF_3 ^[14] und im isoelektronischen $\text{NS}(\text{O})\text{F}_2^-$ -Ion^[15] koppelt auch in **3** der ^{14}N -Kern mit den schwefelgebundenen F-Kernen ($^2J = 9.6$ Hz).

Tabelle 1. ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten von NSF_3 und dessen Perfluoralkylderivaten (J in Hz).

	$\delta(\text{SF})$	$\delta(\text{CF})$	$\delta(\text{CF}_3)$	$^2J(\text{N},\text{SF})$ [a]	$^3J(\text{SF},\text{CF})$	$^4J(\text{SF},\text{CF})$	Lit.
NSF_3	67.8	—	—	27.0	—	—	[14]
$\text{NSF}_2(\text{CF}_3)$	83.5	—	−65.0	9.6	19.3	—	—
$\text{NSF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	87.35	−105.8	−81.7	n.b.	3.5	6.5	[19]
$\text{NSF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	99.1	−156.8	−74.4	n.b.	9.2	9.2	[20]
$\text{NSF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_3$	114.1	—	−62.95	n.b.	—	11.25	[21]

[a] n.b. = nicht beobachtet.

Die Aktivierung der Hg-C-Bindung durch Fluorid ähnelt der Aktivierung der Si-C- und Sn-C-Bindung im $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CF}_3)$ ^[16] bzw. $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{CF}_3)$.^[17] Beide Verbindungen haben als nucleophile Trifluormethylierungsmittel breite Anwendung gefunden. Wegen der leichten Zugänglichkeit von **1**^[18] könnte der hier beschriebene Weg eine interessante präparative Alternative sein.

Eingegangen am 2. Oktober 1996 [Z 9610]

Stichworte: Fluor · Quecksilber · Strukturaufklärung

- [1] a) X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1507; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 380; c) X. Yang, Z. Zhang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *ibid.* **1993**, *115*, 193; d) Z. Zhang, X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *ibid.* **1993**, *115*, 5320; e) X. Yang, C. B. Knobler, Z. Zhang, M. F. Hawthorne, *ibid.* **1994**, *116*, 7142.

- [2] a) V. B. Shur, I. A. Tikhonova, A. I. Yanovsky, Yn. T. Struchkov, P. V. Petrovskii, S. Yu. Panov, G. G. Furin, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, C29; b) V. B. Shur, I. A. Tikhonova, F. M. Dolynshin, A. I. Yanovsky, Yn. T. Struchkov, A. Yn. Volkonsky, E. V. Sobodova, S. Yu. Panov, P. V. Petrovskii, M. E. Vol'pin, *ibid.* **1993**, *443*, C19.

- [3] a) J. D. Wuest, B. Zacharie, *Organometallics* **1985**, *4*, 410; b) A. Beauchamp, M. J. Olivier, J. D. Wuest, B. Zacharie, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 73.

- [4] H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc. (London)* **1949**, 2953.

- [5] H. J. Emeléus, J. J. Lagowski, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1958**, 231.

- [6] B. Korpar-Čolig, Z. Popovič, M. Bruvo, L. Vickovič, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *150*, 113.

- [7] W. J. Middleton, US-A 3, 940, 402, **1976** [*Chem. Abstr.* **1976**, *85*, 6388]; *Org. Synth.* **1985**, *64*, 221.

- [8] Röntgenstrukturanalyse von **2** ($\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{F}_8\text{HgN}_3\text{S}$), $M_r = 1043.8$; Kristallgröße $0.8 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}^3$; triklin, Raumgruppe $\overline{P}1$, $a = 896.20(10)$, $b = 928.20(10)$, $c = 1072.6(2)$ pm, $\alpha = 99.640(10)$, $\beta = 101.710(10)$, $\gamma = 114.120(10)$ °, $V = 0.7655(2)$ mm^3 , $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.264 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 10.256 \text{ mm}^{-1}$. Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall wurde mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und auf einem Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer bei -100°C vermessens. Mit graphitmonochromatischer $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung wurden im $\omega/2\theta$ -Scan 4198 Intensitäten gesammelt ($2.5 < \theta < 27.5$ °). Nach Mittelung verblieben 3462 Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerungsrechnungen konvergierten nach einer Absorptionskorrektur mit dem Programm Difabs [22] bei $wR_2 = 0.1805$ (Verfeinerung gegen F^2) für alle 3462 Reflexe und 189 Variable ($R1 = 0.0713$ für 2983 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$). Schweratomen wurden individuelle anisotrope Auslenkungsparameter zugeordnet. Die Wasserstoffatome wurden mit einem Reitermodell und einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert. Eine Differenz-Fourier-Synthese ergab außerhalb des Bereichs von +3591 und −4903 enm^{−3} keine Restelektronendichte. Die Strukturlösung und Erstellung der Zeichnungen erfolgte mit dem SHELLXTL-Programmsystem [23] die Verfeinerungsrechnungen wurden mit dem Programm SHELLXL-93 [24] durchgeführt [25].

- [9] Parallel zu unseren Arbeiten haben Seppelt und Mitarbeiter 1,1,3,3,5,5-Hexamethylpiperidinium⁺($\text{CF}_3)_2\text{HgF}_2^-$ hergestellt, in dem die Hg-Zentren über Fluoridbrücken zu Ketten verknüpft sind. Für das Polymer wurden deutlich längere Hg-F- (253.4 und 256.4 pm) und etwas kürzere Hg-C-Bindungen (204.6 und 206.6 pm) angegeben: R. Küster, X. Zhang, K. Seppelt, 7. Deutschen Fluortag, Schmitten/Ts., 23.–25.9.1996, Abstr. 23.

- [10] D. J. Brauer, H. Bürger, R. Eujen, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *135*, 281.

- [11] H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **1978**, *48*, 389.

- [12] O. Ruff, G. Bahlan, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1918**, *51*, 1752.

- [13] Z. B. D. Naumann, J. Kischkewitz, *J. Fluorine Chem.* **1990**, *46*, 265.

- [14] H. Richert, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *307*, 328.

- [15] E. Lork, S. Chen, E. Cutin, R. Mews, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [16] G. K. Surya Prakash in *Synthetic Fluorine Chemistry* (Hrsg.: G. A. Olah, R. D. Chambers, G. K. Surya Prakash), Wiley, New York, **1992**, S. 227.

- [17] A. A. Kolomeitsev, V. N. Movchun, N. V. Kondratenko, Yu. L. Yagupolski, *Synthesis* **1990**, 1151.

- [18] a) I. L. Knunyants, Ya. F. Komissarov, B. L. Dyatkin, L. T. Lantseva, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1973**, *4*, 943; b) R. Eujen, *Inorg. Synth.* **1986**, *24*, 52.

- [19] M. Erhart, R. Hoppenheit, R. Mews, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 457.

- [20] A. F. Clifford, J. S. Harman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 571.

- [21] A. Waterfeld, W. Bludbus, R. Mews, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *464*, 268.

- [22] N. Walker, D. Stuart, *Acta Cryst. Sect. A* **1983**, *39*, 158.

- [23] Siemens SHELLXTL-Plus: für Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, **1989**.

- [24] G. M. Sheldrick, SHELLXL-93, Universität Göttingen, **1993**.

- [25] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100041“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).