

Received: November 17, 1983; accepted: December 5, 1983

BIS (PERFLUORORGANO) CADMIUM-VERBINDUNGEN: EIN EINFACHES DARSTEL-
LUNGSVERFAHREN [1]

HORST LANGE und DIETER NAUMANN*

Anorganische Chemie, Universität Dortmund, Postfach 500500,
D-4600 Dortmund 50 (BRD)

SUMMARY

Bis(perfluororgano)cadmium compounds $(R_f)_2Cd$ ($R_f = CF_3$, C_2F_5 , $n-C_3F_7$, $i-C_3F_7$, $n-C_4F_9$, C_6F_5) can be prepared conveniently and in quantitative yield from the reactions of perfluororganoiodides R_fI with dialkylcadmium R_2Cd ($R = CH_3$, C_2H_5) in the presence of a Lewis base D. The perfluororgano-alkyl group exchange reaction proceeds in two steps via the alkyl(perfluororgano)cadmium compounds. Due to their behaviour as strong Lewis acids, the $(R_f)_2Cd$ compounds are isolated as Lewis base adducts $(R_f)_2Cd \cdot D$ ($D =$ glyme, diglyme, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TMED), 2-pyridine, 2- CH_3CN). The syntheses and some properties (solvolysis with H_2O and CH_3OH) as well as the i.r., Raman and ^{19}F n.m.r. spectra of these partly new compounds are described.

ZUSAMMENFASSUNG

Bis(perfluororgano)cadmium-Verbindungen $(R_f)_2Cd$ ($R_f = CF_3$, C_2F_5 , $n-C_3F_7$, $i-C_3F_7$, $n-C_4F_9$, C_6F_5) können auf sehr einfache Weise und in quantitativer Ausbeute durch die Reaktionen von Perfluororganoiodiden R_fI mit Dialkylcadmium R_2Cd ($R = CH_3$, C_2H_5) in Gegenwart einer Lewis-Base D synthetisiert werden. Der Perfluororgano-Alkyl-Gruppenaustausch verläuft in zwei Schritten über die intermediär gebildeten Alkyl(perfluororgano)cadmium-Verbindungen $RCdR_f$. Die Titelverbindungen werden wegen ihrer starken Lewis-Acidität als Komplexe der Form $(R_f)_2Cd \cdot D$

isoliert (D = Glyme, Diglyme, N,N,N',N'-Tetramethylethylendi-amin (TMED), 2 Pyridin, 2 CH₃CN). Die Synthesen und einige Eigenschaften (Solvolysereaktionen mit H₂O und CH₃OH) sowie die IR-, Raman- und ¹⁹F-NMR-Spektren dieser zum Teil neuen Verbindungen werden beschrieben.

EINLEITUNG

Im Gegensatz zu den recht gut untersuchten Perfluoralkyl-quecksilber-Verbindungen ist über analoge Perfluororganocadmium-Verbindungen bisher nur wenig bekannt. Über erste, allerdings mißlungene Versuche zur Darstellung einer CF₃-Cd-Verbindung aus CF₃I und elementarem Cadmium berichteten Emeléus und Haszeldine schon 1949 [2]. Dyatkin et al. [3] untersuchten NMR-spektroskopisch die bei der Reaktion von (CF₃)₂Hg mit (CH₃)₂Cd in Gegenwart von Pyridin oder Diglyme auftretenden Gleichgewichte und konnten erstmals die Bildung von CH₃CdCF₃ und (CF₃)₂Cd nachweisen. Diese Reaktion nutzten Liu und Asprey [4], um auch die Gleichgewichte der Umsetzung von (CF₃)₂Cd mit (CH₃)₂Zn zu studieren.

Die erstmalige Isolierung von (CF₃)₂Cd als Lewis-Base-Addukte mit Glyme und mit Pyridin gelang 1981 Krause und Morrison [5] ebenfalls durch Umsetzung von (CF₃)₂Hg mit (CH₃)₂Cd. Sie berichteten auch über die präparative Bedeutung dieser Verbindungen zur Synthese sonst nur schwer zugänglicher Trifluormethyl-Element-Verbindungen; so reagieren SnBr₄, GeI₄ und PI₃ mit (CF₃)₂Cd·Glyme in guten Ausbeuten zu (CF₃)₄Sn, (CF₃)₄Ge und (CF₃)₃P. Weiterhin wurden Reaktionen mit Acylhalogeniden durchgeführt, bei denen Acylfluoride und Difluorcarben entstanden.

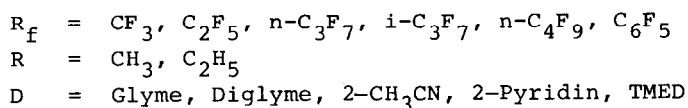
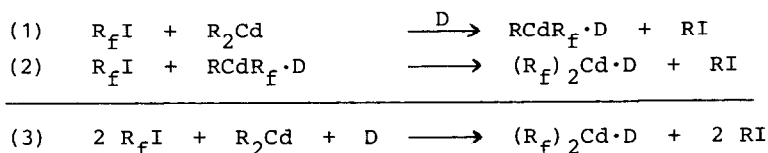
Außer der Trifluormethylcadmium-Verbindung ist bisher nur (C₆F₅)₂Cd als weitere Perfluororganocadmium-Verbindung beschrieben worden, über höhere homologe Perfluoralkyl-Verbindungen sind uns bisher keine Untersuchungen bekannt. Schmeißer und Weidenbruch [6] stellten (C₆F₅)₂Cd sowohl durch thermische Decarboxylierung von Cd(OCOC₆F₅)₂ als auch durch Reaktion von C₆F₅Li mit CdCl₂ als thermisch stabile Verbindung dar und beschrieben deren Umsetzung mit Säurechloriden.

Ziel unserer Untersuchungen war es, ein einfaches, allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von Perfluororganocadmium-Verbindungen zu finden, um neben den bisher bekannten CF_3 - und C_6F_5 -Derivaten auch die bisher unbekannt höheren homologen Perfluoralkylcadmium-Verbindungen synthetisieren zu können und deren chemisches Verhalten zu studieren. In dieser Arbeit beschreiben wir die Ergebnisse der Reaktionen von Dialkylcadmium mit Perfluororganiodiden in Gegenwart von Lewis-Basen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Darstellungen der Bis(perfluororgano)cadmium-Verbindungen

Perfluororganiod-Verbindungen reagieren mit Dimethylcadmium oder Diethylcadmium in Gegenwart einer Lewis-Base wie Glyme, Diglyme, Pyridin oder Acetonitril unter Austausch der Perfluororgano-Gruppe gegen eine Alkyl-Gruppe. Die Reaktion verläuft in zwei Schritten; zunächst entstehen die Alkyl(perfluororgano)cadmium-Verbindungen RCdR_f , anschließend erfolgt die Weiterreaktion mit R_fI zu den Bis(perfluororgano)cadmium-Verbindungen:



Durch entsprechende Variation der Stöchiometrie läßt sich die Reaktion auf der Stufe (1) anhalten oder über die Stufe (2) zur Bis(perfluororgano)cadmium-Verbindung weiterführen. Der Reaktionsverlauf läßt sich sehr gut durch die Kombination von ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie verfolgen. Im ^{19}F -NMR-Spektrum können die Signale der entstehenden Perfluororganocadmium-Verbindungen durch die charakteristischen $^{111/113}\text{Cd}$ -Satelliten schnell und eindeutig identifiziert werden.

Zweizählige Liganden wie Glyme, Diglyme oder N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMED) bilden mit Bis(perfluororgano)-cadmium-Verbindungen 1:1-Komplexe, einzählige Liganden wie CH₃CN oder Pyridin ergeben 1:2-Komplexe.

Der Einsatz eines Lösungsmittels ist insbesondere zur Synthese der (R_f)₂Cd-Komplexe mit Glyme, Diglyme oder Acetonitril nicht unbedingt erforderlich, da sich die Substanzen in Methyljodid oder Ethyljodid, die während der Reaktion gebildet werden, sowie in überschüssigem R_fI hinreichend gut lösen. Die Reaktionstemperatur hängt vom Siedepunkt der eingesetzten Perfluororganoiod-Verbindung ab; CF₃I (Kp. -22,5°C) wird bei -35°C, C₂F₅I (Kp. 12-13°C) sowie die noch höher siedenden n-C₃F₇I, i-C₃F₇I, n-C₄F₉I und C₆F₅I werden bei 0°C bis Raumtemperatur umgesetzt.

Die Bis(perfluororgano)cadmium-Komplexe lassen sich auf einfache Weise durch Abdestillieren der überschüssigen Perfluororganoiod-Verbindung und des im Laufe der Reaktion gebildeten Methyl- oder Ethyljodids im Vakuum in reiner Form isolieren. Eine weitere Reinigung durch Umkristallisation oder Waschen ist nicht erforderlich. Ein geringer Überschuß der Lewis-Base kann auf die gleiche Weise entfernt werden. Im Falle der (CF₃)₂Cd-Komplexe sollte die Temperatur während der Isolierung 0°C nicht überschreiten, um eine Zersetzung der Substanz zu vermeiden.

Die Ausbeuten an (R_f)₂Cd·D sind bei einem geringen Überschuß von R_fI (ca. 10-20 Mol-%) bezogen auf die Reaktion (3) quantitativ. Auf diese Weise ließen sich (CF₃)₂Cd·Diglyme, (C₂F₅)₂Cd·Diglyme, (n-C₃F₇)₂Cd·Diglyme, (i-C₃F₇)₂Cd·Diglyme, (n-C₄F₉)₂Cd·Diglyme und (C₆F₅)₂Cd·Diglyme isolieren. 1:1-Komplexe mit Glyme wurden von (CF₃)₂Cd, (C₂F₅)₂Cd und (i-C₃F₇)₂Cd erhalten; mit TMED konnte ein 1:1-Komplex mit (CF₃)₂Cd isoliert werden. In Gegenwart von CH₃CN wurden (CF₃)₂Cd·2CH₃CN, (C₂F₅)₂Cd·2CH₃CN sowie (i-C₃F₇)₂Cd·2CH₃CN isoliert.

Wird Pyridin als Lewis-Base eingesetzt, bilden sich (CF₃)₂Cd·2Pyridin, (C₂F₅)₂Cd·2Pyridin und (C₆F₅)₂Cd·2Pyridin. Die Umsetzung von i-C₃F₇I mit Dimethylcadmium in Gegenwart von Pyridin wird allerdings durch die Bildung von Nebenprodukten gestört (Reaktion von i-C₃F₇I mit Pyridin); ein kristallines

Produkt konnte hierbei nicht isoliert werden. $(i-C_3F_7)_2Cd \cdot 2Pyridin$ konnte jedoch 1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch eindeutig identifiziert werden.

Die Auswahl der zur Stabilisierung von $(R_f)_2Cd$ geeigneten Lewis-Basen ist mit den von uns untersuchten Beispielen sicherlich nicht erschöpft. Jedoch ist bei der Wahl der Lewis-Base darauf zu achten, daß keine unerwünschten Nebenreaktionen eintreten, wie es u.a. am Beispiel der Reaktion von C_2F_5I mit $(CH_3)_2Cd$ in Gegenwart von $(C_6H_5)_3P$ gezeigt werden kann. Bei dieser Reaktion entsteht zwar der $(C_2F_5)_2Cd$ -Komplex mit $(C_6H_5)_3P$ (vermutlich im stöchiometrischen Verhältnis 1:2), daneben reagieren aber sowohl das eingesetzte C_2F_5I als auch das gebildete CH_3I mit $(C_6H_5)_3P$: dabei werden a) über die Zwischenstufe $[(C_6H_5)_3PC_2F_5]I$ Iodbenzol und $(C_6H_5)_2PC_2F_5$ und b) $[(C_6H_5)_3PCH_3]I$ gebildet.

Die von uns dargestellten Bis(perfluororgano)cadmium-Komplexe wurden durch CH-Analyse und Cd-Bestimmung, 1H - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie sowie durch IR- und Raman-Spektroskopie identifiziert und charakterisiert. Die Reihe der $(R_f)_2Cd$ -Diglyme-Komplexe wurde mit Ausnahme von $(n-C_4F_9)_2Cd$ -Diglyme darüber hinaus auch durch ^{13}C - und ^{113}Cd -NMR-Spektroskopie charakterisiert [7]. Die Darstellungsbedingungen, Zersetzungstemperaturen und Analysenergebnisse sind in Tabelle 1, die 1H - und ^{19}F -NMR-Daten in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt.

Eigenschaften der Bis(perfluororgano)cadmium-Verbindungen

$(CF_3)_2Cd$ -Diglyme, $(C_2F_5)_2Cd$ -Diglyme, $(n-C_3F_7)_2Cd$ -Diglyme, $(i-C_3F_7)_2Cd$ -Diglyme und $(C_6F_5)_2Cd$ -Diglyme sind weiße, kristalline, bei Raumtemperatur stabile Substanzen. $(n-C_4F_9)_2Cd$ -Diglyme bildet eine bei Raumtemperatur zerfließliche Masse. Die Verbindungen sind unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff; ihre mäßige Hydrolyseempfindlichkeit nimmt von $(CF_3)_2Cd$ -Diglyme zu den höheren Bis(perfluororgano)cadmium-Verbindungen ab. Sie lösen sich in $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , CH_3I , besser in Acetonitril, Glyme, Diglyme oder Pyridin. Lösungen von $(C_2F_5)_2Cd$ -Diglyme und $(i-C_3F_7)_2Cd$ -Diglyme in Chloroform oder Acetonitril sind bei Raumtemperatur wochenlang stabil.

TABELLE 1

Darstellungsbedingungen, Zersetzungspunkte und Analysendaten von $(R_f)_2Cd \cdot D$

Verbindung	Reaktionszeit; Reaktions- temperatur	Zersetzung- temperatur [°C]	Elementaranalyse							
			% C	% H	% N	% Cd	gef. % C	% H	% N	% Cd
$(CF_3)_2Cd \cdot Glyme$	5 d; -35°C	87-88	21,16	2,96	-	33,00	20,91	2,42	-	33,38
$(CF_3)_2Cd \cdot Diglyme$	5 d; -35°C	117-118	24,97	3,64	-	29,24	23,63	3,88	-	29,75
$(CF_3)_2Cd \cdot TMED$	5 d; -35°C	122-123	26,20	4,40	7,67	30,60	25,85	4,44	7,25	30,90
$(CF_3)_2Cd \cdot 2 CH_3CN$	2 d; -35°C	85-86	21,67	1,81	8,42	33,80	21,45	1,65	8,29	34,00
$(CF_3)_2Cd \cdot 2 Pyridin$	2 d; -35°C	83-84	35,26	2,45	6,86	27,52	35,00	2,25	6,63	27,80
$(C_2F_5)_2Cd \cdot Diglyme$	5 d; 0°C	80-81	24,77	2,89	-	25,20	24,96	2,65	-	24,90
$(C_2F_5)_2Cd \cdot 2 CH_3CN$	3 d; 0°C	40-42	22,20	1,39	6,48	25,99	22,11	1,22	6,35	26,19
$(C_2F_5)_2Cd \cdot 2 Pyridin$	1 d; 0°C	50-51	33,04	1,97	5,51	22,10	32,84	1,84	5,59	21,79
$(n-C_3F_7)_2Cd \cdot Diglyme$	2 d; 0°C	83-85	24,64	2,39	-	19,23	24,68	2,18	-	19,83
$(i-C_3F_7)_2Cd \cdot Diglyme$	5 d; 0°C	106-107	24,64	2,39	-	19,23	24,73	1,93	-	18,93
$(i-C_3F_7)_2Cd \cdot 2 CH_3CN$	1 d; 0°C	84-85	18,03	1,13	5,26	21,11	18,35	1,28	5,35	21,30
$(n-C_4F_9)Cd \cdot Diglyme$	3 d; RT ¹	bei RT ¹ viskos				16,42				16,80
$(C_6F_5)_2Cd \cdot Diglyme$	1 d; RT ¹	119-120	37,22	2,41	-	19,37	37,06	2,03	-	19,47

¹ Raumtemperatur

TABELLE 2
¹H- und ¹⁹F-NMR-Daten der Perfluororganocadmium-Verbindungen in Diglyme-Lösungen

Verbindung	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CF}_3)$	chemische Verschiebung ^a $\delta(\alpha\text{-CF}_2)$	$\delta(\beta\text{-CF}_2)$	$\delta(\gamma\text{-CF}_2)$
CH ₃ CdCH ₃	-0,55	-	-	-	-
CH ₃ CdCF ₃	-0,69	-37,2	-	-	-
(CF ₃) ₂ Cd	-	-35,9	-	-	-
CH ₃ CdC ₂ F ₅	-0,62	-85,0	-119,6	-	-
(C ₂ F ₅) ₂ Cd	-	-86,4	-118,0	-	-
CH ₃ Cd(n-C ₃ F ₇)	-0,64	-81,3	-118,3	-122,0	-
(n-C ₃ F ₇) ₂ Cd	-	-81,0	-120,6	-126,7	-
CH ₃ Cd(i-C ₃ F ₇)	-0,62	-69,6	-218,1 ^b	-	-
(i-C ₃ F ₇) ₂ Cd	-	-70,2	-216,3 ^b	-	-
(n-C ₄ F ₉) ₂ Cd	-	-82,2	-118,8	-126,8	-121,4
(C ₆ F ₅) ₂ Cd	-	o-F -111,6	m-F -161,6	p-F -157,3	

^a in ppm; $\delta(^{19}\text{F})$ gegen CCl₃F intern; $\delta(^1\text{H})$ gegen TMS intern, T = 37°C.

^b $\delta(\text{CF})$

TABELLE 3

^{19}F -NMR-Daten von $(\text{R}_f)_2\text{Cd}\cdot\text{D}$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, i\text{-C}_3\text{F}_7$)
in CD_3CN -Lösung

Verbindung	chemische Verschiebung ^a		Kopplungskonstanten ^b	
	$\delta(\text{CF}_3)$	$\delta(\text{CF}_2)$	$^2\text{J}(\text{Cd},\text{F})$	$^3\text{J}(\text{Cd},\text{F})$
$(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{D}$				
D = Glyme	-37,6	-	448/469	-
Diglyme	-36,1	-	444/465	-
2 CH_3CN	-37,8	-	446/466	-
2 Pyridin	-33,1	-	357/373	-
TMED	-32,5	-	347/362	-
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot\text{D}$				
D = Glyme	-86,0	-116,3	234/246	22,6
Diglyme	-85,4	-118,9	224/235	25,4
2 CH_3CN	-84,3	-117,7	224/233	22,6
2 Pyridin	-85,0	-117,7	184/192	18,8
$(i\text{-C}_3\text{F}_7)_2\text{Cd}\cdot\text{D}$		<u>$\delta(\text{CF})$</u>		
D = Glyme	-70,0	-222,7	113 ^c	39,5
Diglyme	-70,5	-216,3	106/111	39,5
2 CH_3CN	-70,0	-233,0	109 ^c	38,5
2 Pyridin	-69,3	-223,4	d	34,8

^a in ppm gegen CCl_3F intern; ^b in Hz, $^2\text{J}(^{111}/^{113}\text{Cd}, ^{19}\text{F})$;
^c $\text{J}(^{111}/^{113}\text{Cd}/^{19}\text{F})$ nicht zu unterscheiden; ^d nicht bestimmbar, da Signal zu intensitätsschwach.

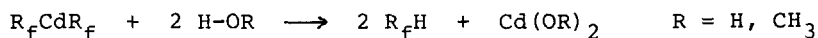
$(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{Glyme}$, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot\text{Glyme}$ und $(i\text{-C}_3\text{F}_7)_2\text{Cd}\cdot\text{Glyme}$ besitzen erwartungsgemäß ähnliche Eigenschaften. Ein wichtiger Unterschied besteht lediglich in der größeren Temperaturempfindlichkeit des $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{Glyme}$ gegenüber $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{Diglyme}$, so daß diese Substanz zweckmäßigerweise im Kühlschrank gelagert wird. Eine von Krause und Morrison [5] gelegentlich beobachtete spontane Entzündung des $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{Glyme}$ bei der kurzzeitigen Handhabung des Präparates an der Luft wurde nie festgestellt.

$(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ und $(i\text{-C}_3\text{F}_7)_2\text{Cd}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ bilden weiße Kristalle, die ebenfalls in den oben genannten Solventien gut löslich sind. Ihnen gemeinsam ist ein eigentümlich brenzlicher Geruch (ähnlich dem nach verbrannter Milch). Sie sind ebenfalls unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff, aber hydrolyseempfindlicher als die Glyme- oder Diglyme-Komplexe. $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ist von geringerer thermischer Stabilität als $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot \text{Diglyme}$.

$(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot 2\text{Pyridin}$, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot 2\text{Pyridin}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot 2\text{Pyridin}$ sind bräunliche Feststoffe, die in ihren sonstigen Eigenschaften den oben beschriebenen Komplexen gleichen.

Alle Bis(perfluororgano)cadmium-Komplexe können ohne weiteres kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden.

Da es sich bei den Komplexen von $(\text{R}_f)_2\text{Cd}$ um Perfluororgano-Verbindungen mit einem elektropositiven Element handelt, besitzen die R_f -Gruppen aufgrund ihrer hohen Gruppenelektro negativität einen ausgeprägten carbanionischen Charakter. Aus diesem Grund reagieren die Bis(perfluororgano)cadmium-Verbindungen mit Substanzen, die aziden Wasserstoff enthalten, unter Entwicklung von R_fH . So werden sie durch H_2O unter quantitativer Bildung von H-Polyfluororgano-Verbindungen vollständig hydrolysiert:



Sie reagieren mit Methanol in analoger Weise; über die Zwischenstufen R_fCdOCH_3 , die für $\text{R}_f = \text{CF}_3$, C_6F_5 exemplarisch isoliert wurden, bildet sich schließlich $\text{Cd(OCH}_3)_2$.

Schwingungsspektren von Bis(perfluororgano)cadmium-Komplexen

Da sich die $(\text{R}_f)_2\text{Cd}$ -Verbindungen ebenso wie $(\text{CF}_3)_2\text{Zn}$ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Zn}$ [8] als starke Lewis-Säuren verhalten, kann im IR-Teilspektrum des jeweiligen Liganden die Komplexbildung aufgrund charakteristischer Bandenverschiebungen zuverlässig nachgewiesen werden (vgl. [9]).

a Pyridin-Komplexe von $(CF_3)_2Cd$ und $(C_2F_5)_2Cd$

Im IR-Spektrum des Pyridinteils von Pyridin-Komplexen zeigen 6 Banden charakteristische Frequenzverschiebungen gegenüber dem freien Pyridin. Obwohl das Ausmaß der Verschiebungen von Komplex zu Komplex variiert, bleibt die Richtung gleich [9]. Diese charakteristischen Verschiebungen treten ebenfalls in den Pyridin-Komplexen von $(CF_3)_2Zn$ [8a,c], $(CF_3)_2Cd$ und $(C_2F_5)_2Cd$ auf. Zum Vergleich sind in Tabelle 4 diese Pyridinbanden zusammen mit einigen anderen Metallhalogenid-Pyridin-Komplexen aufgeführt.

b Acetonitril-Komplexe von $(CF_3)_2Cd$, $(C_2F_5)_2Cd$ und $(i-C_3F_7)_2Cd$

Der Vergleich zwischen den Schwingungsfrequenzen von freiem CH_3CN mit den CH_3CN -Komplexen von $(CF_3)_2Cd$, $(C_2F_5)_2Cd$ und $(i-C_3F_7)_2Cd$ sowie einigen anderen Lewis-Säuren beweist ebenfalls den starken Lewis-Säure-Charakter von $(R_f)_2Cd$. Die IR-Spektren zeigen die zu erwartenden Verschiebungen von $\nu(C\equiv N)$, $\nu(C-C)$ und $\delta(C-C-N)$ zu höheren Wellenzahlen, vgl. Tabelle 5.

c Diglyme-Komplexe von $(R_f)_2Cd$ ($R_f = CF_3, C_2F_5, n-C_3F_7, i-C_3F_7, n-C_4F_9, C_6F_5$)

Während im freien Diglyme bei 857 cm^{-1} eine Bande gefunden wird, die CH_2 -rock- und C-O-stretch-Schwingungsanteile enthält [10], wird im komplex gebundenen Diglyme eine Aufspaltung dieser Bande zu höheren und tieferen Wellenzahlen beobachtet, wobei die Bande bei tieferen Wellenzahlen häufig nochmal aufgespalten ist. Eine Schwingungsanalyse von Vergleichssubstanzen fehlt bisher. Es ist anzunehmen, daß diese Aufspaltung durch die Koordination des Polyethers an $(R_f)_2Cd$ verursacht wird. Die Schwingungsspektren der Diglyme-Komplexe zeigten folgende Aufspaltungen (cm^{-1} ; in Klammern Raman-Daten):
 $(CF_3)_2Zn$: 825 (830), 838 (840), 875 (878); $(CF_3)_2Cd$: 828, 835 (840), 868 (870); $(C_2F_5)_2Cd$: 827, 837 (840), 870 (870);
 $(n-C_3F_7)_2Cd$: 830, 840 (840), 870 (870); $(i-C_3F_7)_2Cd$: 827, 839 (843), 872 (875); $(n-C_4F_9)_2Cd$: 840, 870; $(C_6F_5)_2Cd$: 838 (845), 870 (875); $(C_6F_5)_2Zn$: 840 872.

TABELLE 4

Vergleich charakteristischer IR-Frequenzen in Pyridin-Komplexen^a

Verbindung	$\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CC,CN})$	$X(\text{sens})$	Ring	$X(\text{sens})$	$X(\text{sens})$
Pyridin (frei) ^b	1580	1439	1029	992	605	405
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{Py}^c$	1610	1452	1046	1017	637	417
$\text{ZnI}_2 \cdot 2 \text{Py}^c$	1602	1444	1042	1014	635	420
$\text{Cd}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{Py}^c$	1598	1442	1036	1008	625	416
$(\text{CF}_3)_2\text{Cd} \cdot 2 \text{Py}^d$	1602	1448	1045	1010	628	415
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cd} \cdot 2 \text{Py}^d$	1603	1448	1040	1008	625	415
$(\text{CF}_3)_2\text{Zn} \cdot 2 \text{Py}^d$	1606	1449	1042	1015	635	416

^a in cm^{-1} ; ^b Lit. [9,11] ^c Lit. [12]; ^d diese Arbeit, Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten; ^e Lit. [8a,c]

EXPERIMENTELLES

Die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät R 32 gemessen (TMS und CCl_3F als interne Standards; sofern nicht anders vermerkt, wurde CD_3CN als Solvens verwendet). Die IR-Spektren wurden mit dem Gitterspektrographen 580 B der Fa. Perkin-Elmer als Nujol-Verreibungen zwischen CsBr-Platten aufgenommen. Die Raman-Spektren wurden mit dem Gerät der Fa. Coderg, Modell PHO, und dem Exciter der Fa. Spectra Physics erhalten (Kr-Laser, Erregerlinie $15453,5 \text{ cm}^{-1}$ und $17599,4 \text{ cm}^{-1}$). Die Substanzen wurden als Feststoffe in abgeschmolzenen Glaskapillaren vermessen. Die CHN-Analysen wurden mit der automatischen Bestimmungsapparatur Typ C,H,N Mikro nach Monar der Fa. Heraeus durchgeführt. Cadmium wurde nach der sauren Hydrolyse der Proben komplexometrisch bestimmt.

TABELLE 5
Vergleich charakteristischer IR-Frequenzen von CH_3CN -Komplexen^a

Verbindung	$\nu_3 + \nu_4$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{C}-\text{C})$	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{N})$
CH_3CN (frei) ^b	2289	2251	1443	1376	918	375
ZnCl_2^{c} } $\text{Zn}(\text{ONO}_2)_2^{\text{c}}$ }	2310	2291	1422	1376	943	398
CdI_2^{c} } $\text{Cd}(\text{ONO}_2)_2^{\text{c}}$ }	2304	2275	1470	1377	932	386
$\text{Hg}(\text{ONO}_2)_2^{\text{c}}$	2294	2275	1443	1372	918	376
$(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}^{\text{d}}$	2310	2280	Nujol	Nujol	955	392
$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}^{\text{d}}$	2295	2260	Nujol	Nujol	952	385
$(\text{i-C}_3\text{F}_7)_2\text{Cd}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}^{\text{d}}$	2293	2260	Nujol	Nujol	935	380

^a in cm^{-1} ; ^b Lit. [9]; ^c Lit. [9], in CH_3CN -Lösung; ^d diese Arbeit, Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten.

Allgemeines Darstellungsverfahren für Bis(perfluororgano)cadmium-Komplexe

Unter Schutzgas und striktem Feuchtigkeitsausschluß werden zu einem Gemisch aus 50 mmol Perfluororganoiodid R_fI ($R_f = CF_3, C_2F_5, n-C_3F_7, i-C_3F_7, n-C_4F_9, C_6F_5$) und 20 mmol des zweizähligen Liganden (= Glyme, Diglyme, TMED) bzw. 40 mmol des einzähligen Liganden (= CH_3CN , Pyridin) unter kräftigem Rühren 20 mmol Dialkylcadmium R_2Cd ($R = CH_3, C_2H_5$) zugetropft (Reaktionszeiten und -temperaturen sind in Tab. 1 aufgeführt; abweichende Bedingungen bzw. Reaktionsabläufe s.u.). Die anfangs klare, farblose Lösung trübt sich langsam unter Bildung eines farblosen Festkörpers.

Der Reaktionsverlauf wird 1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch überwacht, wobei die Bildung von Methyljodid bzw. Ethyljodid und der intermediär auftretenden Alkyl(perfluororgano)cadmium-Verbindung zu beobachten ist. Nach Beendigung der Reaktion werden überschüssiges Perfluororganoiodid und entstandenes Alkyljodid im Vakuum bei Raumtemperatur abdestilliert. Der Bis(perfluororgano)cadmium-Komplex wird in feinkristalliner Form in quantitativer Ausbeute isoliert. Eine weitere Reinigung ist weder für spektroskopische Untersuchungen noch für Folgereaktionen erforderlich.

Die Ansätze lassen sich in allen Fällen ohne Schwierigkeiten vervielfachen. Die Zersetzungspunkte und Analysendaten sind in Tab. 1, die NMR-Daten in den Tab. 2 und 3 zusammengefaßt.

Wird bei der Synthese von $(CF_3)_2Cd \cdot 2Py$ und $(C_2F_5)_2Cd \cdot 2Py$ ohne Lösungsmittel gearbeitet, erstarrt das Reaktionsgemisch zunächst nach wenigen Minuten zu einer festen Masse. Nach den angegebenen Reaktionszeiten und der oben beschriebenen Aufarbeitung werden die Komplexe jedoch ebenfalls quantitativ erhalten.

Bei der Darstellung von $(i-C_3F_7)_2Cd \cdot 2Py$ tritt eine Nebenreaktion mit Pyridin ein; es wurde kein kristallines Produkt erhalten.

Zur Darstellung von $(C_2F_5)_2Cd \cdot 2P(C_6H_5)_3$ wurden 10,4 g (42,4 mmol) C_2F_5I und 7,28 g (27,8 mmol) $(C_6H_5)_3P$ in 10 ml abs. Benzol gelöst. Bei $-10^\circ C$ wurden unter intensivem Rühren 1,98 g (13,9 mmol) $(CH_3)_2Cd$ zugetropft. Nach ca. 10 Min. fiel aus der anfangs klaren Lösung ein weißer Niederschlag aus, der sich nach weiteren 10 - 15 Min. wieder auflöste. Während der weiteren Reaktion (12 h, $0^\circ C$) wurde die Lösung gelblich. In den 1H - und ^{19}F -NMR-Spektren ließ sich die Bildung von C_2H_5I , $(C_2F_5)_2Cd \cdot 2P(C_6H_5)_3$ [$\delta(CF_3)$ -83,1 ppm, $\delta(CF_2)$ -117,6 ppm, $^2J(Cd, F)$ 194 Hz, $^3J(Cd, F)$ 75 Hz], $(C_6H_5)_2PC_2F_5$ und $[(C_6H_5)_3PCH_3]I$ nachweisen.

Solvolysereaktionen von Bis(perfluororgano)cadmium-Komplexen mit H_2O und CH_3OH

Zu 10 mmol $(R_f)_2Cd \cdot Diglyme$ ($R_f = CF_3, C_2F_5, n-C_3F_7, i-C_3F_7, C_6F_5$) werden 3 ml H_2O bzw. 5 ml abs. CH_3OH gegeben; anschließend wird 20 Min. bei Raumtemperatur gerührt (im Falle der C_6F_5 -Verbindung wird leicht erwärmt, um die Reaktion zu beschleunigen). Nach kurzer Zeit bildet sich ein weißer Niederschlag von $Cd(OR)_2$ ($R = H, CH_3$). R_fH entsteht in quantitativer Ausbeute und kann entweder in einer mit dem Reaktionsgefäß verbundenen Vorlage direkt oder aber im Vakuum auskondensiert werden; R_fH wurde durch IR-, 1H - und ^{19}F -NMR-Spektren identifiziert.

Am Beispiel der Reaktion von $(CF_3)_2Cd \cdot Diglyme$ mit CH_3OH wurde bewiesen, daß die Solvolysereaktion in zwei Stufen verläuft; die Zwischenstufe $CF_3CdOCH_3 \cdot Diglyme$ wurde isoliert. Hierzu werden äquimolare Mengen $(CF_3)_2Cd \cdot Diglyme$ und CH_3OH in Glyme umgesetzt. Nach Abdestillieren des Solvens und des leicht flüchtigen CF_3H wird $CF_3CdOCH_3 \cdot Diglyme$ als hydrolyseempfindlicher Festkörper isoliert. $CF_3CdOCH_3 \cdot Diglyme$: Cd-Best. gef. 37,71 % (ber. 37,31 %); ^{19}F -NMR in CD_3CN : $\delta(CF_3)$ -36,8 ppm; $^2J(^{111}/^{113}Cd, ^{19}F) = 436/453$ Hz.

Schwingungsspektren und teilweise vorläufige Zuordnung

(D = Lewis-Base)

(CF₃)₂Cd·Diglyme IR: 828 w, 835 m und 868 m (ν_{CH_2} , ν_{CO} in D), 975 s (ν_{asCF_3}), 1015 w, 1072 s, 1120 vs, (ν_{CO} , D), 1138 vs (ν_{sCF_3}), 1205 m, 1250 m, 1288 w, 1460 m und 1480 m (δ_{CH_3} , CH_2 ; D); ν_{CH} von D bei 2860 m, 2960 s, 3000 w. Raman: 178 m, 200 vs (CF_3), 225 m, 260 w, 345 m, 493 m, (δ_{asCF_3}), 570 w, 684 s (δ_{sCF_3}), 840 w und 870 m (ν_{CH_2} , ν_{CO} in D), 973 m (ν_{asCF_3}), 1035 w, 1073 w, 1133 s (ν_{sCF_3}), 1250 w, 1280 w, 1295 w, 1385 vw, 1455 m und 1480 m (δ_{CH_3} , CH_2 ; D), ν_{CH} von D bei 2850 m, 2833 m, 2965 s, 3010 w.

(CF₃)₂Cd·TMED IR: 483 vw, 478 vw, 500 vw (δ_{asCF_3}), 582 vw, 770 w, 795 m, 945 sh, 960 vs (ν_{asCF_3}), 1011 w, 1030 m, 1050 vw, 1068 m, 1080 vw, 1110 vs (ν_{CN}) und 1128 s (ν_{sCF_3}), 1140 vw, 1170 w, 1250 w, 1292 m. Raman: 195 vs, (CF_3), 245 w, 265 w, 376 w, 473 s, 500 m (δ_{asCF_3}), 682 vs (δ_{sCF_3}), 770 m und 795 s (CH_2 , ν_{CN} in D?), 935 m, 960 m (ν_{asCF_3}), 1020 m, 1105 m (ν_{CN}), 1125 s (ν_{sCF_3}), 1443 m und 1470 m (δ_{CH_3} , CH_2 ; D).

(CF₃)₂Cd·2 CH₃CN IR: 392 w (D), 505 w (δ_{asCF_3}), 955 s (D), 980 s (ν_{asCF_3}), 1095 m, 1125 vs und 1140 s (ν_{sCF_3}), 1262 vw, 2280 s (D; ν_{CN}), 2310 (D). Raman: 195 vs (CF_3), 390 m (D), 500 (ν_{asCF_3}), 685 vs (δ_{sCF_3}), 930 m (D), 980 w (ν_{asCF_3}), 1135 s (ν_{sCF_3}), 1355 m (D), 2280 s (D; ν_{CN}), 2310 m (D), 2960 vs (D); 3025 w (D).

(CF₃)₂Cd·2Py IR: 415 m (D), 468 w, 500 w (δ_{asCF_3}), 628 s (D), 705 s (D), 755 s (D), 945 s (D), 960 s (ν_{asCF_3}), 1010 s (D), 1045 m (D), 1070 vs (D), 1112 vs und 1127 s (ν_{sCF_3}), 1157 m, 1220 m (D), 1260 w (D), 1305 w, 1448 s (D), 1490 w (D), 1575 m (D), 1602 m (D). Raman: Ein Raman-Spektrum konnte nicht erhalten werden, da sich die Substanz im Laserstrahl zersetzt.

(C₂F₅)₂Cd·Diglyme IR: 340 w, 367 vw, 386 vw, 457 vw, 493 vw (δ_{asCF_3}), 530 w, 547 w, 580 sh, 590 m, 828 m und 837 m sowie 870 s (ν_{CH_2} , ν_{CO} in D), 910 s ($\nu_{\text{C-C}}$ in C₂F₅), 947 w, 990 s (ν_{CF_2}), 1012 m, 1070 vs (ν_{CF_2}), 1107 s (ν_{CO} in D), 1180 vs (ν_{CF_3}), 1207 sh, 1247 m, 1275 w, 1365 vs (ν_{CF_3}), 1355 m. Raman: 180 vs (CF_3), 285 m (δ_{CF_2}), 340 m (δ_{CF_2}), 370 m, 430 w, 533 m, 570 w, 595 m (δ_{CF_3}), 728 vs (δ_{sCF_3}), 840 w und 870 m (ν_{CH_2} und ν_{CO} in D), 913 w ($\nu_{\text{C-C}}$ in C₂F₅), 995 w, 1033 w,

1075 s (νCF_2), 1108 w (νCO in D), 1130 m, 1185 m, (νCF_3), 1250 w, 1278 w, 1290 sh, 1315 vw (νCF_3), 1385 vvw, 1455 m und 1480 m (δCH_3 , CH_2 ; D); νCH_3 , CH_2 in D bei 2853 m, 2885 m, 2903 m, 2950 m, 2970 m, 3018 mw.

$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ IR: 340 vw (δCF_2), 365 vw, 380 vw (D), 525 w, 580 w (δCF_3), 865 w, 895 m ($\nu\text{C-C}$ in C_2F_5), 950 m (D), 965 m (νCF_2), 1048 m (νCF_2), 1145 s (νCF_3), 1200 und 1210 s (νCF_3), 1310 s (νCF_3), 1360 (D), 2260 m (νCN ; D), 2295 w (D).

Raman: Da die Substanz das Laserlicht sehr schlecht streut, konnte kein Raman-Spektrum aufgenommen werden.

$(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot 2\text{Pyridin}$ IR: 368 w, 415 m (D), 430 w, 445 w, 528 w, 585 m (δCF_3), 625 m (D), 678 m, 702 s (D), 722 w (δCF_3), 758 s (D), 900 s ($\nu\text{C-C}$ aus C_2F_5), 973 s, br (Überlagerung aus D und νCF_2 ?), 1008 s (D), 1040 s, 1050 s (νCF_2), 1170 s, br (νCF_3 wird von Ligandenschwingungen überlagert), 1223 m (D), 1263 m (D), 1300 s (νCF_3), 1448 s (D), 1482 m (D), 1575 w (D), 1603 s (D), 1638 m (D). Raman: Die Aufnahme eines Raman-Spektrums gelang nicht, da sich die Substanz im Laserstrahl zersetzt.

$(n\text{-C}_3\text{F}_7)_2\text{Cd}\cdot\text{Diglyme}$ IR: 340 w, 390 vw, 468 w, 506 w, 528 w, 550 vw, 570 vw, 640 w, 658 m, 720 s, 745 s, 805 m, 840 m und 868 m (νCH_2 , νCO in D), 948 sh, 975 s sowie 1015, 1030 1070, 1085, 1110, 1150, 1190, 1220, 1245, 1305, 1350. (Im Bereich $975 - 1350\text{ cm}^{-1}$ überlagern zahlreiche starke Banden; die schlechte Auflösung erschwert eine vorläufige Zuordnung.)

Raman: 198 s, 270 w, 290 s, 328 s, 340 s, 380 m, 395 w, 528 w, 568 m, 603 m, 645 m, 660 m, 728 s, 748 s ($\delta_{\text{S}}\text{CF}_3$), 805 m, 840 w und 870 s (νCH_2 , νCO in D), 995 w, br, 1033 m, 1070 s, 1090 m, 1345 m, 1455 m, 1480 m.

$(i\text{-C}_3\text{F}_7)_2\text{Cd}\cdot\text{Diglyme}$ IR: 340 w, 547 w (δCF_3), 610 w, 696 m, 722 w und 739 m ($\delta\text{CF}_3\text{-C}$?), 828 w, 840 w und 875 m (νCH_2 , νCO aus D), 882 m (δCF), 938 s (δCF), 995 w, 1015 m, 1035 m, 1070 s, 1105 s (νCO ; D), 1118 s (νCF), 1162 s, (νCF_3), 1210 s, 1265 s (νCF), 1280 m (νCF), 1308 s, 1358 m. Raman: 175 m (CF_3), 225 vw, 265 m 315 w, 340 m, 350 sh, 468 w, 543 m und 568 w (δCF_3), 615 w, 740 vw (δCF_3), 843 vw und 875 m (νCH_2 , νCO in D), 943 vw (δCF), 1038 m, 1075 w, 1115 w (νCF), 1130 w, 1175 m (νCF), 1255 w (νCF), 1280 w (νCF), 1305 vw, 1455 w und 1483 m (δCH_2 aus D); νCH aus D bei 2855 m, 2885 m, 2905 m, 2940 s, 2965 s, 3035 w.

(i-C₃F₇)₂Cd·2 CH₃CN IR: 380 w (D), 540 w (δ CF₃), 610 vw, 653 w, 695 m, 722 w und 738 m (δ CF₃-C ?), 865 w, 935 s (D), 1030 s, 1095 m, 1155 vs (ν CF₃), 1200 s, 1268 s (ν CF₃), 1305 s, 1328 w, 2260 ms (ν CN; D), 2293 m (D). Raman: Da die Substanz das Laserlicht sehr schlecht streut, wurde kein Raman-Spektrum erhalten.

(n-C₄F₉)₂Cd·Diglyme IR: 340 w, 385 vw, 430 w, 455 w, 485 w, 503 vw, 540 m, 548 (sh), 620 m, 675 s, 708 s, 740 w (δ _SCF₃), 770 w, 780 w, 840 s und (860 sh), 870 s (ρ CH₂, ν CO in D), 940 s, 985 sh, 990 s; im Bereich der C-F- und C-O-Valenzschwingungen zwischen 1000 und 1300 cm⁻¹ wird starke Absorption beobachtet, wobei die Banden nur schlecht aufgelöst sind: 1070, 1120, 1142, 1170, 1190, 1208, 1230, 1278, 1290.

(C₆F₅)₂Cd·Diglyme IR: 348 w, 485 w und 595 w (C₆F₅-Ring), 720 m, (δ CF), 770 m, 805 m (ν C₆F₅-Cd ?), 840 m und 870 ms (ρ CH₂, ν CO in D), 952 s, 978 m, 1010 m, 1055 s, 1070 s (ν C-F; C₆F₅), 1090 s (ν C-F; C₆F₅), 1110 s (ν CO in D), 1180 w, 1205 m, 1248 sh, 1258 m, 1275 w, 1305 vw, 1340 m, 1355 m, 1498 s (C₆F₅-Ring), 1530 m (C₆F₅-Ring), 1585 w, 1610 w, 1635 m (C₆F₅-Ring). Raman: 208 w, 223 w, 283 m, 350 s (C₆F₅-Ring), 410 ms (C₆F₅-Ring), 450 ms (C₆F₅-Ring), 485 vvs (C₆F₅-Ring), 585 s (C₆F₅-Ring), 745 vw, 768 vw, 818 vw, 845 w und 875 m (ρ CH₂, ν CO in D), 955 w, 1040 w, 1055 mw, 1075 w, 1110 w (ν CO in D), 1135 w, 1220 mw, 1280 mw.

DANKSAGUNG

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 Teil der Dissertation von H. Lange, Universität Dortmund, 1983.
- 2 H.J. Emeléus und R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. (1949) 2948.

- 3 B.L. Dyatkin, B.I. Martynov, I.L. Knunyants, S.R. Sterlin, L.A. Fedorov und Z.A. Stumbrevichute, *Tetrahedron Lett.* 18, 1345 (1971).
- 4 E.K.S. Liu und L.B. Asphey, *J. Organomet. Chem.* 169, 249 (1979).
- 5 L.J. Krause und J.A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 2995 (1981).
- 6 M. Schmeißer und M. Weidenbruch, *Chem. Ber.* 100, 2306 (1967).
- 7 D. Naumann, W. Gombler und H. Lange, in Vorbereitung.
- 8 a) E.K.S. Liu, *Inorg. Chem.* 19, 266 (1980).
b) P. Sartori und M. Weidenbruch, *Chem. Ber.* 100, 3016 (1967).
c) D. Naumann und H. Lange, *J. Fluorine Chem.*, in Vorbereitung.
- 9 J. Yarwood, *Spectroscopy and Structure of Molecular Compounds*, Plenum Press, London, New York, 1973, p. 141, 149 und dort zitierte Originalliteratur.
- 10 H. Matsuura und T. Miyazawa, *Spectrochim. Acta* 29A, 771 (1973).
- 11 J.H.S. Green, W. Kynaston und H.M. Paisbey, *Spectrochim. Acta* 19, 549 (1963).
- 12 N.S. Gill, R.H. Nuttall, D.E. Scaife und D.W.A. Sharp, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 18, 79 (1961).