

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 CH<sub>3</sub>CN). Die Synthesen und einige Eigenschaften (Solvolysereaktionen mit H<sub>2</sub>O und CH<sub>3</sub>OH) sowie die IR-, Raman- und <sup>19</sup>F-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 CF<sub>3</sub>-Cd-Verbindung aus CF<sub>3</sub>I und elementarem Cadmium berichteten Emeléus und Haszeldine schon 1949 [2]. Dyatkin et al. [3] untersuchten NMR-spektroskopisch die bei der Reaktion von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd in Gegenwart von Pyridin oder Diglyme auftretenden Gleichgewichte und konnten erstmals die Bildung von CH<sub>3</sub>CdCF<sub>3</sub> und (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd nachweisen. Diese Reaktion nutzten Liu und Asprey [4], um auch die Gleichgewichte der Umsetzung von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Zn zu studieren.

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

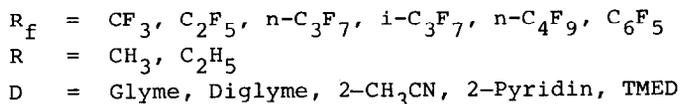
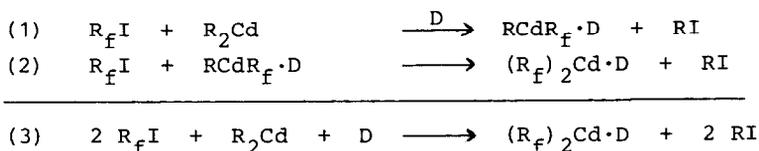
Außer der Trifluormethylcadmium-Verbindung ist bisher nur (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cd als weitere Perfluororganocadmium-Verbindung beschrieben worden, über höhere homologe Perfluoralkyl-Verbindungen sind uns bisher keine Untersuchungen bekannt. Schmeißer und Weidenbruch [6] stellten (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cd sowohl durch thermische Decarboxylierung von Cd(OCOC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> als auch durch Reaktion von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Li mit CdCl<sub>2</sub> 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  $\text{CF}_3$ - und  $\text{C}_6\text{F}_5$ -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  $\text{RCdR}_f$ , anschließend erfolgt die Weiterreaktion mit  $\text{R}_f\text{I}$  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  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie verfolgen. Im  $^{19}\text{F}$ -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'-Tetramethylethylendiamin (TMED) bilden mit Bis(perfluororgano)-cadmium-Verbindungen 1:1-Komplexe, einzählige Liganden wie  $\text{CH}_3\text{CN}$  oder Pyridin ergeben 1:2-Komplexe.

Der Einsatz eines Lösungsmittels ist insbesondere zur Synthese der  $(\text{R}_f)_2\text{Cd}$ -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  $\text{R}_f\text{I}$  hinreichend gut lösen. Die Reaktionstemperatur hängt vom Siedepunkt der eingesetzten Perfluororganoiod-Verbindung ab;  $\text{CF}_3\text{I}$  (Kp.  $-22,5^\circ\text{C}$ ) wird bei  $-35^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$  (Kp.  $12-13^\circ\text{C}$ ) sowie die noch höher siedenden  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ ,  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ ,  $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$  und  $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$  werden bei  $0^\circ\text{C}$  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  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ -Komplexe sollte die Temperatur während der Isolierung  $0^\circ\text{C}$  nicht überschreiten, um eine Zersetzung der Substanz zu vermeiden.

Die Ausbeuten an  $(\text{R}_f)_2\text{Cd}\cdot\text{D}$  sind bei einem geringen Überschuss von  $\text{R}_f\text{I}$  (ca. 10-20 Mol-%) bezogen auf die Reaktion (3) quantitativ. Auf diese Weise ließen sich  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{Diglyme}$ ,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot\text{Diglyme}$ ,  $(n\text{-C}_3\text{F}_7)_2\text{Cd}\cdot\text{Diglyme}$ ,  $(i\text{-C}_3\text{F}_7)_2\text{Cd}\cdot\text{Diglyme}$ ,  $(n\text{-C}_4\text{F}_9)_2\text{Cd}\cdot\text{Diglyme}$  und  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot\text{Diglyme}$  isolieren. 1:1-Komplexe mit Glyme wurden von  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ ,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cd}$  und  $(i\text{-C}_3\text{F}_7)_2\text{Cd}$  erhalten; mit TMED konnte ein 1:1-Komplex mit  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$  isoliert werden. In Gegenwart von  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurden  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  sowie  $(i\text{-C}_3\text{F}_7)_2\text{Cd}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  isoliert.

Wird Pyridin als Lewis-Base eingesetzt, bilden sich  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot 2\text{Pyridin}$ ,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot 2\text{Pyridin}$  und  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot 2\text{Pyridin}$ . Die Umsetzung von  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  mit Dimethylcadmium in Gegenwart von Pyridin wird allerdings durch die Bildung von Nebenprodukten gestört (Reaktion von  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  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 <sup>1</sup>	bei RT <sup>1</sup> viskos					16,42			16,80
$(C_6F_5)_2Cd \cdot Diglyme$	1 d; RT <sup>1</sup>	119-120	37,22	2,41	-	19,37	37,06	2,03	-	19,47

<sup>1</sup> Raumtemperatur

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

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

<sup>a</sup> in ppm;  $\delta$  (<sup>19</sup>F) gegen CCl<sub>3</sub>F intern;  $\delta$  (<sup>1</sup>H) gegen TMS intern, T = 37°C.  
<sup>b</sup>  $\delta$  (CF)

TABELLE 3

$^{19}\text{F}$ -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  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösung

Verbindung	chemische Verschiebung <sup>a</sup>		Kopplungskonstanten <sup>b</sup>	
	$\delta(\text{CF}_3)$	$\delta(\text{CF}_2)$	$^2\text{J}(\text{Cd},\text{F})$	$^3\text{J}(\text{Cd},\text{F})$
$(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{D}$				
D = Glyme	-37,6	-	448/469	-
Diglyme	-36,1	-	444/465	-
2 $\text{CH}_3\text{CN}$	-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 $\text{CH}_3\text{CN}$	-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><math>\delta(\text{CF})</math></u>		
D = Glyme	-70,0	-222,7	113 <sup>c</sup>	39,5
Diglyme	-70,5	-216,3	106/111	39,5
2 $\text{CH}_3\text{CN}$	-70,0	-233,0	109 <sup>c</sup>	38,5
2 Pyridin	-69,3	-223,4	d	34,8

<sup>a</sup> in ppm gegen  $\text{CCl}_3\text{F}$  intern; <sup>b</sup> in Hz,  $^2\text{J}(^{111}/^{113}\text{Cd}, ^{19}\text{F})$ ;  
<sup>c</sup>  $\text{J}(^{111}/^{113}\text{Cd}/^{19}\text{F})$  nicht zu unterscheiden; <sup>d</sup> nicht bestimmbar, da Signal zu intensitätsschwach.

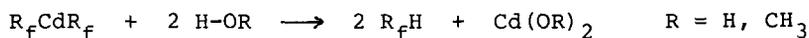
$(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{Glyme}$ ,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot\text{Glyme}$  und  $(i\text{-C}_3\text{F}_7)_2\text{Cd}\cdot\text{Glyme}$  besitzen erwartungsgemäß ähnliche Eigenschaften. Ein wichtiger Unterschied besteht lediglich in der größeren Temperaturempfindlichkeit des  $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{Glyme}$  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  $\text{R}_f$ -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  $\text{R}_f\text{H}$ . So werden sie durch  $\text{H}_2\text{O}$  unter quantitativer Bildung von H-Polyfluororgano-Verbindungen vollständig hydrolysiert:



Sie reagieren mit Methanol in analoger Weise; über die Zwischenstufen  $\text{R}_f\text{CdOCH}_3$ , die für  $\text{R}_f = \text{CF}_3$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$  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  $857\text{ cm}^{-1}$  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 ( $\text{cm}^{-1}$ ; 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<sup>a</sup>

Verbindung	$\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CC,CN})$	$X(\text{sens})$	Ring	$X(\text{sens})$	$X(\text{sens})$
Pyridin (frei) <sup>b</sup>	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

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

#### EXPERIMENTELLES

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät R 32 gemessen (TMS und  $\text{CCl}_3\text{F}$  als interne Standards; sofern nicht anders vermerkt, wurde  $\text{CD}_3\text{CN}$  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  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Komplexen<sup>a</sup>

Verbindung	$\nu_3 + \nu_4$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{C}-\text{C})$	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{N})$
$\text{CH}_3\text{CN}$ (frei) <sup>b</sup>	2289	2251	1443	1376	918	375
$\text{ZnCl}_2^{\text{c}}$ } $\text{Zn}(\text{ONO}_2)_2^{\text{c}}$ }	2310	2291	1422	1376	943	398
$\text{CdI}_2^{\text{c}}$ } $\text{Cd}(\text{ONO}_2)_2^{\text{c}}$ }	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

<sup>a</sup> in  $\text{cm}^{-1}$ ; <sup>b</sup> Lit. [9]; <sup>c</sup> Lit. [9], in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung; <sup>d</sup> 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)

(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd·Diglyme IR: 828 w, 835 m und 868 m ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ,  $\nu_{\text{CO}}$  in D), 975 s ( $\nu_{\text{asCF}_3}$ ), 1015 w, 1072 s, 1120 vs, ( $\nu_{\text{CO}}$ , D), 1138 vs ( $\nu_{\text{sCF}_3}$ ), 1205 m, 1250 m, 1288 w, 1460 m und 1480 m ( $\delta_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_2$ ; D);  $\nu_{\text{CH}}$  von D bei 2860 m, 2960 s, 3000 w. Raman: 178 m, 200 vs ( $\text{CF}_3$ ), 225 m, 260 w, 345 m, 493 m, ( $\delta_{\text{asCF}_3}$ ), 570 w, 684 s ( $\delta_{\text{sCF}_3}$ ), 840 w und 870 m ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ,  $\nu_{\text{CO}}$  in D), 973 m ( $\nu_{\text{asCF}_3}$ ), 1035 w, 1073 w, 1133 s ( $\nu_{\text{sCF}_3}$ ), 1250 w, 1280 w, 1295 w, 1385 vw, 1455 m und 1480 m ( $\delta_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_2$ ; D),  $\nu_{\text{CH}}$  von D bei 2850 m, 2833 m, 2965 s, 3010 w.

(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd·TMED IR: 483 vw, 478 vw, 500 vw ( $\delta_{\text{asCF}_3}$ ), 582 vw, 770 w, 795 m, 945 sh, 960 vs ( $\nu_{\text{asCF}_3}$ ), 1011 w, 1030 m, 1050 vw, 1068 m, 1080 vw, 1110 vs ( $\nu_{\text{CN}}$ ) und 1128 s ( $\nu_{\text{sCF}_3}$ ), 1140 vw, 1170 w, 1250 w, 1292 m. Raman: 195 vs, ( $\text{CF}_3$ ), 245 w, 265 w, 376 w, 473 s, 500 m ( $\delta_{\text{asCF}_3}$ ), 682 vs ( $\delta_{\text{sCF}_3}$ ), 770 m und 795 s ( $\text{CH}_2$ ,  $\nu_{\text{CN}}$  in D?), 935 m, 960 m ( $\nu_{\text{asCF}_3}$ ), 1020 m, 1105 m ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1125 s ( $\nu_{\text{sCF}_3}$ ), 1443 m und 1470 m ( $\delta_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_2$ ; D).

(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd·2 CH<sub>3</sub>CN IR: 392 w (D), 505 w ( $\delta_{\text{asCF}_3}$ ), 955 s (D), 980 s ( $\nu_{\text{asCF}_3}$ ), 1095 m, 1125 vs und 1140 s ( $\nu_{\text{sCF}_3}$ ), 1262 vw, 2280 s (D;  $\nu_{\text{CN}}$ ), 2310 (D). Raman: 195 vs ( $\text{CF}_3$ ), 390 m (D), 500 ( $\nu_{\text{asCF}_3}$ ), 685 vs ( $\delta_{\text{sCF}_3}$ ), 930 m (D), 980 w ( $\nu_{\text{asCF}_3}$ ), 1135 s ( $\nu_{\text{sCF}_3}$ ), 1355 m (D), 2280 s (D;  $\nu_{\text{CN}}$ ), 2310 m (D), 2960 vs (D); 3025 w (D).

(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cd·2Py IR: 415 m (D), 468 w, 500 w ( $\delta_{\text{asCF}_3}$ ), 628 s (D), 705 s (D), 755 s (D), 945 s (D), 960 s ( $\nu_{\text{asCF}_3}$ ), 1010 s (D), 1045 m (D), 1070 vs (D), 1112 vs und 1127 s ( $\nu_{\text{sCF}_3}$ ), 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.

(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cd·Diglyme IR: 340 w, 367 vw, 386 vw, 457 vw, 493 vw ( $\delta_{\text{asCF}_3}$ ), 530 w, 547 w, 580 sh, 590 m, 828 m und 837 m sowie 870 s ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ,  $\nu_{\text{CO}}$  in D), 910 s ( $\nu_{\text{C-C}}$  in C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>), 947 w, 990 s ( $\nu_{\text{CF}_2}$ ), 1012 m, 1070 vs ( $\nu_{\text{CF}_2}$ ), 1107 s ( $\nu_{\text{CO}}$  in D), 1180 vs ( $\nu_{\text{CF}_3}$ ), 1207 sh, 1247 m, 1275 w, 1365 vs ( $\nu_{\text{CF}_3}$ ), 1355 m. Raman: 180 vs ( $\text{CF}_3$ ), 285 m ( $\delta_{\text{CF}_2}$ ), 340 m ( $\delta_{\text{CF}_2}$ ), 370 m, 430 w, 533 m, 570 w, 595 m ( $\delta_{\text{CF}_3}$ ), 728 vs ( $\delta_{\text{sCF}_3}$ ), 840 w und 870 m ( $\nu_{\text{CH}_2}$  und  $\nu_{\text{CO}}$  in D), 913 w ( $\nu_{\text{C-C}}$  in C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>), 995 w, 1033 w,

1075 s ( $\nu\text{CF}_2$ ), 1108 w ( $\nu\text{CO}$  in D), 1130 m, 1185 m, ( $\nu\text{CF}_3$ ), 1250 w, 1278 w, 1290 sh, 1315 vw ( $\nu\text{CF}_3$ ), 1385 vvw, 1455 m und 1480 m ( $\delta\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ; D);  $\nu\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  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 ( $\delta\text{CF}_2$ ), 365 vw, 380 vw (D), 525 w, 580 w ( $\delta\text{CF}_3$ ), 865 w, 895 m ( $\nu\text{C}-\text{C}$  in  $\text{C}_2\text{F}_5$ ), 950 m (D), 965 m ( $\nu\text{CF}_2$ ), 1048 m ( $\nu\text{CF}_2$ ), 1145 s ( $\nu\text{CF}_3$ ), 1200 und 1210 s ( $\nu\text{CF}_3$ ), 1310 s ( $\nu\text{CF}_3$ ), 1360 (D), 2260 m ( $\nu\text{CN}$ ; 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 ( $\delta\text{CF}_3$ ), 625 m (D), 678 m, 702 s (D), 722 w ( $\delta\text{CF}_3$ ), 758 s (D), 900 s ( $\nu\text{C}-\text{C}$  aus  $\text{C}_2\text{F}_5$ ), 973 s, br (Überlagerung aus D und  $\nu\text{CF}_2$  ?), 1008 s (D), 1040 s, 1050 s ( $\nu\text{CF}_2$ ), 1170 s, br ( $\nu\text{CF}_3$  wird von Ligandenschwingungen überlagert), 1223 m (D), 1263 m (D), 1300 s ( $\nu\text{CF}_3$ ), 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 ( $\nu\text{CH}_2$ ,  $\nu\text{CO}$  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 ( $\nu\text{CH}_2$ ,  $\nu\text{CO}$  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 ( $\delta\text{CF}_3$ ), 610 w, 696 m, 722 w und 739 m ( $\delta\text{CF}_3\text{-C}$  ?), 828 w, 840 w und 875 m ( $\nu\text{CH}_2$ ,  $\nu\text{CO}$  aus D), 882 m ( $\delta\text{CF}$ ), 938 s ( $\delta\text{CF}$ ), 995 w, 1015 m, 1035 m, 1070 s, 1105 s ( $\nu\text{CO}$ ; D), 1118 s ( $\nu\text{CF}$ ), 1162 s, ( $\nu\text{CF}_3$ ), 1210 s, 1265 s ( $\nu\text{CF}$ ), 1280 m ( $\nu\text{CF}$ ), 1308 s, 1358 m. Raman: 175 m ( $\text{CF}_3$ ), 225 vw, 265 m 315 w, 340 m, 350 sh, 468 w, 543 m und 568 w ( $\delta\text{CF}_3$ ), 615 w, 740 vw ( $\delta\text{CF}_3$ ), 843 vw und 875 m ( $\nu\text{CH}_2$ ,  $\nu\text{CO}$  in D), 943 vw ( $\delta\text{CF}$ ), 1038 m, 1075 w, 1115 w ( $\nu\text{CF}$ ), 1130 w, 1175 m ( $\nu\text{CF}$ ), 1255 w ( $\nu\text{CF}$ ), 1280 w ( $\nu\text{CF}$ ), 1305 vw, 1455 w und 1483 m ( $\delta\text{CH}_2$  aus D);  $\nu\text{CH}$  aus D bei 2855 m, 2885 m, 2905 m, 2940 s, 2965 s, 3035 w.

(i-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Cd·2 CH<sub>3</sub>CN IR: 380 w (D), 540 w ( $\delta$ CF<sub>3</sub>), 610 vw, 653 w, 695 m, 722 w und 738 m ( $\delta$ CF<sub>3</sub>-C ?), 865 w, 935 s (D), 1030 s, 1095 m, 1155 vs ( $\nu$ CF<sub>3</sub>), 1200 s, 1268 s ( $\nu$ CF<sub>3</sub>), 1305 s, 1328 w, 2260 ms ( $\nu$ CN; D), 2293 m (D). Raman: Da die Substanz das Laserlicht sehr schlecht streut, wurde kein Raman-Spektrum erhalten.

(n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Cd·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 ( $\delta$ <sub>S</sub>CF<sub>3</sub>), 770 w, 780 w, 840 s und (860 sh), 870 s ( $\rho$ CH<sub>2</sub>,  $\nu$ CO in D), 940 s, 985 sh, 990 s; im Bereich der C-F- und C-O-Valenzschwingungen zwischen 1000 und 1300 cm<sup>-1</sup> wird starke Absorption beobachtet, wobei die Banden nur schlecht aufgelöst sind: 1070, 1120, 1142, 1170, 1190, 1208, 1230, 1278, 1290.

(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cd·Diglyme IR: 348 w, 485 w und 595 w (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ring), 720 m, ( $\delta$ CF), 770 m, 805 m ( $\nu$ C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Cd ?), 840 m und 870 ms ( $\rho$ CH<sub>2</sub>,  $\nu$ CO in D), 952 s, 978 m, 1010 m, 1055 s, 1070 s ( $\nu$ C-F; C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 1090 s ( $\nu$ C-F; C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 1110 s ( $\nu$ CO in D), 1180 w, 1205 m, 1248 sh, 1258 m, 1275 w, 1305 vw, 1340 m, 1355 m, 1498 s (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ring), 1530 m (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ring), 1585 w, 1610 w, 1635 m (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ring). Raman: 208 w, 223 w, 283 m, 350 s (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ring), 410 ms (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ring), 450 ms (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ring), 485 vvs (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ring), 585 s (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ring), 745 vw, 768 vw, 818 vw, 845 w und 875 m ( $\rho$ CH<sub>2</sub>,  $\nu$ CO in D), 955 w, 1040 w, 1055 mw, 1075 w, 1110 w ( $\nu$ 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. Asprey, *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).