

## Experimentelles

(*o*-Tol<sub>2</sub>Sb)<sub>4</sub>O<sub>6</sub>: Durch eine gelbe Lösung von 3.01 g (4.97 mmol) Tetra(*o*-tolyl)distiban [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*-Tol<sub>2</sub>Sb)<sub>4</sub>O<sub>6</sub> als weißes, in Kohlenwasserstoffen unlösliches Pulver. MS (DCI positiv, NH<sub>3</sub>): *m/z*(%) 1313 (16) [M<sup>+</sup> + H], 320 (100) [(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>SbH<sup>+</sup>].

**1:** Zu einer Suspension von 0.94 g (0.70 mmol) (*o*-Tol<sub>2</sub>Sb)<sub>4</sub>O<sub>6</sub> in 100 mL Diethylether wurden 75 mL einer 30proz. wäßrigen Lösung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> langsam unter Rühren zugegeben. Nach vierstündigem Rühren wurde ein weißer Festkörper erhalten, der mit Wasser und Diethylether gewaschen und bei vermindertem Druck getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 0.90 g (76.8 %). <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 2.47 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 6.72–6.78, 6.90–6.92, 6.98–7.02, 7.90–7.95 (m, 4H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); MS (DCI pos., NH<sub>3</sub>): *m/z*(%) 1345 (100) [M<sup>+</sup>].

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 Organotin 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) nm<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.671 Mg m<sup>-3</sup>, 2θ<sub>max.</sub> = 47.2°, Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer, MoKα-Strahlung, λ = 0.71073 pm, Scanmodus ω/θ, *T* = 173(2) K, Zahl der gemessenen Reflexe 18 311, Absorptionskoeffizient 1.987 mm<sup>-1</sup>, Absorptionskorrektur semiempirisch aus  $\Psi$ -Scans, Strukturlösungsverfahren Direkte Methoden, Strukturprogramm SHELXS-86, Verfeinerungsverfahren Vollmatrix-kleinst-Quadrat-Verfeinerung an *F*<sup>2</sup>, Verfeinerungsprogramm SHELXL-93, Zahl der freien Parameter 1307, Wasserstoffatome geometrisch positioniert und mit einem Reitermodell verfeinert, endgültige *R*-Werte (*I* > 2σ(*I*), *R*<sub>1</sub> = 0.0480, *wR*<sub>2</sub> = 0.0917. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) 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@chemcrs.cam.ac.uk).
- [10] (Ph<sub>2</sub>Sb)<sub>2</sub>O: Sb–O 197 pm; J. Bordner, B. C. Andrews, G. G. Long, *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, *3*, 53–56; [tBuOOSb(Ph<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>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**, *27*, 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.

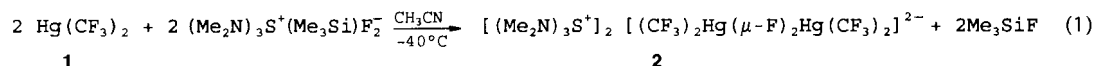
[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg(μ-F)<sub>2</sub>Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> – Synthese, Struktur und Reaktivität\*\*

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

Durch Umsetzung von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg **1** und TAS-Fluorid (Me<sub>2</sub>-N)<sub>3</sub>S<sup>+</sup>(Me<sub>3</sub>Si)F<sub>2</sub><sup>-</sup> [7] (TAS = (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>S<sup>+</sup>) gelang uns nun die Synthese des ersten anionischen Fluoroquecksilberkomplexes [Gl. (1)].



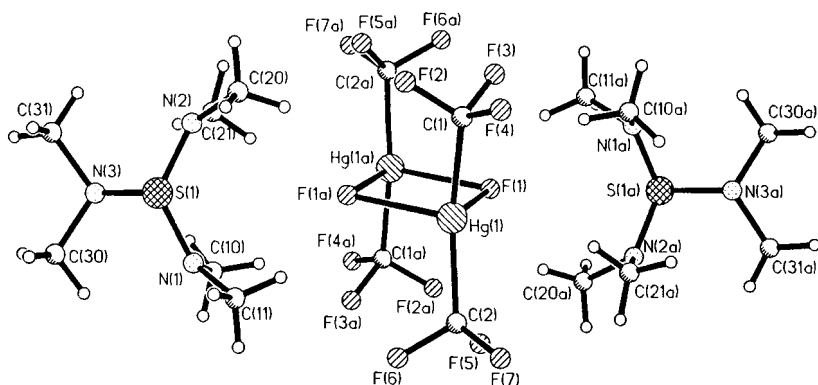
Mit Diethylether wurde **2** bei –40 °C aus CH<sub>3</sub>CN quantitativ als farbloser Feststoff ausgefällt. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum weist die erwarteten zwei Signale bei δ = –35.3 (s, CF<sub>3</sub>) und –83.6 (s, br., HgF) auf. Hg–F-Kopplung (<sup>2</sup>*J* = 1324 Hz) tritt lediglich zu den CF<sub>3</sub>-Gruppen auf. Ob in Lösung Monomere oder Dimere vorliegen, kann diesen Daten nicht entnommen werden.

Gemäß Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)<sup>[8]</sup> liegen im Kristall Dimere vor.<sup>[9]</sup> Die Struktur des Anions von **2** ist analog zu der des Chlorderivats.<sup>[6]</sup> Der zentrale viergliedrige Hg<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-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(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[10, 11]</sup> 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 HgF<sub>2</sub> (240 pm, KZ 8).<sup>[12]</sup> Der Hg–C-Abstand unterscheidet sich mit 208.6(14) und 210.5(13) pm nicht wesentlich von dem in **1** (210.9(16)<sup>[10]</sup> im Festkörper, 210.1(5) pm in der Gasphase).<sup>[11]</sup>

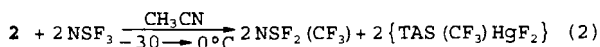
\* Prof. Dr. R. Mews, Dr. D. Viets, Dr. E. Lork, Dr. P. G. Watson  
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität  
Postfach 33 04 40, D-28334 Bremen  
Telefax: Int. + 421/218-4267  
E-mail: mews@chemie.uni-bremen.de

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

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

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. Erwärmt man **2** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  auf  $0^\circ\text{C}$ , wird  $\text{CF}_3\text{H}$  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  $\text{CF}_3$ -Gruppen geeignet, als Quelle für  $\text{CF}_3$ -Radikale und Difluorcarben hat es allerdings interessante Anwendungen gefunden.<sup>[13]</sup> Wir haben **2** mit  $\text{NSF}_3$  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  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischen Daten sind in Einklang mit denen der bisher bekannten S-Perfluoralkylthiazylidfluoride (Tabelle 1). Wie im  $\text{NSF}_3$ <sup>[14]</sup> und im isoelektronischen  $\text{NS}(\text{O})\text{F}_2^-$ -Ion<sup>[15]</sup> koppelt auch in **3** der  $^{14}\text{N}$ -Kern mit den schwefelgebundenen F-Kernen ( $^2J = 9.6 \text{ Hz}$ ).

Tabelle 1.  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Daten von  $\text{NSF}_3$  und dessen Perfluoralkylderivaten ( $J$  in Hz).

	$\delta(\text{SF})$	$\delta(\text{CF})$	$\delta(\text{CF}_3)$	$^2J(\text{N,SF})[\text{a}]$	$^3J(\text{SF,CF})$	$^4J(\text{SF,CF})$	Lit.
$\text{NSF}_3$	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  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CF}_3)$ <sup>[16]</sup> bzw.  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{CF}_3)$ .<sup>[17]</sup> Beide Verbindungen haben als nucleophile Trifluormethylierungsmittel breite Anwendung gefunden. Wegen der leichten Zugänglichkeit von **1**<sup>[18]</sup> könnte der hier beschriebene Weg eine interessante präparative Alternative sein.

Eingegangen am 2. Oktober 1996 [Z9610]

**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. Popović, M. Bruvo, L. Vicković, *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** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{HgN}_3\text{S}$ ),  $M_r = 1043.8$ ; Kristallgröße  $0.8 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}^3$ ; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 896.20(10)$ ,  $b = 928.20(10)$ ,  $c = 1072.62(10)$  pm,  $\alpha = 99.640(10)$ ,  $\beta = 101.710(10)$ ,  $\gamma = 114.120(10)^\circ$ ,  $V = 0.7655(2) \text{ mm}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.264 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 10.256 \text{ mm}^{-1}$ . Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall wurde mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und auf einem Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer bei  $-100^\circ\text{C}$  vermessen. Mit graphitmonochromatisierter  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung wurden im  $\omega/2\theta$ -Scan 4198 Intensitäten gesammelt ( $2.5 < \theta < 27.5^\circ$ ). 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  $-4903 \text{ e nm}^{-3}$  keine Restelektronendichte. Die Strukturlösung und Erstellung der Zeichnungen erfolgte mit dem SHELXTL-Programmsystem [23] die Verfeinerungsrechnungen wurden mit dem Programm SHELXL-93 [24] durchgeführt [25].
- [9] Parallel zu unseren Arbeiten haben Seppelt und Mitarbeiter 1,1,3,3,5,5-Hexamethylpiperidinium $^+(\text{CF}_3)_2\text{HgF}^-$  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. Deutscher Fluortag, Schmitt/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. Kischewitz, *J. Fluorine Chem.* **1990**, 46, 265.
- [14] H. Richter, 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. Kolomeitsov, 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 SHELXTL-Plus: für Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, **1989**.
- [24] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, **1993**.
- [25] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) 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 CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).