

## Beiträge zur Chemie der Trifluormethylquecksilber-Verbindungen

Von K.-H. FLEGLER und A. HAAS

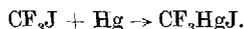
Bochum, Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum

**Inhaltsübersicht.**  $\text{CF}_3\text{HgJ}$  (I) wird in präparativem Maßstab nach einem modifizierten Verfahren dargestellt. Die Umsetzung von I mit Silbersalzen  $\text{AgX}$  bzw.  $\text{Ag}_2\text{Y}$  ( $\text{X} = \text{CN}, \text{NCO}, \text{SCN}, \text{SeCN}, \text{N}_3, \text{SCF}_3, \text{JO}_3$ ;  $\text{Y} = \text{O}, \text{C}_2\text{O}_4, \text{NCN}$ ) führt in meist guten Ausbeuten zu den entsprechenden  $\text{CF}_3\text{HgX}$ -Derivaten (II–VIII, XI, XII, XVII). Die Synthese des  $(\text{CF}_3\text{Hg})_2\text{S}$  (IX) gelingt bei der Reaktion von I mit  $\text{Ti}_2\text{CS}_3$ , während mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  nicht das Hydroxid, sondern  $(\text{CF}_3\text{Hg})_2\text{O}$  (VIII) entsteht. VIII reagiert in ätherischer Lösung mit  $\text{H}_2\text{Se}$  unter Bildung von  $(\text{CF}_3\text{Hg})_2\text{Se}$  (X). Stabile  $\text{CF}_3\text{HgN}$ - und  $(\text{CF}_3\text{Hg})_2\text{N}$ -Derivate (XIII–XVII) lassen sich nur erhalten, wenn mindestens ein weiterer Substituent die Basizität am N-Atom verringert. Für die hergestellten Verbindungen werden IR,  $^{19}\text{F}$ -NMR- und Massenspektren angegeben.

### Contribution to the Chemistry of Trifluoromethylmercury(II) Compounds

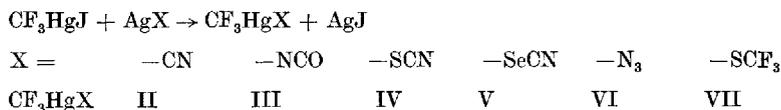
**Abstract.**  $\text{CF}_3\text{HgI}$  (I) has been obtained in appreciable amount by a newly modified method. The reaction of I with silver salts  $\text{AgX}$  or  $\text{Ag}_2\text{Y}$  ( $\text{X} = \text{CN}, \text{NCO}, \text{SCN}, \text{SeCN}, \text{N}_3, \text{SCF}_3, \text{IO}_3$ ;  $\text{Y} = \text{O}, \text{C}_2\text{O}_4, \text{NCN}$ ) gives corresponding  $\text{CF}_3\text{HgX}$  derivatives (II–VIII, XI, XII, XVII) mostly in good yield. The synthesis of  $(\text{CF}_3\text{Hg})_2\text{S}$  (IX) has been attained by the reaction of I with  $\text{Ti}_2\text{CS}_3$ , while it gives with  $\text{Ag}_2\text{O}$   $(\text{CF}_3\text{Hg})_2\text{O}$  (VIII) instead of the hydroxide. VIII reacts in ethereal solution with  $\text{H}_2\text{Se}$  giving  $(\text{CF}_3\text{Hg})_2\text{Se}$  (X). Stable  $\text{CF}_3\text{HgN}$  and  $(\text{CF}_3\text{Hg})_2\text{N}$  derivatives (XIII–XVII) could only be obtained when at least one more substituent on N atom, which reduces its basicity, is present. I.r.,  $^{19}\text{F}$ -n.m.r. and mass spectroscopic data for the prepared compounds have been reported.

Als geeignete Ausgangssubstanz zur Synthese von  $\text{CF}_3\text{Hg}$ -Derivaten erweist sich Trifluormethylquecksilberjodid (I), das im präparativen Maßstab in Abwandlung des von EMELÉUS und HASZELDINE [1] beschriebenen Verfahrens durch langsames Einleiten von  $\text{CF}_3\text{J}$  in Quecksilber bei 325–340°C (6 h) in 35% Ausbeute dargestellt wird nach [2].



In seinen chemischen Eigenschaften zeigt I nahe Verwandtschaft zum Methylhomologen. So führt die Umsetzung mit frisch gefälltem Silberoxid zur Bildung eines in wäßriger Lösung beständigen Hydroxids, das mit Säuren wie HF, HCl, HBr, HCN und  $\text{HNO}_3$  die entsprechenden  $\text{CF}_3\text{Hg}$ -Salze bildet [1].

Wie bereits von der  $\text{CF}_3\text{HgNO}_3$ -Darstellung bekannt, vermag I auch in direkter Umsetzung mit Silber(I)- und in wenigen Fällen auch Tl(I)-Verbindungen glatt zu reagieren gemäß



Das Cyanid (II), dessen Darstellung durch Einwirkung von HCN auf eine wäßrige  $\text{CF}_3\text{HgOH}$ -Lösung in einigen Arbeiten erwähnt wird [3, 4], zeigt in seinem chemischen Verhalten weitgehende Übereinstimmung mit der analogen Methylverbindung. Mit 234°C (Zersetzung) liegt der Schmelzpunkt dagegen deutlich höher als für  $\text{CH}_3\text{HgCN}$  (Schmp. [5]: 93°C).

III bildet sich nahezu quantitativ aus I und  $\text{AgNCO}$  in ätherischer Lösung. Die Hydrolyse des  $\text{CF}_3\text{HgNCO}$  zum Harnstoffderivat, wie sie bei kovalenten Isocyanaten [6] beobachtet wird, läßt sich nicht feststellen. In wäßriger Lösung erfolgt vielmehr langsame Umwandlung zum  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ . Mit Natronlauge reagiert III zu Quecksilberoxid. Bei der Umsetzung mit Chlorwasserstoff bzw. Phosphor-pentachlorid entsteht in schlechten Ausbeuten  $\text{CF}_3\text{HgCl}$ . Dagegen kann bei der Reaktion mit  $\text{SF}_4$  eine geringe Menge  $(\text{CF}_3\text{Hg})_2\text{S}$  massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

Die Synthese der jodidfreien Verbindung IV gelingt durch Umsetzung von  $\text{AgSCN}$  in wäßriger  $\text{CF}_3\text{HgJ}$ -Lösung. Es zersetzt sich bei 20°C langsam, bei 130°C im Vakuum rasch, unter Gelbfärbung.

Wesentlich instabiler ist V, das analog IV hergestellt und nur in beschränktem Umfang von ausgefallenem Selen getrennt werden kann. Es zerfällt bei -30°C langsam unter Rotfärbung.

In seinen physikalischen Eigenschaften nimmt das  $\text{CF}_3\text{HgN}_3$ , das bei der Umsetzung von I mit  $\text{AgN}_3$  in Äther entsteht, eine Sonderstellung ein. Die farblose kristalline Substanz schmilzt bei 113°C, sublimiert im Vakuum unzersetzt bei etwa 100°C und zeigt sich in kleinen Proben unempfindlich gegen Stoß und Schlag. Während das homologe Methylderivat bei 200°C explosionsartig zerfällt, führen bei VI Temperaturen von etwa 350°C auch nach 30 min nur zu einer schwachen Braunfärbung. Bei der Sublimation unter Normaldruck durch ein auf 500°C aufgeheiztes Quarzrohr lassen sich nahezu 80% VI unzersetzt zurückgewinnen. In einer Stickstoffatmosphäre (17 Torr) zerfällt das Azid bei 500°C unter Leuchterscheinung.

Neben elementarem Quecksilber können nur  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{SiF}_4$  und  $\text{COF}_2$  an Zersetzungs- bzw. Folgeprodukten nachgewiesen werden. Die Einwirkung von Ammoniak bei 500°C und vermindertem Druck führt zu einem gelben, hochempfindlichen Feststoff, der nicht charakterisiert werden kann. Beim plötzlichen Aufheizen auf etwa 800 bis 900°C zerfällt VI explosionsartig.

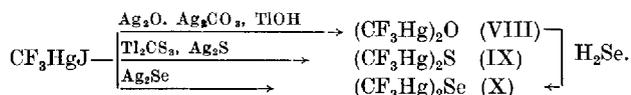
Über die Gründe für die thermische Stabilität lassen sich nur Vermutungen anstellen. Nach der von MÜLLER [7] vorgenommenen Einteilung der Azide und im Vergleich mit der Struktur der analogen Methylverbindung [8] läßt sich VI in den

Übergangsbereich zwischen koordinativ und ionisch gebundenen Aziden einordnen. Gestützt wird diese Annahme durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen. Im Infrarotspektrum beobachten BÜRGER et al. [9] zahlreiche Absorptionsbanden, die mit einem einfachen molekularen Aufbau nicht in Einklang zu bringen sind. Die Photoelektronenspektroskopie [10] zeigt, daß auch VI am  $\alpha$ -N-Atom abgewinkelt ist. VII bildet sich in relativ guten Ausbeuten bei der Reaktion von I mit  $\text{AgSCF}_3$  in n-Pentan.

Anschließende Destillation von Falle zu Falle führt zu einer wasserklaren Flüssigkeit, die bei etwa  $-30^\circ\text{C}$  zu langen Nadeln erstarrt und den für  $\text{CF}_3\text{S}-\text{Hg}$ -Derivate charakteristischen Geruch aufweist. Während sich VII mit unpolaren Kohlenwasserstoffen mischt, tritt in Wasser und polaren Lösungsmitteln rasch Zersetzung ein.

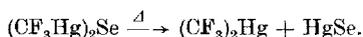
Der deutliche Unterschied in den chemischen und physikalischen Eigenschaften zwischen  $\text{CF}_3\text{Hg}$ -Pseudohalogeniden und VII läßt eine Eingliederung des  $\text{CF}_3\text{S}$ -Restes in die Gruppe der Pseudohalogene in Übereinstimmung mit Untersuchungen von DOWNS [11] fragwürdig erscheinen.

Metallorganische Hydroxide und Oxide stellen eine problematische Verbindungsklasse dar, da sie unter Abspaltung bzw. Aufnahme von Wasser sich manchmal wechselseitig ineinander überführen lassen. Bei der Umsetzung von I mit einem Überschuß an Silberoxid und anschließender Reinigung durch Sublimation konnte nicht, wie angegeben  $\text{CF}_3\text{HgOH}$  [1], sondern  $(\text{CF}_3\text{Hg})_2\text{O}$  (VIII) isoliert werden. Durch spektroskopische Untersuchungen und eine osmometrische Molgewichtsbestimmung konnte VIII eindeutig charakterisiert werden. Auch die Verwendung von  $\text{TlOH}$  bzw.  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  anstelle des  $\text{Ag}_2\text{O}$  führt ausschließlich zu (VIII) [2, 12].



Während (IX) in geringen Mengen bei der Zersetzung von IV, bei der Einwirkung von  $\text{SF}_4$  auf III und bei der Reaktion von  $\text{CF}_3\text{HgJ}$  mit  $\text{Ag}_2\text{S}$  nachgewiesen werden konnte, gelingt die Synthese in guter Ausbeute aus I und Thalliumtrithiocarbonat in wäßriger Lösung.

Das entsprechende X bildet sich beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{Se}$  in eine ätherische Lösung von VIII. Es ist thermisch sehr instabil und zersetzt sich bei etwa  $50^\circ\text{C}$  rasch gemäß

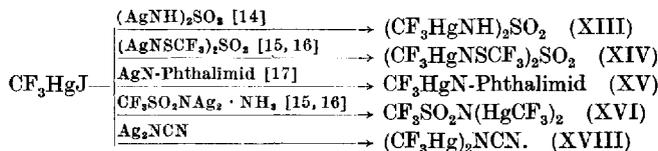


Die Umsetzung von I in ätherischer Lösung mit Silberoxalat führt in guten Ausbeuten zum nicht flüchtigen, festen Bis(trifluormethylquecksilber)oxalat (XI). Bei der thermischen Zersetzung ( $300^\circ\text{C}$ ) können nur  $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$  und elementares Quecksilber nachgewiesen werden. Ob der Zerfall über ein unbeständiges  $\text{CF}_3\text{HgHgCF}_3$  abläuft, konnte nicht geklärt werden.

Trifluormethylquecksilberjodatdihydrat (XII) bildet sich in glatter Reaktion aus I und  $\text{AgJO}_3$  in wäßriger Lösung. XII zeigt ausgesprochen salzartigen Charakter. So löst es sich nur in stark polaren Lösungsmitteln und schmilzt erst oberhalb  $250^\circ\text{C}$  unter Zersetzung.

Bei der Umsetzung von I sowohl mit  $\text{AgClO}_4$  als auch mit  $\text{AgBF}_4$  bildet sich ein gelblich-braunes, hygroskopisches Produkt, das im Infrarotspektrum charakteristische  $\text{ClO}_4^-$ - bzw.  $\text{BF}_4^-$ -Absorptionsbanden zeigt. Beide Derivate sind, wie  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, in organischen Lösungsmitteln einige Zeit beständig, zersetzen sich jedoch rasch bei der Aufarbeitung.

Die hier beschriebenen  $\text{CF}_3\text{HgN}$ - und  $(\text{CF}_3\text{Hg})_2\text{N}$ -Verbindungen unterliegen der von BREITINGER und BRODERSEN [13] aufgestellten Bedingung für stabile Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen mit formal ungeladenem Stickstoff der Koordinationszahl 3.



So sind bei XIII, einer weißen hygroskopischen Verbindung, die sich oberhalb  $90^\circ\text{C}$  rasch zersetzt, die Substituenten am Stickstoff nicht in der Lage, die Elektronendichte am N-Atom und damit die Basizität entscheidend zu verringern. Die Gegenwart der elektronenziehenden  $\text{CF}_3\text{S}$ -Gruppe bei XIV führt zu einem weißen stabilen Feststoff, der im Vakuum bei  $160^\circ\text{C}$  unzersetzt sublimiert. XIV ist beständig gegen Wasser und verdünnte Laugen. In saurem Medium tritt Zersetzung unter Spaltung der  $\text{Hg-N}$ -Bindung ein. Die für die Stabilität bedeutungsvolle  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung des N-Atoms [13] spiegelt sich im Phthalimid-Derivat XV wider, das im Vakuum bei  $180-190^\circ\text{C}$  sublimiert und bei  $273^\circ\text{C}$  unzersetzt schmilzt.

Auch bei zweifacher  $\text{CF}_3\text{Hg}$ -Substitution am Stickstoff in Verbindung mit einem Trifluormethylsulfon- bzw. Cyanamid-Rest resultieren sehr beständige  $\text{Hg-N}$ -Verbindungen, von denen sich XVI in seinen chemischen Eigenschaften nur unwesentlich von XIV unterscheidet. Das Cyanamid-Derivat XVII zeigt in seiner Beständigkeit die nahe Verwandtschaft zur isoelektronischen Azid-Gruppe. Auf Grund des Infrarotspektrums läßt sich im Vergleich zu Alkali- und Schwermetallcyanamiden [18] sowie  $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{NCN}$  [19] eine Kettenstruktur aus metallorganischen Kationen und  $\text{NCN}^{2-}$ -Anionen vermuten.

Die Umsetzung von I mit Ammoniak und Methylaminen unter verschiedenen Versuchsbedingungen führt zu einer Vielzahl von Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung. Nur bei der Reaktion mit Dimethylamin gelingt die Darstellung eines definierten Produktes. So bildet sich beim Einleiten von  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  in eine Lösung von I in Acetonitril ein weißer Feststoff, der im Vakuum bei etwa  $30^\circ\text{C}$  sublimiert. Auf Grund des Analyseergebnisses muß ein 2:1-Addukt  $[\text{CF}_3\text{HgJ}]_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NH}$  (XVIII) vorliegen.

Alle Versuche zur Darstellung des  $\text{CF}_3\text{HgNH}_2$ , u. a. auch die Umsetzung mit Silberamid, blieben erfolglos.

Im Vergleich zu den bisher bekannten Methyl- und Phenylquecksilberderivaten (insbesondere in der Reihe der Pseudohalogenide [20]) zeigen die Trifluormethylquecksilberverbindungen einen verstärkt ionischen Charakter. Wegen des

vergleichsweise geringen Energieaufwands für den Übergang  $5d^{10} \rightarrow 5d^9 6s^1$  mit nachfolgender ds-Hybridisierung resultiert am  $Hg^{2+}$ -Ion eine verzerrt oktaedrische Umgebung mit zwei kurzen starken Bindungen längs der z-Achse; in der xy-Ebene können, durch elektrostatische Wechselwirkungen und Geometrie begrenzt, vier weitere Liganden schwächer koordiniert werden [21]. Die für diese Umgebung nach NYHOLM [22] erforderliche Ladung am Hg-Atom wird durch die hohe Elektronegativität (3.3 [23]) der  $CF_3$ -Gruppe induziert. Daraus lassen sich verstärkte intermolekulare Wechselwirkungen und zunehmend ionischer Charakter vermuten.

### Diskussion der IR- und $^{19}F$ -NMR-Spektren

Die IR-Spektren der neu hergestellten Verbindungen weisen charakteristische Gruppenfrequenzen der Perfluormethylgruppe und des Substituenten X auf.

Die bei III beobachteten zwei Komponenten der asymmetrischen Valenzschwingung  $\nu_{NCO} = 2210$  und  $2165 \text{ cm}^{-1}$  sind vermutlich auf Fermi-Resonanz zurückzuführen, die aus der Aufspaltung der NCO-Deformationsschwingung resultiert, was wiederum als charakteristisches Kennzeichen für die am Stickstoff abgewinkelte NCO-Gruppierung anzusehen ist [24]. Die Lage der  $\nu_{C=N}$  und  $\nu_{C-S}$  läßt für IV in Übereinstimmung mit bekannten Daten [20, 25, 26] eine schwefelgebundene SCN-Gruppe erwarten.

Die  $^{19}F$ -NMR-Signale der  $CF_3Hg$ -Verbindungen liegen in einem engen Bereich. Die am Quecksilber gebundene  $CF_3$ -Gruppe absorbiert zwischen 37,5 ppm ( $CF_3HgCF_3$ ) und 28,5 ppm ( $CF_3HgClO_4$ ) bezogen auf  $CCl_3F$  [27, 28, 29]. Die Abstufung der gefundenen Werte läßt interessante Rückschlüsse auf den Einfluß der Substituenten X auf die Hg—X-Bindung zu [29, 30]. Ein verstärkt elektronenziehender Effekt des Substituenten bewirkt eine verminderte Elektronendichte an den Fluoratomen. Daraus resultiert eine geringere Abschirmung, die zu einer Verschiebung nach höheren Frequenzen führt. Der Einfluß der Substituenten auf die Fluoratome der  $CF_3$ -Gruppe ist erwartungsgemäß gering.

Die  $^{19}F$ — $^{199}Hg$ -Kopplung zeigt wie erwartet hohe Kopplungskonstanten [30], die in den  $CF_3Hg$ -Derivaten, wie auch bei den analogen Methylverbindungen [31], stark von der Elektronegativität der Gruppe X beeinflusst werden.

### Beschreibung der Versuche

IR-Spektren fester Substanzen werden als KBr-Preßlinge, die der Flüssigkeit (VII) als dünner kapillarer Film zwischen KBr-Platten mit einem Perkin-Elmer-Gitter-Spektrophotometer 125 aufgenommen. Sehr schwache Banden werden nicht aufgeführt.

$^{19}F$ - und  $^1H$ -NMR-Spektren werden mit einem Bruker HX-60 Spektrometer durchgeführt. Wenn nicht anders vermerkt, erfolgen die  $^{19}F$ -Messungen bei Raumtemperatur an reinen Substanzen mit etwa 10%  $C_6F_6$  als innerem Standard. Die Werte der chemischen Verschiebung werden in ppm mit  $CCl_3F$  als Bezugssubstanz angegeben. Für  $^1H$ -Untersuchungen dient  $(CH_3)_4Si$  (TMS) als innerer Standard. Massenspektren werden mit einem Varian-MAT-CH 5 Massenspektrometer aufgenommen. Die Messungen erfolgen bei einer Energie von 70 eV und einer Emission von 100  $\mu A$ . Bei allen Bruchstücken mit isotopen Nukliden oder deren Kombinationen beschreibt der angegebene Wert m/e jeweils die Isotopenspitze. Wenig spezifische Bruchstücke wie z. B.  $CF_2^+$ ,  $CF^+$ ,  $SO_2^+$ ,  $SO^+$ ,  $SN^+$  werden nicht angegeben.

## Trifluormethylquecksilberjodid (I)

Ein mit etwa 300 g Quecksilber gefüllter 500 ml-Dreihalskolben, versehen mit Thermometer, Gasein- und -ableitungsrohr wird im elektrischen Ofen auf etwa 300°C erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird langsam  $\text{CF}_3\text{J}$  eingeleitet. Die Wandung des Reaktionsgefäßes beschlägt sich sofort mit einem bräunlich grünen Zersetzungsprodukt. Während  $\text{CF}_3\text{HgJ}$  an den kälteren Teilen der Apparatur sublimiert, kann unumgesetztes  $\text{CF}_3\text{J}$ , verunreinigt durch geringe Mengen  $\text{C}_2\text{F}_6$ , zurückgewonnen werden.

In einem typischen Experiment werden bei 325–340°C im Verlaufe von 6 h 22,8 g (0,12 mol)  $\text{CF}_3\text{J}$  eingeleitet. Das Reaktionsprodukt, das u. a. große Mengen Quecksilber,  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  aber nur wenig  $\text{HgJ}_2$  enthält, wird in Äther aufgenommen und vom unlöslichen Rückstand abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels (unter vermindertem Druck) wird das fast weiße Produkt bei etwa 80°C im Vakuum sublimiert. Ausb. 15,7 g (34,6% bezogen auf verbrauchtes  $\text{CF}_3\text{J}$ ), Schmp.: 109°C (112,5°C [1]).

$\text{CF}_3\text{HgJ}$  (396,50), C: 3,07 (ber. 3,03); F: 14,52 (14,37)%.

IR (KBr): 1139 vs, 1048 s, 1032 s, 1000 s, 710  $\text{m/cm}^{-1}$ .

$^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta(\text{CF}_3) = 33,9$  ppm,  $J_{(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg})} = 1717$  Hz.

MS: m/e	398	379	329	271	202	127	69
Bruchstück	$\text{M}^+$	$\text{M}^+ - \text{F}$	$\text{HgJ}^+$	$\text{CF}_3\text{Hg}^+$	$\text{Hg}^+$	$\text{J}^+$	$\text{CF}_3^+$
rel. Intensität (%)	89,1	5,4	54,0	10,8	27,0	100	78,4

Die experimentellen Daten zur Darstellung der Verbindungen II bis IX und XI bis XVII sind in Tab. 1 angegeben.

Spektroskopische Daten der Verbindungen II bis IX und XI bis XVII

## Trifluormethylquecksilbercyanid (II)

IR (KBr): 3450 w, 2170 w, 1630 w, 1140 vs, 1065 sh, 1040 sh, 1015 s, 712 w, 708 w, 518  $\text{w/cm}^{-1}$ .

$^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta(\text{CF}_3) = 35,7$  ppm,  $J_{(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg})} = 1634$  Hz.

MS: m/e	297	278	271	228	202	69
Bruchstück	$\text{M}^+$	$\text{M}^+ - \text{F}$	$\text{CF}_3\text{Hg}^+$	$\text{HgCN}^+$	$\text{Hg}^+$	$\text{CF}_3^+$
rel. Intensität (%)	2,9	7,5	2,8	12,4	19,7	100

## Trifluormethylquecksilberisocyanat (III)

IR (KBr): 3515 m, 3450 m, 2210 vs, 2165 vs, 2120 m, 1615 w, 1352 w, 1292 w, 1286 w, 1233 m, 1200 m, 1145 vs, 1125 vs, 1095 vs, 1070 sh, 1040 sh, 1020 vs, 965 sh, 900 w, 712 m, 639 s, 641 m, 625 w, 610 m, 598 s, 517  $\text{w/cm}^{-1}$ .

$^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta(\text{CF}_3) = 32,2$  ppm,  $J_{(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg})} = 1912$  Hz.

MS: m/e	313	294	271	244	202	69
Bruchstück	$\text{M}^+$	$\text{M}^+ - \text{F}$	$\text{CF}_3\text{Hg}^+$	$\text{HgNCO}^+$	$\text{Hg}^+$	$\text{CF}_3^+$
rel. Intensität (%)	6,5	2,1	3,6	2,0	3,9	100

## Trifluormethylquecksilberthiocyanat (IV)

IR (KBr): 3640 w, 2850 w, 2145 vs, 2090 w, 1380 w, 1127 vs, 1080 sh, 1045 vs, 916 w, 869 w, 709 w, 704 w, 456 m, 429 w, 412  $\text{w/cm}^{-1}$ .

$^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta(\text{CF}_3) = 33,4$  ppm,  $J_{(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg})} = 1852$  Hz.

Massenspektrum infolge Zersetzung wenig charakteristisch.

## Trifluormethylquecksilberselenocyanat (V)

IR (KBr): 3640 m, 2690 w, 2670 w, 2150 vs, 2130 s, 2100 m, 1620 w, 1335 w, 1120 vs, 1070 sh, 1038 vs, 895 w, 795 w, 711 m, 706 m, 535 m, 510  $\text{w/cm}^{-1}$ .

Tabelle 1 Experimentelle Daten zur Darstellung der Verbindungen II–IX und XI–XVII

Verbindung	I [mmol]	AgX(Ag <sub>2</sub> Y) [mmol]	Reaktionsbedingungen Lösungsmittel	Reaktionszeit(a)	Aufarbeitung	Reinigung	Ausbeute g (%)	Schmp. °C (Zersetzung)	Analyse gef. (ber.) %
CF <sub>3</sub> HgCN (II)	5,04	18,75	H <sub>2</sub> O 70 ml	45 min	Filtration, Einengen der Lösung (bei RT) zur Trockene	Trocknen über P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,1 (74)	243 (Zersetzung)	C: 7,94 (8,12) N: 5,15 (4,74)
CF <sub>3</sub> HgNCO (III)	2,52	2,55	Äther 40 ml	17 h im Dunkeln	s. II	Sublimation 5 · 10 <sup>-4</sup> Torr (90°C)	0,75 (95,6)	101	C: 7,60 (7,71) N: 4,35 (4,40)
CF <sub>3</sub> HgSCN (IV)	1,26	3,0	H <sub>2</sub> O 40 ml	15 min	s. II	s. III (130°C) unter langsamer Zersetzung	0,38 (92,6)	124 (Gelbfärbung)	C: 6,92 (7,34) N: 4,07 (4,28) S: 9,78 (9,79)
CF <sub>3</sub> HgSeCN (V)	2,52	7,0	H <sub>2</sub> O 50 ml	15 min im Dunkeln	s. II	mehrmaliges Auf- schäumen in CHCl <sub>3</sub> und Filtration	0,2 (20,4)	40 (Zersetzung)	C: 7,37 (6,41) N: 3,71 (3,75) H: 0,66 (0,0)
CF <sub>3</sub> HgN <sub>3</sub> (VI)	2,52	3,32 Aufschäu- mung in Äther	Äther 40 ml	15 h	s. II	s. III (100°C)	0,75 (95,6)	113	keine Analyse möglich, heftige Detonation bei etwa 900°C
CF <sub>3</sub> HgSCF <sub>3</sub> (VII)	1,26	1,26	n-Pentan 10 ml	etwa 5 min	s. II, Einengen, jedoch unter Vorschaltung zweier Kühlfallen von -60°C und -196°C	Destillation von Falle zu Falle	0,25 (53,4)	-30	C: 6,78 (6,48) S: 8,74 (8,65)
(CF <sub>3</sub> Hg) <sub>2</sub> O (VIII)	2,52	b)	H <sub>2</sub> O 40 ml	2 h	s. II	s. III (150°C)	0,34 (48,6)	252 (Zersetzung)	C: 4,38 (4,38) F: 20,28 (20,53)
(CF <sub>3</sub> Hg) <sub>2</sub> S (IX)	2,52	1,20 Ti <sub>4</sub> CS <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O 40 ml	3 h	s. II	s. III (120°C)	0,2 (28,2)	231 (Zersetzung)	C: 4,15 (4,21) S: 5,45 (5,61) F: 20,33 (19,95)
(CF <sub>3</sub> Hg) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (XI)	5,04	(2,6)	Äther 40 ml	24 h im Dunkeln	Rückstand mit Äther waschen und mit Monoglyme <sup>c</sup> ) extra- hieren, dann s. II	Unkristallisation Äther/Monoglyme <sup>c</sup> )	1,0 (61,4)	265 (Zersetzung)	C: 7,71 (7,65) F: 18,11 (18,15)
CF <sub>3</sub> Hg <sub>2</sub> O · 2H <sub>2</sub> O (XII)	2,52	3,0	H <sub>2</sub> O 40 ml	12 h im Dunkeln	s. II beim Einengen aus- fallender Niederschlag wird abfiltriert	mehrmals in Wasser lösen, filtrieren und eindampfen; Trocknen im Vakuum (80%)	0,77 (60,7)	255 (Zersetzung)	C: 2,36 (2,49) H: 0,85 (0,83)

Tabelle I. (Fortsetzung)

Verbindung	I [mmol]	AgX(Ag,Y) [mmol]	Reaktionsbedingungen Lösungs- mittel	Reaktions- zeit(a)	Aufarbeitung	Reinigung	Ausbeute g (%)	Schmp. °C	Analyse gef. (ber.) %
$(CF_3HgNH)_2SO_2$ (XIII)	2,52	(2,58)	H <sub>2</sub> O 40 ml	15 min	s. II	—	0,43 (54,0)	90 (Zersetzung)	C: 3,92 (3,80) N: 4,35 (0,32) N: 4,35 (4,45) S: 5,06 (5,06)
$(CF_3HgNScF_3)_2SO_2$ (XIV)	5,04	(2,95)	CHCl <sub>3</sub>	s. XII	Rückstand mit CHCl <sub>3</sub> waschen, mit Methanol extrahieren, dann s. II	s. III (160°C)	1,82 (87,0)	181 (Zersetzung)	C: 5,90 (5,76) N: 3,38 (3,36)
CF <sub>3</sub> HgN- Phthalimid (XV)	5,04	5,9	CHCl <sub>3</sub>	s. XII	s. XIV	s. III (180–190°C)	1,49 (71,0)	273	C: 25,88 (26,0) H: 0,95 (0,97) N: 3,32 (3,36)
CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> N(Hg)(F <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (XVI)	5,04	(2,63)	CHCl <sub>3</sub>	s. XII	s. II	s. III (170–180°C)	1,2 (71,0)	245 (Zersetzung)	C: 5,32 (5,25) N: 2,06 (2,04) F: 24,34 (24,92)
$(CF_3Hg)_2NUN$ (XVII)	5,04	(6,3)	CHCl <sub>3</sub>	s. XII	s. XIV	Lösen in Methanol, Fällen mit n-Pentan	1,13 (77,5)	270 (Zersetzung)	C: 6,06 (6,22) N: 5,04 (4,84) F: 19,53 (19,68)

a) unter intensivem Rühren bzw. Schütteln (außer VI)

 b) Aufschlammung von Ag<sub>2</sub>O aus 2 g (12,4 mmol) AgNO<sub>3</sub> durch Fällen mit KOH

c) Äthylenglykoldimonomethyläther

$^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta(\text{CF}_3) = 33,8$  ppm,  $J_{(^{19}\text{F}-^{201}\text{Hg})} = 1703$  Hz.

Massenspektrum infolge Zersetzung wenig charakteristisch.

#### Trifluormethylquecksilberazid (VI)

IR (KBr): 3345 m, 3325 m, 2620 w, 2560 w, 2085 vs, 2030 s, 1995 s, 1351 w, 1335 m, 1285 s, 1155 sh, 1123 s, 1048 s, 1035 sh, 714 m, 709 w, 669 m, 652 w, 645 w, 638 w, 590 w, 581 w, 422 w/cm $^{-1}$ .

$^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta(\text{CF}_3) = 31,8$  ppm,  $J_{(^{19}\text{F}-^{201}\text{Hg})} = 1865$  Hz.

MS: m/e	313	294	271	244	216	202	69
Bruchstück	M $^+$	M $^+$ -F	CF $_3$ Hg $^+$	HgN $_3^+$	HgN $^+$	Hg $^+$	CF $_3^+$
rel. Intensität (%)	23,2	3,6	18,4	5,2	4,0	69,6	100

#### Trifluormethyl(trifluormethylmercapto)quecksilber (VII)

IR (film): 3680 w, 1707 w, 1608 m, 1415 w, 1362 w, 1293 w, 1220 s, 1137 vs, 1130 sh, 1067 w, 1038 sh, 995 vs, 752 vs, 711 s, 548 w, 527 w, 515 w, 465 w/cm $^{-1}$ .

$^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta(\text{CF}_3) = 32,9$  ppm,  $J_{(^{19}\text{F}-^{201}\text{Hg})} = 1667$  Hz;  $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 19,9$  ppm.

MS: m/e	372	353	303	271	234
Bruchstück	M $^+$	M $^+$ -F	CF $_3$ SHg $^+$	CF $_3$ Hg $^+$	HgS $^+$
rel. Intensität (%)	25,6	5,1	23,0	19,2	7,7
m/e	202	101	82	69	63
Bruchstück	Hg $^+$	CF $_3$ S $^+$	CF $_2$ S $^+$	CF $_3^+$	CFS $^+$
rel. Intensität (%)	25,6	12,8	26,8	100	23,0

#### Bis(trifluormethylquecksilber)oxid (VIII)

IR (KBr): 3440 m, 1315 w, 1150 s, 1130 vs, 1065 sh, 1045 sh, 1030 vs, 1000 sh, 710 w, 608 s, 524 w, 498 w/cm $^{-1}$ .

$^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta(\text{CF}_3) = 31,2$  ppm,  $J_{(^{19}\text{F}-^{201}\text{Hg})} = 1770$  Hz.

MS: m/e	556	537	487	471	418
Bruchstück	M $^+$	M $^+$ -F	M $^+$ -CF $_3$	CF $_3$ Hg $_2^+$	Hg $_2$ O $^+$
rel. Intensität (%)	6,2	4,5	8,2	4,0	2,0
m/e	402	287	271	202	69
Bruchstück	Hg $_2^+$	CF $_3$ HgO $^+$	CF $_3$ Hg $^+$	Hg $^+$	CF $_3^+$
rel. Intensität (%)	8,0	13,5	13,5	87,8	100

#### Bis-(trifluormethylquecksilber)sulfid (IX)

IR (KBr): 3622 s, 3390 m, 3230 m, 2325 w, 1640 m, 1255 sh, 1225 m, 1125 vs, 1075 sh, 1040 vs, 1000 sh, 985 vs, 795 w, 708 m, 704 m, 550 w, 522 w, 425 w/cm $^{-1}$ .

$^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta(\text{CF}_3) = 34,8$  ppm,  $J_{(^{19}\text{F}-^{201}\text{Hg})} = 1480$  Hz.

MS: m/e	572	533	503	434	402	303
Bruchstück	M $^+$	M $^+$ -F	M $^+$ -CF $_3$	Hg $_2$ S $^+$	Hg $_2^+$	CF $_3$ HgS $^+$
rel. Intensität (%)	11,0	2,5	21,0	6,9	9,5	8,8
m/e	271	234	202	69	64	
Bruchstück	CF $_3$ Hg $^+$	HgS $^+$	Hg $^+$	CF $_3^+$	S $_2^+$	
rel. Intensität (%)	6,6	23,0	75,9	100	10,2	

#### Bis-(trifluormethylquecksilber)oxalat (XI)

IR (KBr): 3320 s, 3070 w, 1590 vs, 1399 w, 1312 sh, 1306 vs, 1272 w, 1257 w, 1150 sh, 1135 vs, 1066 s, 1001 s, 783 m, 768 m, 720 m, 712 m, 610 m, 523 m, 475 w/cm $^{-1}$ .

$^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta(\text{CF}_3) = 29,4$  ppm,  $J(^{19}\text{F}-^{201}\text{Hg}) = 2184$  Hz.

Das Oxalat zeigt im Massenspektrum weder Molekülpeak noch charakteristische Bruchstücke.

### Trifluormethylquecksilberjodat-dihydrat (XII)

IR (KBr): 3360 m, 1395 w, 1232 s, 1140 s, 1090 sh, 1039 s, 795 s, 755 vs, 737 vs, 710 s/cm $^{-1}$

$^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta(\text{CF}_3) = 30,4$  ppm,  $J(^{19}\text{F}-^{201}\text{Hg}) = 1930$  Hz.

Im Massenspektrum sind weder Molekülpeak noch charakteristische Fragmente zu beobachten.

### N,N'-Sulfonyl-bis-(trifluormethylquecksilber)amin (XIII)

IR (KBr): 3420 m, 3275 m, 1563 w, 1380 w, 1256 m, 1230 m, 1144 vs, 1099 s, 1080 s, 1060 s, 1033 s, 1004 s, 865 w, 770 w, 712 m, 585 w, 540 m, 520 sh/cm $^{-1}$ .

$^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta(\text{CF}_3) = 32,4$  ppm,  $J(^{19}\text{F}-^{201}\text{Hg}) = 1720$  Hz.

MS: m/e	350	331	271	
Bruchstück	$\text{CF}_3\text{HgNHSO}_2^+$	$\text{CF}_2\text{HgNHSO}_2^+$	$\text{CF}_3\text{Hg}^+$	
rel. Intensität (%)	17,8	5,0	9,9	
m/e	202	96	80	69
Bruchstück	$\text{Hg}^+$	$\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2^+$	$\text{SO}_2\text{NH}_2^+$	$\text{CF}_3^+$
rel. Intensität (%)	29,7	75,2	94,0	37,6

### N,N'-Sulfonyl-bis-(trifluormethylmercapto-trifluormethylquecksilber)amin (XIV)

IR (Nujol-Verreibung): 1299 m, 1196 s, 1129 vs, 1099 vs, 1085 sh, 970 w, 914 s, 854 s, 758 w, 754 w, 720 m, 612 w, 601 m, 580 w, 574 w, 559 m, 475 m, 465 w, 432 w, 414 w/cm $^{-1}$ .

$^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta(\text{CF}_3) = 30,9$  ppm,  $J(^{19}\text{F}-^{201}\text{Hg}) = 1936$  Hz;  $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 51,4$  ppm.

MS: m/e	834	655	386	
Bruchstück	$\text{M}^+$	$(\text{CF}_3\text{Hg})_2\text{NSCF}_3^+$	$\text{CF}_3\text{HgNSCF}_3^+$	
rel. Intensität (%)	3,4	3,9	15,0	
m/e	317	271	248	202
Bruchstück	$\text{CF}_3\text{HgNS}^+$	$\text{CF}_3\text{Hg}^+$	$\text{HgNS}^+$	$\text{Hg}^+$
rel. Intensität (%)	10,7	9,6	2,3	6,3
m/e	115	82	69	
Bruchstück	$\text{CF}_3\text{SN}^+$	$\text{CF}_2\text{S}^+$	$\text{CF}_3^+$	
rel. Intensität (%)	4,0	10,4	100	

### N-Trifluormethylquecksilberphthalimid (XV)

IR (KBr): 3030 w, 1771 w, 1737 s, 1711 m, 1700 sh, 1686 vs, 1670 vs, 1655 sh, 1639 s, 1601 m, 1532 w, 1466 m, 1422 w, 1372 s, 1357 s, 1309 vs, 1288 m, 1255 w, 1220 w, 1210 w, 1205 w, 1185 m, 1173 s, 1167 m, 1154 s, 1140 vs, 1117 s, 1107 s, 1070 vs, 1056 vs, 1009 m, 971 w, 857 m, 805 m, 792 w, 719 vs, 688 m, 677 m, 574 w, 532 s, 455 w/cm $^{-1}$ .

$^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta(\text{CF}_3) = 32,7$  ppm,  $J(^{19}\text{F}-^{201}\text{Hg}) = 1841$  Hz,  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta(\text{CH}) = 7,77$  ppm (mult.)

MS: m/e	417	398	379	348	320
Bruchstück	$\text{M}^+$	$\text{M}^+ - \text{F}$	$\text{M}^+ - 2\text{F}$	$\text{M}^+ - \text{CF}_3$	$\text{C}_7\text{H}_4\text{HgNO}$
rel. Intensität (%)	15,8	17,5	2,1	17,0	2,0
m/e	271	202	147	146	
Bruchstück	$\text{CF}_3\text{Hg}^+$	$\text{Hg}^+$	$\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2^+$	$\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2^+$	
rel. Intensität (%)	3,0	21,7	36,5	9,5	
m/e	130	104	76	69	
Bruchstück	$\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}^+$	$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}^+$	$\text{C}_6\text{H}_4^+$	$\text{CF}_3^+$	
rel. Intensität (%)	6,3	90,4	100	43,4	

## N,N-Bis-(trifluormethylquecksilber)-trifluormethylsulfonamid (XVI)

IR (KBr): 3640 w, 3450 w, 1617 w, 1305 sh, 1289 s, 1225 vs, 1212 vs, 1191 vs, 1161 sh, 1133 vs, 1120 vs, 1100 s, 1068 vs, 1003 s, 787 w, 763 m, 743 m, 714 m, 618 s, 608 s, 575 m, 550 w, 519 w/cm<sup>-1</sup>.

<sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  (CF<sub>3</sub>) = 32,9 ppm,  $J_{(^{19}\text{F}-^{200}\text{Hg})} = 1852$  Hz;  $\delta$  (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>) = 78,6 ppm.

MS: m/e	668	618	471	402	350		
Bruchstück	M <sup>+</sup> -F	M <sup>+</sup> -CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> Hg <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CF <sub>3</sub> HgNHSO <sub>2</sub> <sup>+</sup>		
rel. Intensität (%)	1,3	5,8	3,1	3,1	8,8		
m/e	271	202	147	131	117	69	
Bruchstück	CF <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>	Hg <sup>+</sup>	CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	CF <sub>3</sub> SON <sup>+</sup>	CF <sub>3</sub> SO <sup>+</sup>	CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>	
rel. Intensität (%)	42,3	42,3	2,4	2,9	34,9	100	

## Bis-(trifluormethylquecksilber)cyanamid (XVII)

IR (KBr): 3285 w, 2070 vs, 2030 s, 2010 sh, 1995 sh, 1222 s, 1148 vs, 1124 vs, 1072 vs, 1050 vs, 731 m, 710 m, 581 m, 467 m/cm<sup>-1</sup>.

<sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  (CF<sub>3</sub>) = 32,0 ppm,  $J_{(^{19}\text{F}-^{200}\text{Hg})} = 1826$  Hz.

MS: m/e	580	561	511	471	271	202	69
Bruchstück	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> -F	M <sup>+</sup> -CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> Hg <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CF <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>	Hg <sup>+</sup>	CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>
rel. Intensität (%)	61,6	2,2	3,4	2,6	13,6	100	49,2

## Darstellung von Bis-(trifluormethylquecksilber)selenid (X)

In einem 250 ml Zweihalskolben, ausgestattet mit Magnetrührer, Gasein- und -ableitungsrohr, werden 1,5 g (2,7 mmol) VIII gelöst in etwa 100 ml Äther vorgelegt. Unter Stickstoff werden bei Raumtemperatur und ständigem Rühren im Verlauf von einer Stunde 1,62 g (20 mmol) Selenwasserstoff (hergestellt aus 2 g Al<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) eingeleitet. Überschüssiges H<sub>2</sub>Se wird in einer 2n-Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung zerstört. Nach wenigen Minuten ändert sich die Farbe der ätherischen Lösung über gelb und rot nach schwarz. Gegen Ende der Reaktion bildet sich ein fein verteilter, schwarzer Niederschlag, der nur nach mehrmaliger Filtration abgetrennt werden kann. Der Rückstand wird mit reichlich Äther gewaschen. Die ätherische Lösung wird im Vakuum eingedampft. Dabei resultiert ein schmutzig grauer Rückstand, der in Dichlormethan aufgenommen und vom Unlöslichen abfiltriert wird. Nach Zugabe einiger Milliliter CCl<sub>4</sub> bildet sich bei -20 bis -30°C ein schmutzig weißer Niederschlag, der noch zweimal aus einem 1:1-Gemisch CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub> umkristallisiert wird. Ausb.: 170 mg (10,4%), Schmp.: 134°C (Zersetzung).

C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>Hg<sub>2</sub>Se (618,15), C: 3,77 (ber. 3,87)%.

IR (KBr): 3635 m, 3420 m, 1645 w, 1126 vs, 1081 vs, 1040 vs, 1000 sh, 711 w, 709 w, 427 w/cm<sup>-1</sup>.

<sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  (CF<sub>3</sub>) = 36,0 ppm,  $J_{(^{19}\text{F}-^{200}\text{Hg})} = 1450$  Hz.

MS: m/e	618	549	402	349	280	
Bruchstück	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> -CF <sub>3</sub>	Hg <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CF <sub>3</sub> HgSe <sup>+</sup>	HgSe <sup>+</sup>	
rel. Intensität (%)	2,2	3,5	2,9	9,0	7,9	
m/e	271	202	80	69		
Bruchstück	CF <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>	Hg <sup>+</sup>	Se <sup>+</sup>	CF <sub>3</sub> <sup>+</sup>		
rel. Intensität (%)	21,6	65,9	2,9	100		

Umsetzung von I mit a) AgClO<sub>4</sub> bzw. b) AgBF<sub>4</sub>

In beiden Fällen führt die Umsetzung von 0,5 g (1,26 mmol) I mit einem Überschuß des entsprechenden Silbersalzes (1,89 mmol) in Wasser und organischen Lösungsmitteln zu einem gelblich braunen, nicht auftrennbaren Feststoff.

IR (KBr):  $\nu_{\text{ClO}_4^-} = 946 \text{ w, } 635 \text{ m, } 625 \text{ m/cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{BF}_4^-} = 1299 \text{ s, } 760 \text{ w, } 535 \text{ m, } 525 \text{ m/cm}^{-1}$ .

Zur  $^{19}\text{F}$ -NMR spektroskopischen Untersuchung werden die Reaktanden im oben angegebenen Verhältnis in Methanol umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h geschüttelt, vom unlöslichen Rückstand abfiltriert und bis zur beginnenden Trübung konzentriert.

$^{19}\text{F}$ -NMR: a)  $\delta(\text{CF}_3) = 28,5 \text{ ppm}$ ,  $J_{(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg})} = 2304 \text{ Hz}$   
 b)  $\delta(\text{CF}_3) = 30,0 \text{ ppm}$ ,  $J_{(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg})} = 2151 \text{ Hz}$   
 $\delta(\text{BF}_4) = 140 \text{ ppm (mult.)}$ .

#### Umsetzung von I mit Dimethylamin

Man sättigt eine Lösung von 1 g (2,52 mmol) I mit Dimethylamin. Beim Einengen der Lösung zur Trockene verbleibt ein schwach gelber Rückstand, der durch zweimalige Sublimation bei 30°C ( $5 \cdot 10^{-3}$  Torr) gereinigt wird. Ausb.: 1 g XVIII (94,5% d. Th.), Schmp.: 90°C (Zersetzung).

$\text{CF}_3\text{HgJ} \cdot 1/2 (\text{CH}_3)_2\text{NH}$  (419,04), C: 5,75 (ber. 5,73); H: 0,86 (0,84); N: 1,67 (1,67)%.

IR (KBr): 3695 w, 3255 w, 2935 w, 1605 w, 1461 w, 1387 w, 1253 w, 1114 vs, 1070 sh, 1045 vs, 1010 sh, 884 w, 709  $\text{m/cm}^{-1}$ .

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta(\text{CF}_3) = 33,8 \text{ ppm}$ ,  $J_{(^{19}\text{F}-^{199}\text{Hg})} = 1715 \text{ Hz}$ .

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta(\text{NH}) = 2,06 \text{ ppm}$ ,  $\delta(\text{CH}) = 3,22 \text{ ppm}$ .

MS: m/e	398	379	329	271	202
Bruchstück	$\text{CF}_3\text{HgJ}^+$	$\text{CF}_2\text{HgJ}^+$	$\text{HgJ}^+$	$\text{CF}_3\text{Hg}^+$	$\text{Hg}^+$
rel. Intensität (%)	100	2,4	45,5	9,8	10,0
m/e	127	69	45	44	
Bruchstück	$\text{J}^+$	$\text{CF}_3^+$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$	
rel. Intensität (%)	6,3	43,1	62,9	62,9	

#### Literatur

- [1] H. J. EMELÉUS u. R. N. HASZELDINE, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2948.
- [2] K.-H. FLEGLER, A. HAAS u. H. MASSMANN, *Chemiker-Ztg.* **97**, 661 (1973).
- [3] H. J. EMELÉUS, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2979.
- [4] H. C. CLARK, *Advan. Fluorine Chem.* **3**, 19 (1963).
- [5] G. E. COATES, L. E. HINKEL u. T. H. ANGEL, *J. Chem. Soc.* **1928**, 540.
- [6] J. W. BOEHMER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **55**, 379 (1936).
- [7] U. MÜLLER, *Structure and Bonding* **14**, 141 (1973).
- [8] U. MÜLLER, *Z. Naturforsch.* **B 28**, 426 (1973).
- [9] H. BÜRGER, Privatmitteilung.
- [10] K. WITTEL, H. BOCK, A. HAAS u. K.-H. FLEGLER, *J. Electron Spectroscopy* **7**, 365 (1975).
- [11] A. J. DOWNS, Dissertation, Cambridge 1961.
- [12] H. MASSMANN, Staatsexamensarbeit, Bochum 1974.
- [13] D. BREITINGER u. K. BRODERSEN, *Angew. Chem.* **82**, 379 (1970) und dort zitierte Literatur, siehe auch K. BRODERSEN, *Chem. Ber.* **90**, 2703 (1957).
- [14] A. HANTZSCH u. A. HOLL, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **34**, 3430 (1901).
- [15] E. BEHREND u. A. HAAS, *Chemiker-Ztg.* **94**, 569 (1970).
- [16] E. BEHREND u. A. HAAS, *J. Fluorine Chem.* **4**, 99 (1974).
- [17] M. LANDSBERG, *Liebigs Ann. Chem.* **215**, 172 (1882).
- [18] M. J. SOLE u. A. D. YOFFE, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, **277**, 498 (1963).
- [19] J. LORBERTH u. F. WELLER, *J. Organomet. Chem.* **32**, 145 (1971).
- [20] J. S. THAYER u. R. WEST, *Advan. Organomet. Chem.* **5**, 169 (1967) und dort zitierte Literatur.
- [21] J. D. DUNITZ u. L. E. ORGEL, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* **2**, 1 (1960); vgl. auch L. E. ORGEL, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4186.
- [22] R. S. NYHOLM, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1961**, 273.

- [23] J. J. LAGOWSKI, *Quart. Rev. (London)* **13**, 233 (1959).
- [24] H. LEIMEISTER u. K. DEHNICKE, *J. Organomet. Chem.* **31**, C3 (1971).
- [25] A. H. NORBURY, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* **17**, 231 (1975).
- [26] F. A. MILLER u. C. H. WILKINS, *Anal. Chem.* **24**, 1253 (1952).
- [27] A. J. DOWNS, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5273.
- [28] M. D. RAUSCH u. J. R. VAN WAZER, *Inorg. Chem.* **3**, 761 (1964).
- [29] V. S. PETROSYAN, V. I. BAKHMUTOV u. O. A. REUTOV, *J. Organomet. Chem.* **72**, 87 (1974);  
vgl. auch V. S. PETROSYAN u. O. A. REUTOV, *J. Organomet. Chem.* **76**, 123 (1974).
- [30] E. FLUCK, *Die Kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der Anorganischen Chemie*,  
Springer Verlag, Berlin 1963 und dort zitierte Literatur.
- [31] J. V. HATTON, W. G. SCHNEIDER u. W. SIEBRAND, *J. Chem. Phys.* **39**, 1330 (1963).

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Dezember 1975.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. Dr. A. HAAS und Dr. K.-H. FLEGLER, Lehrst. f. Anorg. Chemie II d.  
Univ., D-4630 Bochum-Querenburg, Postfach 2148