

Darstellung, NMR-spektroskopische Charakterisierung und Reaktionen von Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen¹

D. Naumann^{*}, W. Wessel, J. Hahn, W. Tyrra

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstraße 6, 50939 Köln, Germany

Eingegangen 7 November 1996

Abstract

Perfluoralkylsilber(I) compounds are obtained via ligand exchange reactions of AgNO_3 and $\text{Cd}(\text{R}_f)_2$ compounds in aprotic polar solvents. Equilibria between the neutral species $\text{AgR}_f \cdot \text{D}$ and the ionic species $[\text{Ag}(\text{R}_f)_2]^-$ involve silver(I) ions and exhibit strange solvent-dependency. The ^{19}F - and ^{109}Ag -NMR data as well as the T_1 -values have been measured. Reactions with e.g. $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ proceed at -30°C within a few minutes to give the corresponding phenyl(perfluoralkyl)mercury derivatives. However, the versatility of AgR_f reagents as perfluoralkyl-group transfer reagents in DMF and $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ remains limited.

Zusammenfassung

Perfluoralkylsilber(I)-Derivate wurden durch Ligandenaustauschreaktionen zwischen AgNO_3 und $\text{Cd}(\text{R}_f)_2$ -Verbindungen in aprotischen, polaren Lösungsmitteln erhalten. Die Gleichgewichtseinstellung zwischen einer neutralen Form $\text{AgR}_f \cdot \text{D}$ und einem Komplexanion $[\text{Ag}(\text{R}_f)_2]^-$ verläuft über Silberionen und erweist sich als stark abhängig von der Art des Lösungsmittels. Die ^{19}F - und ^{109}Ag -NMR-Daten sowie die T_1 -Zeiten wurden bestimmt. Reaktionen mit z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ führen bereits bei -30°C innerhalb weniger Minuten zur Bildung der entsprechenden Phenyl(perfluoralkyl)quecksilber-Derivate. Die Anwendbarkeit von AgR_f -Derivaten als Perfluoralkylierungsreagenzien in DMF und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ist jedoch begrenzt. © 1997 Elsevier Science S.A.

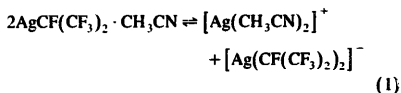
Keywords: Perfluoralkylsilber(I) complexes; Perfluoralkylierende Reagenzien; ^{19}F - und ^{109}Ag -NMR Daten; T_1 -zeiten

1. Einleitung

Ein allgemeines Syntheseverfahren für Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen ist bisher nicht bekannt. Vielmehr wurden für einzelne Verbindungen spezifische Methoden beschrieben [1–4], die meist bei großem apparativem Aufwand nur geringe Ausbeuten ergeben [5]. Da Perfluoralkylkupfer(I)-Verbindungen [6] und Perfluoralkylcadmium-Komplexe [7] sich als sehr wirksame Perfluoralkylgruppenübertragungsreagenzien bewährt haben, haben wir die Untersuchungen über die homologen Silber(I)-Verbindungen wieder aufgenommen.

Silber(I)-Verbindungen bilden leicht Komplexe [8]. Entsprechend liegen auch alle bisher bekannten Perfluor-

alkylsilber(I)-Verbindungen in Lösung in einem dynamischen Gleichgewicht vor, z. B. [9]:



In dieser Arbeit beschreiben wir die Synthesen von Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen durch die Reaktionen von Silbernitrat mit Bis(perfluoralkyl)cadmium-Komplexen $\text{Cd}(\text{R}_f)_2 \cdot 2\text{D}$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, n\text{-C}_3\text{F}_7, i\text{-C}_3\text{F}_7, n\text{-C}_4\text{F}_9$).

Der Einfluß des Lösungsmittels, der Temperatur und der Silberionenkonzentration auf die Lage des Gleichgewichtes (1) wird durch NMR-spektroskopische Untersuchungen geklärt. An ausgewählten Beispielen werden die Perfluoralkylgruppenübertragungseigenschaften der z. T. neuen Verbindungen untersucht.

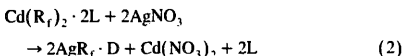
^{*} Corresponding author.

¹ Herrn Professor Peter Sartori zum 65. Geburtstag gewidmet.

2. Diskussion der Ergebnisse

2.1. Darstellung von Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen

Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen $\text{AgR}_f \cdot \text{D}$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3$, C_2F_5 , $n\text{-C}_3\text{F}_7$, $i\text{-C}_3\text{F}_7$, $n\text{-C}_4\text{F}_9$; $\text{D} = \text{DMF}$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) entstehen bei den Reaktionen der entsprechenden Bis(perfluoralkyl)cadmium-Komplexe mit Silbernitrat unter schonenden, polaren Bedingungen. Die analytischen Daten von Heptafluor-*n*-propylsilber werden dabei erstmals bestimmt. Nur in Lösungsmitteln mit einer hohen Donatorzahl wie DMF oder Triethylamin ist die Reaktion bei äquinalen Ansätzen vollständig.



($\text{R}_f = \text{CF}_3$, C_2F_5 , $n\text{-C}_3\text{F}_7$, $i\text{-C}_3\text{F}_7$, $n\text{-C}_4\text{F}_9$; $\text{D} = \text{DMF}$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, THF , ...). Bei Einsatz anderer Lösungsmittel reagierten die Perfluoralkylcadmium-Komplexe nicht vollständig ab.

Der Bis(trifluormethyl)cadmium-Komplex erweist sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen deutlich reaktiver als die längerketigen Homologen. So gelingt die Darstellung von Trifluormethylsilber(I)-Verbindungen bei tiefer Temperatur auch in Lösungsmitteln geringer Donatorstärke [4,10]. Aufgrund der spontanen Disproportionierung von Trifluormethylsilber(I)-Verbindungen bei Temperaturen oberhalb von -30°C in Ag^0 und $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CF}_3)_2]$ [4] erfolgt deren Darstellung ausschließlich bei -35°C . Mit steigender Kettenlänge werden Temperaturerhöhungen bis zu Raumtemperatur und längere Reaktionszeiten notwendig [11].

Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen variiert die Reaktionszeit bei Verwendung von DMF als Lösungsmittel ($\text{DZ} = 24$, $\epsilon/\epsilon_0 = 36,7$) [12] in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Bis(perfluoralkyl)cadmium-Komplexe zwischen 30 Minuten und 8 Stunden. In Triethylamin ($\text{DZ} = 32$, $\epsilon/\epsilon_0 = 3,7$) [13] ist die Bildung der Perfluoralkylsilber(I)-Verbindung bei gleichen Reaktionsbedingungen nahezu unabhängig von der Kettenlänge nach maximal 30 Minuten abgeschlossen.

Obwohl die Löslichkeit von Silbernitrat in Triethylamin ($0,0094 \text{ mol L}^{-1}$ bei $20,5^\circ\text{C}$) wesentlich geringer ist als die in DMF ($5,9851 \text{ mol L}^{-1}$ bei $22,0^\circ\text{C}$) ist die Silberionenkonzentration ausreichend groß, so daß die Geschwindigkeit der Perfluoralkylgruppenübertragung nicht durch Solvatationsgleichgewichte verlangsamt wird. Vielmehr spielt der Einfluß der relativen Härte der Silberionen, die durch das Lösungsmittel herabgesetzt wird, eine Rolle.

Bis auf Trifluormethyl- und Pentafluorethylsilber er-

weisen sich Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen in Lösung bei tiefer Temperatur über mehrere Monate als stabil.

2.2. Die Gleichgewichte zwischen $\text{AgR}_f \cdot \text{D}$ und $[\text{Ag}(\text{R}_f)_2]^+$

Alle bisher bekannten Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen liegen in Lösung in einem dynamischen Gleichgewicht zwischen einer neutralen und einer ionischen Perfluoralkylsilber(I)-Verbindung (3) vor (z. B. Lit. [2,4,9]).



($\text{D} = \text{Donator}$).

In den ^{19}F -NMR-Spektren führt dieser Perfluoralkylgruppenaustausch je nach Geschwindigkeit dieser Gleichgewichtseinstellung zur Koaleszenz der Signale. Die ersten Untersuchungen zu diesem dynamischen Austauschprozeß an einer Perfluoralkylsilber(I)-Verbindung wurden von Burch und Calabrese an Heptafluorisopropylsilber durchgeführt [9]. Neben der Temperatur, der Silberionenkonzentration und dem verwendeten Lösungsmittel wurde auch der Einfluß von sogenannten Strukturbrechern [14] wie Kryptofix [2.2.2] ($\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{-N}$) und 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) untersucht. Burch und Calabrese geben an, daß durch die Erhöhung der Temperatur und der Silberionenkonzentration das Gleichgewicht auf die Seite des neutralen Heptafluorisopropylsilbers verschoben wird. Diese Einflüsse haben wir an Trifluormethylsilber(I)-Verbindungen in DMF untersucht; dabei stellen wir denselben Einfluß der Temperatur und der Silberionenkonzentration auf die Austauschgeschwindigkeit fest. Dieser Austausch wird durch Zugabe einer größeren Lösungsmittelmenge (durch Verdünnung) verlangsamt [4], was auf einen intermolekularen Prozeß hindeutet.

Anders verhält sich das Gleichgewicht zwischen den beiden Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen, wenn die im System befindlichen Silberionen als Silberhalogenide ausgefällt werden. In diesem Fall verschiebt sich das dynamische Gleichgewicht in (3) nicht, wie es das Massenwirkungsgesetz fordert, auf die Seite der Argentate sondern wird eingefroren. Die Silberionen spielen bei der Gleichgewichtseinstellung eine entscheidende Rolle.

Für alle bisher untersuchten Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen ist die Lage des Gleichgewichtes in (3) im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig von der Art der Perfluoralkylgruppe und nur durch die Natur des Solvens bestimmt. Die Ermittlung der Gleichgewichtslage erfolgte bei tiefer Temperatur mit Hilfe der ^{19}F -NMR-Spektroskopie nach Ausfällen der Silberionen durch Halogenidionen. In unpolaren, stark basis-

chen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Triethylamin, wird die neutrale Form durch den starken Donator stabilisiert; dadurch ist das Gleichgewicht in (3) auf die Seite der neutralen Perfluoralkylsilber(I)-Verbindung verschoben. In Lösungsmittel mit einer hohen Donatorzahl und Dielektrizitätskonstanten, wie zum Beispiel DMF, liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Argentate (siehe Tabelle 1).

Durch die Kristallstrukturanalyse von $\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ist sichergestellt, daß an die neutrale Heptafluoroisopropylsilber(I)-Verbindung im Feststoff ein Donatormolekül gebunden ist [9]. In Lösung tritt jedoch keine solvensabhängige Änderung der Beträge der Silber-Fluor-Kopplungen auf, wie es zum Beispiel bei $\text{Cd}(\text{R}_1)_2 \cdot 2\text{D}$ beobachtet wird [15]. Um den Einfluß des Lösungsmittels störungsfrei zu untersuchen, werden die mit den jeweiligen Lösungsmittelmolekülen komplexierten bzw. donatorfreien Bis(perfluoralkyl)cadmium-Verbindungen eingesetzt und die Reaktionslösungen ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Übertragung der Perfluoralkylgruppe ist dabei in THF und Acetonitril unvollständig. In DMF ist die Lage des Gleichgewichtes zwischen den beiden Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen auf die Seite des Argentats verschoben, wohingegen in THF-Lösungen integrative Verhältnisse von $1:1/\text{Ag}(\text{R}_1)_2[\text{Ag}(\text{R}_1)_2]^-$ bestimmt werden.

Um weitere Informationen über das bei allen bisher bekannten Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen gefundene dynamische Gleichgewicht zu erhalten, wurde ein 2D - ^{19}F -Austauschspektrum von Pentafluorethylsilber in Acetonitril aufgenommen.

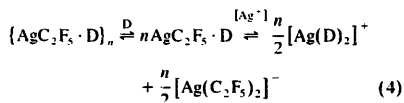
Das 2D - ^{19}F -Austauschspektrum von $\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}/\text{Ag}[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]$ in Abb. 1(a) ist nur im Bereich der $^{-}\text{CF}_2$ -Resonanzen aufgenommen, das Signal bei $-109,5$ ppm ist der CF_2 -Gruppe in $\text{AgCF}_2\text{CF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ zuzuordnen, das bei $-113,0$ ppm der CF_2 -Gruppe in $[\text{Ag}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]^-$.

Die Crosspeaks 1 und 2 in Abb. 1(a) zwischen den beiden CF_2 -Gruppen zeigen den intermolekularen Austausch von C_2F_5 -Gruppen zwischen der neutralen und der ionischen Form.

Die vergrößerte Darstellung des Bereiches der CF_2 -Gruppe von $\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ in Abb. 1(b) zeigt zwei weitere Crosspeaks 3 und 4. Während der Mischzeit hat

im $\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ein Austausch stattgefunden, dessen Produkt sich aber chemisch nicht von der Ausgangsverbindung unterscheidet. Dieser Austausch ist hauptsächlich für die Linienverbreiterung in den ^{19}F -NMR-Spektren der neutralen Form verantwortlich. Nach Ausfüllen der Silberionen mit Alkalimetallhalogeniden ist der Austausch zwischen der neutralen und der ionischen Perfluoralkylsilber(I)-Verbindung drastisch verlangsamt. In den entsprechenden 2D -Austauschspektren konnten bisher nur die Crosspeaks 3 und 4 sicher zugeordnet werden. D. h., der Austausch von Silberionen zwischen Molekülen der neutralen Form ist immer noch möglich. Dies könnte über einen Mechanismus stattfinden, in dem intermediär Assoziationen auftreten.

Für viele Organosilber- und Organokupfer-Verbindungen wird in Lösung eine polymerartige Struktur angenommen [16]. Der intramolekulare Austausch innerhalb der neutralen Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen kann als Hinweis für einen höher aggregierten Zustand in Lösung gewertet werden.



Durch den sterischen Einfluß sogenannter Strukturbrecher wie zum Beispiel dppe, DMAP, *cis*-(C_6H_5) $_2\text{PCH}=\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und TMEDA wird das Gleichgewicht auf die Seite der ionischen Form verschoben [14].

2.3. Charakterisierung der Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen

Die Charakterisierung der Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen erfolgt in Lösung. Sowohl Fluor als auch Silber setzen sich ausschließlich aus NMR-aktiven Isotopen mit einem Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ zusammen. Silber tritt dabei in zwei natürlichen Isotopen auf, ^{107}Ag (51,82%) und ^{109}Ag (48,18%), mit einem gyromagnetischen Verhältnis der beiden Silberisotope von 0,87. Für jede Silber-Heteroatom-Kopplung wird deswegen im

Tabelle 1

Relatives Verhältnis der ^{19}F -NMR-Signale von $\text{Ag}(\text{R}_1)_2 \cdot \text{D}$ und $[\text{Ag}(\text{R}_1)_2]^-$ in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, gemessen bei -30°C

R_1	$\text{Ag}(\text{R}_1)_2 \cdot \text{D}^a$	$[\text{Ag}(\text{R}_1)_2]^-$ in DMF	$[\text{Ag}(\text{R}_1)_2]^-$ in THF	$[\text{Ag}(\text{R}_1)_2]^-$ in $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
CF_3	1	1,8	1	0,038
CF_2CF_3	1	2	1 ^b	0,046
$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1	1,8	1,1 ^c	0,045
$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1	1,8	1,1 ^c	0,003
$\text{C}(\text{CF}_3)_2$	1	1,8	1 ^c	0 ^d

^a D = DMF, THF, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

^b Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden keine Signale für $[\text{Ag}(\text{i-C}_2\text{F}_5)_2]^-$ beobachtet.

^c Bei einem äquimolaren Ansatz von AgNO_3 und $\text{Cd}(\text{R}_1)_2$ -Verbindung verbleibt nicht reagierte $\text{Cd}(\text{R}_1)_2$ -Verbindung in der Reaktionslösung.

Heterokern-NMR-Spektrum eine charakteristische Isotopierung beobachtet, wobei die ^{109}Ag -Kopplung immer um 15% größer ist als die ^{107}Ag -Kopplung [17]. Diese

Dublettierung führt in den ^{19}F -NMR-Spektren zu komplexen Spinsystemen, die aber immer nach den Regeln erster Ordnung interpretierbar sind. Als Beispiel haben

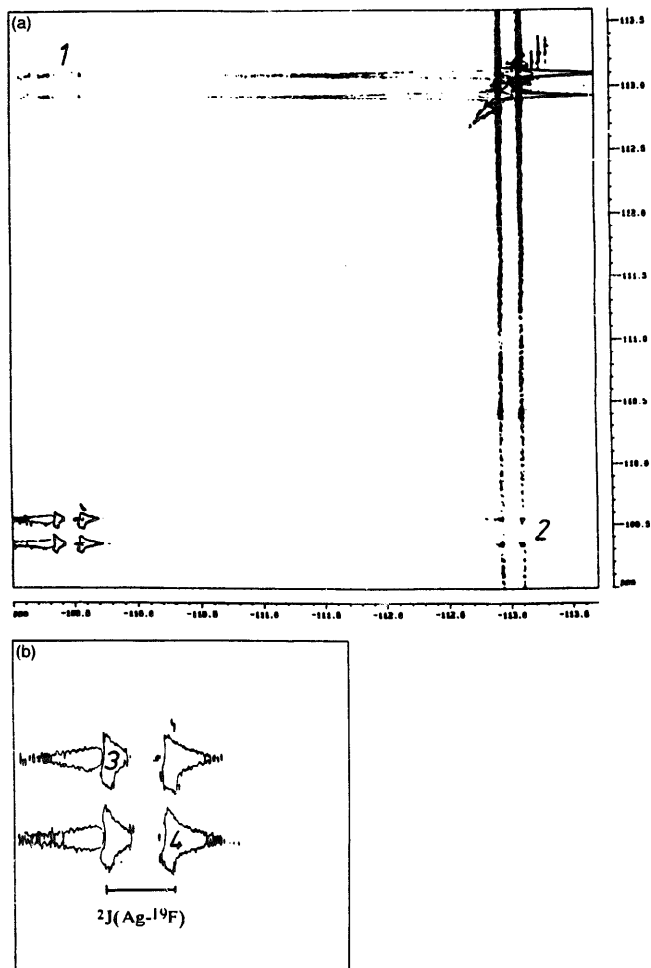


Abb. 1. (a) 2D- ^{19}F -Austauschspektrum von Pentafluorethylsilber in Acetonitril bei -40°C , Mischzeit 1 Sekunde. (b) Teilbereich des 2D- ^{19}F -Austauschspektrums von $\text{AgCF}_2\text{CF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

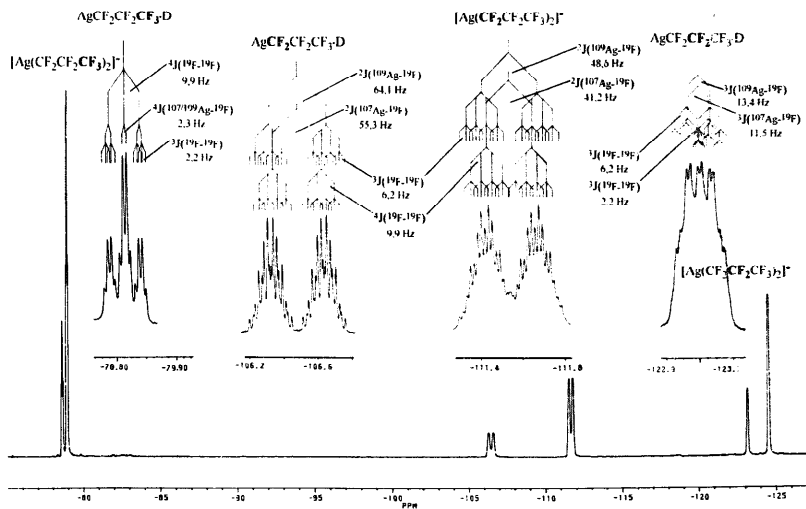


Abb. 2. ^{19}F -NMR-Spektrum von Heptafluor-*n*-propylsilber in $\text{DMF}/\text{DMF-}d_7$, gemessen bei -30°C .

wir in Abb. 2 das ^{19}F -NMR-Spektrum von Heptafluor-*n*-propylsilber gewählt, aus dem die Komplexität sowie die Problematik der Analysierbarkeit ersichtlich ist.

Die ^{19}F -NMR-Daten der Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen zeigen eine Hochfeldverschiebung der $\alpha\text{-CF}_2$ -Gruppe mit steigender Anzahl der am Silber gebundenen Perfluoralkylgruppen (Tabelle 2). Dieser

Trend wird ebenfalls in der Perfluoralkylsilber(III)-Chemie beobachtet [4.18]. Von Bis(trifluormethyl)argentat(I) wird in DMF ein $^{109}\text{Ag}/^{19}\text{F}$ korreliertes gekoppeltes NMR-Spektrum aufgenommen. Die Aufspaltung auf der ^{109}Ag -Achse zeigt, daß dieses Molekül zwei äquivalente Trifluormethylgruppen enthält. Eine Bestimmung der Anzahl an das Silber

Tabelle 2

Relative Änderung der ^{19}F -NMR-Parameter beim Vergleich von neutraler und ionischer Form für verschiedene Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen in DMF

$R_1, D = \text{DMF}$	$\delta(^{19}\text{F}) \alpha\text{-CF}_2$ (ppm)	$\Delta\delta(^{19}\text{F})$ (ppm)	$J(\text{Ag-F})^a$ (Hz)	$\Delta^2 J(\text{Ag-F})^b$ (%)	$\Delta^3 J(\text{Ag-F})^b$ (%)
$\text{AgCF}_3 \cdot \text{D}$	-21.3		130.6	23	—
$[\text{Ag}(\text{CF}_3)_2]^-$	-24.3	3.0	100.5		
$\text{AgC}_2\text{F}_5 \cdot \text{D}$	-108.2		62.0	18	13
$[\text{Ag}(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$	-111.8		51.1		
$\text{AgC}_3\text{F}_7 \cdot \text{D}$	-106.5	3.6	64.1	24	26
$[\text{Ag}(\text{C}_3\text{F}_7)_2]^-$	-111.5		48.6		
$\text{AgC}_4\text{F}_9 \cdot \text{D}$	-106.8	5.0	~ 56.8	21	
$[\text{Ag}(\text{C}_4\text{F}_9)_2]^-$	-112.1		~ 44.8		
$\text{AgCF}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{D}$	-212.0	5.3	27.7	26	27
$[\text{Ag}(\text{CF}(\text{CF}_3)_2)_2]^-$	-214.4	2.2	20.6		

^a Für ^{109}Ag .

^b Bezogen auf die neutrale Perfluoralkylsilber(I)-Verbindung.

Tabelle 3
NMR-spektroskopische Charakterisierung von Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen in DMF/DMF-*d*₇ bei -30°C (die chemische Verschiebung und der Isotopenshift sind in ppm, Kopplungen sind in Hz angegeben)

	$\delta(\text{CF}_3)_2\text{D}$	$[\text{Ag}(\text{CF}_3)_2]$	$\text{Ag}(\text{CF}_3)_2\text{D}$	$[\text{Ag}(\text{CF}_3)_2]$	$\text{Ag } n\text{-C}_2\text{F}_5\text{D}$	$[\text{Ag}(n\text{-C}_2\text{F}_5)_2]$	$\text{Ag } n\text{-C}_2\text{F}_5\text{D}$	$[\text{Ag}(n\text{-C}_2\text{F}_5)_2]$	$\text{Ag}(\text{CF}_3)_2\text{D}$	$[\text{Ag}(\text{CF}_3)_2]$	$\text{Ag}(\text{CF}_3)_2\text{D}$	$[\text{Ag}(\text{CF}_3)_2]$
$\delta(^19\text{F})\text{CF}_3$	-21.3	-24.3	-83.6	-84.1 ^a	-78.6	-78.9	-81.2	-81.3	-68.9	-69.0 ^a	-68.9	-68.4
$^1J(^19\text{F}-^{13}\text{C})$	-21.8 ^a	-24.1 ^a	-84.0 ^a	0.123	-79.2 ^b	-79.2 ^a	-81.3 ^a	-81.2 ^a	-69.0 ^a	0.126	-69.0 ^a	0.132
$^2J(^19\text{F}-^{13}\text{C})$	0.143	0.148	0.125	280.0	286.0	288.8	288.5	287.8	274.7	287.8	274.7	268.9
$^3J(^19\text{F}-^{13}\text{C})$	377.0	370.7	270.5									
$\delta(^19\text{F})\alpha\text{-CF}_2$			-108.2	-111.8	-106.5	-111.5	-106.8	-112.1	-212.0 ^b	-212.0 ^a	-212.0 ^b	-214.4 ^a
$^1J(^19\text{F}-^{13}\text{C})$			-109.6 ^a	-112.1 ^a	-108.7 ^a	-112.0 ^a	-109.2 ^a	-112.2 ^a	-212.0 ^a	-212.0 ^a	-212.0 ^a	-214.4 ^a
$^2J(^19\text{F}-^{13}\text{C})$			0.131	0.134	0.131	0.133	0.123	0.123	-	-	-	-
$^3J(^19\text{F}-^{13}\text{C})$			291.3	296.0	298.3	296.7	309.6	303.2	-	-	-	-
$\delta(^19\text{F})\beta\text{-CF}_2$			-123.0	-124.5	-119.6	-124.5	-119.6	-122.2	-	-	-	-
$^1J(^19\text{F}-^{13}\text{C})$			-124.0 ^a	-124.0 ^a	-124.6 ^a	-124.0 ^a	-124.6 ^a	-121.7 ^a	-	-	-	-
$^2J(^19\text{F}-^{13}\text{C})$			0.122	0.122	0.126	0.126	0.123	0.123	-	-	-	-
$^3J(^19\text{F}-^{13}\text{C})$			240.1	240.1	247.5	247.5	247.5	247.3	-	-	-	-
$\delta(^19\text{F})\gamma\text{-CF}_2$			-125.4	-125.8	-125.4	-125.4	-125.8	-125.8	-	-	-	-
$^1J(^19\text{F}-^{13}\text{C})$			-125.7 ^a	-125.7 ^a	-125.7 ^a	-125.7 ^a	-125.7 ^a	-125.7 ^a	-	-	-	-
$^2J(^19\text{F}-^{13}\text{C})$			0.118	0.118	0.118	0.118	0.118	0.123	-	-	-	-
$^3J(^19\text{F}-^{13}\text{C})$			265.4	265.4	266.8	266.8	266.8	266.8	-	-	-	-
$^1J(^19\text{F}-^{109}\text{Ag})$			12.3 ^b	12.3 ^b	12.3 ^b	12.3 ^b	12.3 ^b	12.1 ^b	12.6 ^d	12.6 ^d	12.6 ^d	12.0 ^d
$^2J(^107/109\text{Ag}-^{19}\text{F})$			9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	-	-	-	-
$^3J(^107/109\text{Ag}-^{19}\text{F})$			55.3/64.1	44.0/51.1	55.3/64.1	41.2/48.6	56.8	44.8	23.8/27.7	23.8/27.7	17.8/20.6	8.4/10.4
$^4J(^107/109\text{Ag}-^{19}\text{F})$			11.5/13.4 ^c	6.0/7.0	11.5/13.4 ^c	8.5/9.0 ^d	8.5/9.0 ^d	8.5/9.0 ^d	11.5/13.4	11.5/13.4	8.4/10.4	0.32
T_1 für ^{19}F (s)	1.56	1.50	0.55	0.49	0.22	0.22	0.22	0.23	0.48	0.48	0.50	0.55
T_1 für ^{109}Ag (s)	1.62	1.59	0.71	0.69	0.40	0.39	0.39	0.11	-	-	-	-
$\delta(^{109}\text{Ag})$	449.9	569.8	373.0	535.8	339.4	505.4	326.6	506.5	321.8	321.8	462.1	462.1
c (mol L ⁻¹)	0.21	0.38	0.16	0.31	0.11	0.19	0.18	0.33	0.18	0.18	0.32	0.32

^a In Triethylamin.

^b $\text{Ag } n\text{-C}_2\text{F}_5$, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ist gegenüber $[\text{Ag}(n\text{-C}_2\text{F}_5)_2]$ zu höherem Feld verschoben.

^c $^1J(^19\text{F}(\alpha\text{-CF}_2)-^{19}\text{F}(\beta\text{-CF}_2))$.

^d $^2J(^19\text{F}(\text{CF}_3)-^{19}\text{F}(\beta\text{-CF}_2)) = 2.2 \text{ Hz}$.

^e $^2J(^{107/109}\text{Ag}-^{19}\text{F}(\beta\text{-CF}_2)) = 2.3 \text{ Hz}$.

^f $^1J(^{107/109}\text{Ag}-^{19}\text{F}) = 1.8 \text{ Hz}$.

^g Nicht bestimmbar.

^h $^1J(^19\text{F}(\text{CF}_3)-^{19}\text{F}(\text{CF}_2))$.

ⁱ Bei -50°C.

^j Aufgrund der Komplexität dieser Signale ist eine Bestimmung dieser Kopplung nicht möglich.

^k $\delta(\text{CF}_3)$.

^l $^1J(^19\text{F}(\text{CF}_3)-^{19}\text{F}(\text{CF}_3))$.

^m $^1J(^19\text{F}(\alpha\text{-CF}_2)-^{19}\text{F}(\beta\text{-CF}_2)) = 3.1 \text{ Hz}$; $^2J(^19\text{F}(\beta\text{-CF}_2)-^{19}\text{F}(\text{CF}_3)) = 3.4 \text{ Hz}$.

ⁿ $[\text{Ag}(n\text{-C}_2\text{F}_5)_2]$ ist gegenüber $\text{Ag } n\text{-C}_2\text{F}_5$, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zu höherem Feld verschoben.

^o Jeweils $\alpha\text{-CF}_2$ -Gruppe.

gebundenen Perfluoralkylgruppen aus den ^{13}C -Satelliten in den ^{19}F -NMR-Spektren, wie sie beispielsweise bei Trifluormethylsilber(III) Verbindungen durchführbar ist [4,18], ist für die Silber(I)-Derivate nicht möglich. Da die ^{13}C -Satelliten-Signale denselben Habitus aufweisen, wie das Hauptsignal, kann geschlossen werden, daß der Betrag der $^1J(^{19}\text{F}-^{19}\text{F})$ -Kopplung unterhalb der Linienbreite von einem Hertz liegt.

Die Differenz der chemischen Verschiebungen der $\alpha\text{-CF}_2$ -Gruppen in den ^{19}F -NMR-Spektren wird beim Übergang von der neutralen Form zu den entsprechenden Argentaten mit zunehmender Kettenlänge ausgehend vom Trifluormethylsilber bis zum Nonafluor-*n*-butylsilber von 3 auf 5,3 ppm größer. Die Verringerung der Silber-Fluor-Kopplung in einer Perfluoralkylsilber(I)-Verbindung liegt beim Übergang von der neutralen zur ionischen Form bei der geminalen und vicinalen Kopplung in der gleichen Größenordnung von etwa 18 bis 26%. Darauf aufbauend ist es möglich, fehlende Silber-Fluor-Kopplungen für Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen abzuschätzen. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten sowie deren Differenzen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

In der Literatur sind bisher lediglich die ^{19}F -NMR-Daten von Trifluormethylsilber(I)-Verbindungen vollständig beschrieben [4]. ^{13}C -NMR- oder ^{109}Ag -NMR-Daten der Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen sind bisher nicht bekannt, die in der Literatur beschriebenen ^{19}F -NMR-Daten sind größtenteils unsicher.

Für die Messung von ^{109}Ag -NMR-Daten sind die Hauptprobleme die große Relaxationszeit des Silbers, sowie dessen geringe relative Empfindlichkeit ($1,01 \times 10^{-4}$ bezogen auf ^1H).

T_1 -Zeiten anorganischer Silbersalze wurden bisher meistens in wäßriger Lösung bestimmt. Je nach Lösungsmittel und Gegenion liegen sie zwischen 1115 [19] und 49 Sekunden [20]. Die Silberionen liegen als d^{10} -Spezies mit einer hochsymmetrischen Ladungsverteilung in einer kugelförmigen Solvenzschleife vor. Dies erklärt die großen in der Literatur beschriebenen T_1 -Zeiten. Die in Tabelle 3 aufgeführten T_1 -Zeiten für den ^{109}Ag -Kern linearer Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen bei -50°C dagegen sind sehr klein und variieren mit der Perfluoralkylgruppe. Mit steigender Kettenlänge verringert sich die T_1 -Zeit von Trifluormethylsilber zu Nonafluor-*n*-butylsilber von 1,6 auf 0,1 Sekunden. Silber hat kein Quadrupolmoment und hat ein kleines magnetisches Moment. Bei den durchgeführten NMR-Messungen kann die Anwesenheit von paramagnetischen Stoffen ausgeschlossen werden, die die Relaxationszeit verringern [20,21]. Der wahrscheinliche Relaxationsmechanismus basiert auf der Anisotropie der chemischen Verschiebung. Bisher konnte jedoch die Feldabhängigkeit der T_1 -Zeiten nicht untersucht werden.

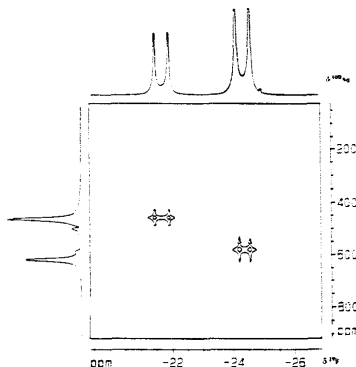


Abb. 3. $^{109}\text{Ag}/^{19}\text{F}$ -korreliertes NMR-Spektrum (HMQC) von AgCF_3 · DMF und $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_2]^+$ jeweils bei höherem T_1 -Zeit in DMF bei -50°C , Aufnahmezeit 2 Stunden.

Die geringe relative Empfindlichkeit von Silber verlangt für direkte ^{109}Ag -NMR-Messungen sehr hohe Konzentrationen. ^{109}Ag -NMR-Daten von Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen sind durch eine direkte ^{109}Ag -NMR-Messung trotz der geringen T_1 -Zeit aufgrund des in Sektion 2.2 beschriebenen Koaleszenzphänomens nur schwer zugänglich. Tritt bei Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen nur ein Signal auf, hat diese gemittelte ^{109}Ag -NMR-Resonanz keine Aussagekraft. In der ^{109}Ag -NMR-Spektroskopie kann durch die Anwendung moderner Pulsstechniken (INEPT, HMQC) die Magnetisierung vom Fluorkern auf den Silberkern und auch zurück auf den Fluorkern übertragen werden [22]. Bei diesen Spektren wird Fluor gemessen, aufgrund dessen hoher Empfindlichkeit sind somit auch verdünnte Lösungen zugänglich. Dies wird am Beispiel des $^{109}\text{Ag}/^{19}\text{F}$ korrelierten NMR-Spektrums von Trifluormethylsilber(I)-Verbindungen in Abb. 3 illustriert. Die in dieser Arbeit beschriebenen ^{109}Ag -NMR-Daten von Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen sind alle im Konzentrationsbereich von ca. 0,11 bis ca. $0,38 \text{ mol L}^{-1}$ aufgenommen worden. Für große Verdünnung läuft die ^{109}Ag -NMR-Verschiebung gegen einen festen Wert [19]. Eigene Messungen an dem $[\text{Ag}^{III}(\text{CF}_3)_2]^+$ -Anion mit unterschiedlichen Kationen zeigen, daß der Einfluß des Gegenions in verdünnten Lösungen praktisch nicht vorhanden ist.

Theoretisch ist mit steigender Gruppenelektro negativität des Liganden am Silber ein Elektronenmangel und damit eine Tieffeldverschiebung im ^{109}Ag -NMR-Spektrum zu erwarten. Einen gegenläufigen Verlauf verschiedener Silberhalogenide beschreiben Jucker et al. [23]. Gombler et al. [24] berechneten die Gruppenelek-

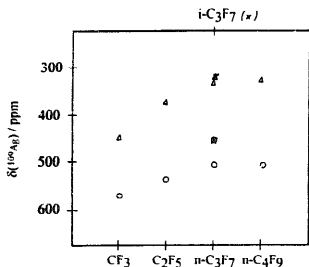


Abb. 4. ^{109}Ag -NMR-Verschiebungen von $\text{AgR}_1 \cdot \text{DMF}$ (Δ) und $[\text{Ag}(\text{R}_1)_2]^-$ (\circ) in Abhängigkeit von der Kettenlänge in $\text{DMF}/\text{DMF-d}_2$ bei -50°C .

tronegativität für $\text{CF}_3/\text{C}_2\text{F}_5/n\text{-C}_3\text{F}_7$ und $i\text{-C}_3\text{F}_7$ nach Kagarise [25] anhand schwingungsspektroskopischer Daten zu 3,25/3,12/3,10 und 3,0.

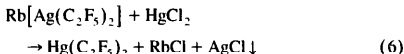
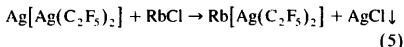
Ein der Elektronegativität der Perfluoralkylgruppen folgender Trend findet sich in den ^{109}Ag -NMR-Daten der Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen wieder. Dabei ist die neutrale Perfluoralkylsilber(I)-Verbindung aufgrund eines Lewis-Säure-Base-Adduktes mit einem Donatormolekül relativ zur ionischen Form um etwa 200 ppm zu tieferem Feld verschoben (Abb. 4).

2.4. Übertragungsreaktionen von Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen

Alle im folgenden beschriebenen Perfluoralkylierungen werden in DMF oder Triethylamin durchgeführt. Bei den Untersuchungen von Pentafluorethylsilber mit Halogeniden bei verschiedenen Temperaturen wird häufig die Fällung von Silberhalogeniden beobachtet. Dabei werden lediglich die durch das Gleichgewicht zwischen der neutralen und ionischen Form freigesetzten Silberionen ausgefällt. Die Bildung von Silberhalogeniden ist kein Beweis für eine gelungene Übertragungsreaktion. Die Untersuchung der Reaktionslösungen erfolgt mittels der ^{19}F -NMR-Spektroskopie.

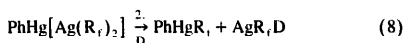
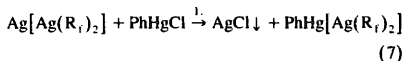
Die Übertragungsreaktionen gelingen mit Halogenen und Quecksilbersalzen unter Bildung der jeweiligen Pentafluorethylelement-Verbindung. Bei der Reaktion von HgCl_2 mit Pentafluorethylsilber entsteht bei äquimolaren Ansätzen ein Gemisch aus ClHgC_2F_5 und $\text{Hg}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$. Bei einem Verhältnis von HgCl_2 zu Pentafluorethylsilber von 1 zu 2 wird nur die Bildung von $\text{Hg}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ beobachtet. Die Umsetzungen sind in DMF bei -30°C kurz nach Zusammengabe der Edukte vollständig. Bei Verwendung von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ anstelle von HgCl_2 wird eine Verlängerung der Reaktionszeit auf ca. 30 Minuten beobachtet. Werden Quecksilber(I)-Salze eingesetzt, entsteht neben elementarem Quecksil-

ber auch bei tiefer Temperatur die Bis(perfluoralkyl)quecksilber(II)-Verbindung. Werden die freien Silberionen vor der Reaktion zum Beispiel mit RbCl ausgefällt, so reagiert Pentafluorethylsilber mit HgCl_2 in einem Verhältnis von 2 zu 1 ohne merkliche Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb von ca. 3 Minuten vollständig zu Bis(pentafluorethyl)quecksilber. Dies läßt den Schluß zu, daß die übertragende Spezies das Bis(pentafluorethyl)argentat(I)-Ion ist.



Keine der hier beschriebenen Übertragungsreaktionen gelingt, wenn Triethylamin als Lösungsmittel verwendet wird. In den ^{19}F -NMR-Spektren werden nur die Signale für $\text{AgR}_1 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und in geringer Intensität für $[\text{Ag}(\text{R}_1)_2]^-$ detektiert.

Die Bildung der schwerlöslichen Silberhalogenide beschleunigt die Reaktion, ist aber nicht der auslösende Reaktionsschritt der Übertragungsreaktion. Es liegt nahe, die Übertragungseigenschaften von Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen mit denen der entsprechenden Bis(perfluoralkyl)cadmium-Komplexe [7,26] zu vergleichen. Offensichtlich ist jedoch die Anwendung der Übertragungsreaktion von Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen auf Systeme beschränkt, die weiche, solvensstabilisierte Kationen bilden. Dabei kommt es zur Ausbildung einer stabilen Element-Kohlenstoff- σ -Bindung. Als Modellsubstanz bietet sich das Phenylquecksilberchlorid an. Das PhHg^+ -Kation ist nach dem Pearson'schen HSAB-Konzept eine sehr weiche Lewis-Säure, ein Bis(perfluoralkyl)argentat-Ion eine sehr weiche Lewis-Base. Durch die im ersten Schritt der Reaktion von PhHgCl mit zum Beispiel $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{R}_1)_2]$ erzwungene Bildung von AgCl entsteht ein Lewis-Säure-Base-Paar. Im zweiten Schritt wird nun aus der Perfluoralkylsilber(I)-Verbindung ein Perfluoralkylidion auf das PhHg^+ -Kation unter Ausbildung einer stabilen σ -Bindung übertragen. Ist das Metallzentrum, auf das die Perfluoralkylgruppe übertragen werden soll, weicher als das Silber im Bis(perfluoralkyl)argentat(I), so gelingt die polare Übertragungsreaktion. Ist das Metall härter, so bleibt die Reaktion auf Stufe 1 wie etwa in (5) stehen.



D = Donator.

Diese Gleichungen stellen ein Modell dar. Aufgrund der schnellen Einstellung des Gleichgewichtes in (3) der Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen sind Aussagen über eine Zu- oder Abnahme der Konzentration einzelner Spezies anhand der ^{19}F -NMR-Spektren nicht möglich.

Während bei Reaktionen der Bis(perfluoralkyl)cadmium-Komplexe mit Phenylquecksilberchlorid [27] eine Reaktionszeit von 2 bis 4 Tagen bei Raumtemperatur benötigt wird, haben die entsprechenden *n*-Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen selbst bei einer Reaktionstemperatur von -30°C in DMF nach höchstens 2 Minuten quantitativ reagiert. Bei der Reaktion von Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen mit PhHgCl bildet die Heptafluorisopropylgruppe eine Ausnahme. Erst nach etwa 4 Tagen bei Raumtemperatur ist die Reaktion zu $\text{PhHg}(\text{i-C}_3\text{F}_7)_2$ vollständig, während $\text{Cd}(\text{i-C}_3\text{F}_7)_2 \cdot 2\text{D}$ nicht mit PhHgCl reagiert. Die Halogenolysereaktion von $\text{PhHg}(\text{i-C}_3\text{F}_7)_2$ mit Iodmonochlorid liefert $\text{ClHg}(\text{i-C}_3\text{F}_7)_2$ und Iodbenzol. Die ^{199}Hg -NMR-Daten von $\text{PhHg}(\text{i-C}_3\text{F}_7)_2$ und $\text{ClHg}(\text{i-C}_3\text{F}_7)_2$ werden in Sektion 3.2 beschrieben.

Es zeigt sich, daß Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen im Gegensatz zu den homologen Perfluoralkylkupfer(I)-Verbindungen keine universell einsetzbaren Perfluoralkylgruppenüberträger darstellen. Die polare Übertragungsreaktion gelingt nur mit sehr weichen Lewis-Säuren. Falls eine Übertragungsreaktion eintritt, reagieren die Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen bedeutend schneller und selektiver als die entsprechenden Bis(perfluoralkyl)cadmium-Verbindungen.

3. Experimenteller Teil

Die Bis(perfluoralkyl)cadmium-Komplexe werden nach [11,28] dargestellt. Silbernitrat wird ohne vorherige Reinigung eingesetzt. Alle Arbeiten werden unter N_2 -Atmosphäre in einem abgedunkelten Abzug durchgeführt. Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen sind in Lösungsmitteln mit guten Donatoreigenschaften problemlos für kurze Zeit dem Tageslicht aussetzbar. Zur Bestimmung der Löslichkeit von AgNO_3 werden 10 ml einer gesättigten Lösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und in Wasser aufgenommen, ggf. wird mit Salpetersäure aufgeschlossen. Das Silbernitrat wird mit einer eingestellten NaCl -Lösung ausgefällt und das überschüssige Chlorid mit Silbernitrat zurücktitriert.

Die ^{19}F -NMR-Spektren werden mit einem Bruker-NMR-Gerät AC200 (^{19}F 188,3 MHz) und die 2D-NMR-Spektren mit einem Bruker-NMR-Gerät AMX300 (^{19}F 282,4 MHz, ^{199}Hg 53,5 MHz, ^{109}Ag 14,0 MHz) aufgenommen. Als externe Standardsubstanzen dienen CCl_3F für ^{19}F , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (1 M in D_2O) für ^{199}Hg und AgNO_3 (1 M in D_2O) für ^{109}Ag . Die Standardbestim-

mung für die ^{109}Ag -NMR-Messungen wurde wie in Lit. [4] beschrieben durchgeführt.

Die $^{109}\text{Ag}/^{19}\text{F}$ korrelierten NMR-Spektren [29] wurden mit einem Invers-Meßkopf der Firma Bruker im Bereich von -500 bis $+2500$ ppm über HMQC gemessen. Zur exakten Bestimmung der chemischen Verschiebung wurde der Meßbereich anschließend eingengt. T_1 -Zeiten wurden über die Inversion-Recovery-Technik bestimmt.

3.1. Allgemeine Darstellungsmethoden für Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen

Eine Lösung des entsprechend komplexierten $\text{Cd}(\text{R})_2 \cdot 2\text{D}$ wird auf etwa -35°C gekühlt. Eine äquinomale Menge Silbernitrat wird hinzugegeben und das Reaktionsgemisch kräftig gerührt. Zur Darstellung von Trifluormethylsilber(I)-Verbindungen wird die Lösung zur Vermeidung von Disproportionierungsreaktionen (vgl. Sektion 2.1 und Lit. [4]) bei -35°C belassen. Nach einer halben Stunde bei einer Reaktionstemperatur von -30°C wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Je nach dargestellter Perfluoralkylsilber(I)-Verbindung und verwendetem Lösungsmittel variiert die Reaktionszeit bei Raumtemperatur zwischen 15 Minuten und 8 Stunden. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie. Im Laufe der Umsetzung fällt Cadminnitrat aus. Bei manchen Ansätzen scheidet sich während des Auftauens der Reaktionslösung kolloidal verteiltes Silber ab. Vor der NMR-spektroskopischen Untersuchung sowie Umsetzungen mit Halogenverbindungen werden die Reaktionslösungen ggf. vom Bodenkörper abgetrennt. Die Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen enthaltenden Lösungen sind im Tiefkühlschrank mehrere Tage stabil. Zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung werden die freien Silberionen ausgefällt. Dazu haben sich in DMF als Lösungsmittel RbI und in Triethylamin als Lösungsmittel Benzylchlorid bewährt. Dabei kommt es zur Bildung von Silberchlorid und dem $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$ -Kation.

Die NMR-Daten der Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen in DMF und Triethylamin bei -30°C sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

3.2. Reaktionen von Pentafluorethylsilber mit Elementhalogeniden

Testreaktionen werden in DMF und Triethylamin als Lösungsmittel bei -30°C , 0°C und Raumtemperatur von Pentafluorethylsilber und verschiedenen Halogenverbindungen durchgeführt. Keine Perfluoralkylgruppenübertragung wird mit Rb^+ , BaCl_2^+ , AlCl_3^+ , GaCl_4^+ , $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, InCl_3^+ , TlCl , TlCl_3 , BiBr_3^+ , $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$, $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}^+$, PbCl_2^+ , SbCl_3^+ , SeBr_4^+ , TeCl_4^+ , Cu^+ , ZnBr_2^+ , CdCl_2^+ , XeF_2 (bei -30°C , bei Raumtemperatur

entsteht HF und als Folgeprodukt C_2F_5H , die Bildung von C_6F_6 wird nicht beobachtet) CH_3I^+ , C_6H_5I , $C_6H_5CH_2Cl^+$, $C_6H_5COCl^+$ und $i-C_3F_7I$ beobachtet.

Bei diesen Reaktionen wird das Ausfällen von Silberhalogeniden beobachtet, wobei sich bei Umsetzungen mit organischen Halogeniden in Triethylamin quartäre Triethylammonium-Ionen bilden.

Die Übertragungsreaktion geht in DMF als Lösungsmittel bei Einsatz von Cl_2 , I_2 , ICl , $HgCl_2$, Hg_2Cl_2 , $Hg(NO_3)_2$, $Hg_2(NO_3)_2$, C_6H_5HgCl . Die Reaktionen der verschiedenen Perfluoralkylsilber(I)-Verbindungen mit C_6H_5HgCl erfolgen in DMF bei $-30^\circ C$ bis Raumtemperatur. C_6H_5HgCl wird stöchiometrisch als Feststoff zugegeben. Die ^{19}F -NMR-Daten von $C_6H_5HgR_f$ ($R_f = CF_3$, C_2F_5 , $n-C_3F_7$, $n-C_4F_9$ [27], $i-C_3F_7$ [30]) sind mit den in der Literatur angegebenen Werten identisch.

$^{199}Hg\{^1H\}$ -NMR-Daten in CH_2Cl_2 : -1082 ppm $C_6H_5Hg\ i-C_3F_7$ (d. sept.) $^2J(^{199}Hg-^1H) = 363$ Hz, $^3J(^{199}Hg-^{19}F) = 98$ Hz, in DMF: -1153 ppm $C_6H_5Hg\ i-C_3F_7$ (d. sept.) $^2J(^{199}Hg-^{19}F) = 353$ Hz, $^3J(^{199}Hg-^{19}F) = 98$ Hz), -1449 ppm $ClHg\ i-C_3F_7$ (d. multi.) $^2J(^{199}Hg-^{19}F) = 600$ Hz

Dank

Wir danken Frau Dr. M. Schollmeyer und Frau Dipl.-Chem. E. Walter für die Aufnahme der $^{109}Ag/^{19}F$ korrelierten NMR-Spektren, sowie Frau Dipl.-Chem. U. Drexler, Herrn Dipl.-Chem. R. Klünsch und Herrn Dipl.-Chem. C. Schorn für wertvolle Diskussionen. Der DFG und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für materielle Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- [1] W.T. Miller Jr., R.J. Burnard, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 7367.
- [2] B.L. Dyatkin, B.I. Martynov, L.G. Martynova, N.G. Kizim, S.R. Sterlin, Z.A. Stumbrevichute, L.A. Fedonov, J. Organomet. Chem. 57 (1973) 423.
- [3] K.J. Klabunde, J. Fluorine Chem. 7 (1976) 95.
- [4] W. Dukat, D. Naumann, Rev. Chim. Miner. 23 (1986) 589.
- [5] K.J. Klabunde, Acc. Chem. Res. 8 (1975) 393.
- [6] D.J. Burton, Z.-Y. Yang, Tetrahedron 48 (1992) 189.
- [7] D. Naumann, M. Finke, H. Lange, W. Dukat, W. Tyrta, J. Fluorine Chem. 56 (1992) 215.
- [8] F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, VCH, Weinheim, 4. Auflage, 1982, S. 985.
- [9] R.R. Burch, J.C. Calabrese, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 5359.
- [10] H.K. Nair, J.A. Morrison, J. Organomet. Chem. 376 (1989) 149.
- [11] D. Naumann, K. Glinka, W. Tyrta, Z. Anorg. Allg. Chem. 594 (1991) 95.
- [12] V. Gutmann, The Donor Acceptor Approach to Molecular Interactions, Plenum, New York, 1978.
- [13] R.W. Taft, N.J. Pienta, M.J. Kamlet, E.M. Arnett, J. Org. Chem. 46 (1981) 661.
- [14] (a) G. van Koten, J.G. Noltes, A.L. Spek, J. Organomet. Chem. 159 (1978) 441. (b) A. Camus, N. Marsich, J. Organomet. Chem. 21 (1970) 249. (c) T. Ikariya, A. Yamamoto, J. Organomet. Chem. 72 (1974) 145.
- [15] D. Naumann, W. Tyrta, J. Organomet. Chem. 368 (1989) 131.
- [16] J.G. Noltes, G. van Koten, in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Hsgr.), Comprehensive Organometallic Chemistry, vol. 2, Pergamon, Oxford, 1982, S. 709.
- [17] Handbook of Chemistry and Physics, CRC, New York, 1980, 60. Auflage, S. B-280 ff.
- [18] D. Naumann, W. Wessel, W. Tyrta, T. Roy, in Vorbereitung.
- [19] J. Kronenbitter, U. Schweizer, A. Schwenk, Z. Naturforsch. Teil A: 35 (1980) 319.
- [20] C.W. Burgess, R. Koschmieder, W. Sahn, A. Schwenk, Z. Naturforsch. Teil A: 28 (1973) 1753.
- [21] K. Endo, K. Matsushita, K. Deguchi, K. Yamamoto, S. Suzuki, K. Futaki, Chem. Lett. (1982) 1497.
- [22] R. Benn, H. Günther, Angew. Chem. 95 (1983) 381.
- [23] K. Jucker, W. Sahn, A. Schwenk, Z. Naturforsch. Teil A: 31 (1976) 1532.
- [24] W. Gombler, H. Lange, D. Naumann, J. Magn. Reson. 89 (1990) 10.
- [25] R.K. Kagaris, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 1377.
- [26] D. Naumann, W. Strauß, W. Tyrta, J. Organomet. Chem. 407 (1991) 1.
- [27] H. Layeghi, D. Naumann, W. Tyrta, J. Organomet. Chem. 441 (1992) 355.
- [28] H. Lange, D. Naumann, J. Fluorine Chem. 26 (1984) 1.
- [29] (a) A. Bax, S. Subramanian, J. Magn. Reson. 67 (1986) 565; (b) A. Bax, R.H. Griffey, B.L. Hawkins, J. Magn. Reson. 55 (1983) 301.
- [30] E.V. Maskaeva, V.V. Bashilov, M.V. Galakhov, V.I. Sokolov, Organomet. Chem. (USSR) 4 (1991) 446 (Engl. Transl.).