

## FULMINATO-METALLVERBINDUNGEN

## VI\*. DARSTELLUNG UND IR-SPEKTREN VON ALKYL- UND ARYLQUEECK-SILBER- UND -THALLIUMFULMINATEN

WOLFGANG BECK UND ERICH SCHUIERER

*Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)*

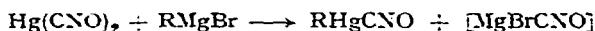
(Eingegangen den 10. Juli 1964)

Alkyl- und Arylquecksilberverbindungen des Typs  $\text{RHgX}$  ( $\text{X} = \text{Halogen, SCN, CN, etc.}$ ) sind schon lange bekannt. Die Eigenschaften dieser Verbindungen werden im wesentlichen durch die Elektronegativität der Gruppe  $\text{X}$  bestimmt. Im Gegensatz zu den salzartigen Fluoriden  $\text{RHgF}$  liegen in den Alkyl- und Arylquecksilberverbindungen  $\text{RHgX}$  mit  $\text{X} = \text{Br, J, CN, CH}_3\text{COO}$  kovalente  $\text{Hg-X}$ -Bindungen vor<sup>2</sup>. Die Diorganylthalliumverbindungen  $\text{R}_2\text{TlX}$  sind hingegen meist ionisch gebaut<sup>2</sup>. Für  $(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^+\text{J}^-$  wurde wie für die isoelektronischen Quecksilberdiorganyle eine lineare  $\text{CH}_2\text{-Tl}^+\text{-CH}_3$ -Struktur festgestellt<sup>3</sup>.

Unsere bisherigen Untersuchungen über das komplexchemische Verhalten des Fulminations liessen nun erwarten, dass auch entsprechende *Organoquecksilber-* und *-thalliumfulminate* existieren sollten. Tatsächlich sind diese Verbindungen leicht zugänglich. So führt die Umsetzung von Benzylquecksilberchlorid und Kaliumfulminat in methanolischer Lösung unter Abspaltung von Kaliumchlorid zu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgCNO}$ . Phenyl- und *o*-Tolylquecksilberfulminat bilden sich aus Quecksilberfulminat und den entsprechenden Quecksilberdiorganylen in siedendem Benzol durch Synproportionierung nach ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \textit{o}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ )



Arylquecksilberfulminate können auch durch Umsetzung von Knallquecksilber und Arylmagnesiumbromid im Molverhältnis 1:1 in ätherischer Lösung gemäss ( $\text{R} = \text{phenyl, 1-naphthyl}$ )



dargestellt werden. Diese Reaktion erscheint insofern bemerkenswert, da man eigentlich annehmen könnte, dass der Angriff des Phenylmagnesiumbromids zunächst an der Fulminatgruppe  $\text{CNO}$  erfolgt<sup>4</sup>. Versuche, durch Anwendung eines grossen Überschusses an Grignardreagens, eine Addition von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  an die Fulminatgruppe zu erzwingen, führten zu Diphenylquecksilber. Die farblosen, kristallinen Alkyl- und Arylquecksilberfulminate  $\text{RHgCNO}$  sind in polaren Lösungsmitteln wie Aceton und Alkohol gut löslich; die Arylverbindungen sind gegenüber Knall-

\* V. Mitteilung, siehe Ref. 1.

quecksilber thermisch wesentlich stabiler (vgl. Tabelle 1). Nach Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol sind diese Verbindungen monomer. In Aceton zeigen sie keine Leitfähigkeit und man kann in diesen Verbindungen eine kovalente lineare R-Hg-CNO-Bindung annehmen (*sp*-Bastardisierung).

TABELLE 1

ZERSETZUNGSPUNKTE VON ORGANOQUECKSILBERFULMINATEN

Verbindung	Zersetzungspunkt °C
Hg(CNO) <sub>2</sub>	~ 103
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> HgCNO	103–106
<i>o</i> -CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> HgCNO	155
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HgCNO	178
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> HgCNO <sup>a</sup>	156–157

<sup>a</sup> C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> = 1-naphthyl.

Diphenyl- und Dimethylthalliumfulminat werden durch Umsetzung der entsprechenden wasserlöslichen Diorganylthallium(III)fluoride mit Natriumfulminat erhalten. Diphenylthalliumfulminat, eine in Wasser und in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlösliche Substanz, ist thermisch recht stabil und lagert sich beim trockenen Erhitzen auf 200° allmählich in das isomere Diphenylthalliumisocyanat (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TlNCO um. Dies lässt sich durch Vergleich mit Diphenylthalliumisocyanat [ $\nu(\text{CN})$  bei 2135 cm<sup>-1</sup>], das aus (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TlF und KOCN erhalten wurde, nachweisen. Eine solche Umlagerung Fulminat → Cyanat bzw. Isocyanat wurde schon oft beobachtet, wie z.B. bei der thermischen Zersetzung von Triphenylsilyl- und -bleifulminat<sup>1</sup>. Auch beim vorsichtigen Erhitzen von Alkalifulminaten wandelt sich Fulminat in Cyanat um<sup>2</sup>. Beachtung verdient in diesen Zusammenhang die Reaktion von Silberfulminat mit Alkyl- oder Acylhalogeniden, die zu Isocyanatderivaten führt<sup>1</sup>. Ebenso konnten wir bei der Säurezersetzung der Fulminat-Komplexe [Fe(CNO)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> und [Fe(CN)<sub>5</sub>CNO]<sup>4-</sup> (Ref. 6) Isocyanensäure nachweisen. Von einer Aufklärung des Mechanismus dieser Umlagerung erwarten wir uns einen weiteren Einblick in die Chemie der Fulminato-Metallverbindungen.

Dimethylthalliumfulminat ist im Gegensatz zur entsprechenden Phenylverbindung (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TlCNO äusserst explosiv, in Wasser leicht löslich und ionogen gebaut. In Wasser liegt dabei das reine Fulminat vor, da die IR-Absorptionsfrequenzen einer wässrigen Lösung von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TlCNO mit denen der Alkalifulminate<sup>5</sup> übereinstimmen. Die (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Tl-Gruppe verhält sich wie die Alkaliionen.

#### IR-SPEKTREN

Die IR-Spektren wurden in Nujol aufgenommen. Neben den Valenzschwingungen des Fulminatrestes\*, die bei 2050–2200 cm<sup>-1</sup> (asymmetrische CNO-Valenzschwingung  $\nu_2$ ) und 1070–1200 cm<sup>-1</sup> (symmetrische CNO-Valenzschwingung  $\nu_1$ ) auftreten, interessierte vor allem der Bereich von 600–300 cm<sup>-1</sup>. In diesem Gebiet sind die CNO-

\* Über die IR-Spektren von einfachen und komplexen Metallfulminaten wird an anderer Stelle eingehend berichtet. Vgl. auch W. Beck, Habilitationsschrift, Technische Hochschule München 1963.

Deformationsschwingung ( $\nu_2$ ) sowie die Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingungen zu erwarten.

### Quecksilberverbindungen

Die Normalschwingungen der Fulminatgruppe der Organoquecksilberfulminate unterscheiden sich in ihrer Lage nur geringfügig von denen des Knallquecksilbers

TABELLE 2

IR-ABSORPTIONSFREQUENZEN<sup>a</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ ) VON QUECKSILBERFULMINAT UND ORGANOQUECKSILBERFULMINATEN  $\text{RHgCNO}$  (fest in Nujol)

Zuordnung	$\text{Hg}(\text{CNO})_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCNO}$	$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{HgCNO}$	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{HgCNO}^b$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgCNO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgCl}$
$\text{CNO}(2\nu_1)$	2465 m	2383 m	2393 m	2409 w	2448 m	—
$\text{CNO}(\nu_3)$	2200 s	2194 s	2193 s	2187 s	{ 2181 m <sup>c</sup> 2162 m	—
$\text{CNO}(\nu_1)$	1205 s	1200 s	1209 s	1212 s	{ 1228 s 600 m	— 586 s
$\text{CNO}(\nu_2)$	{ 488 m 481 m	484 m-s	—	{ 532 m-s 486 m	{ 558 w 493 m 482 m	— 549 m
$r(\text{Hg}-\text{C})$	—	450 s	—	407 s	453 s	450 ss
$r(\text{Hg}-\text{CNO})$	340 s(b)	314 s(b)	—	334 s(b)	313 s(b)	—

<sup>a</sup> Intensität: s = stark, ss = sehr stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, sh = Schulter. <sup>b</sup>  $\text{C}_{10}\text{H}_7 = 1\text{-Naphthyl}$ . <sup>c</sup> In Benzol-Lösung tritt nur eine  $\nu_3$ -Schwingung bei  $2172 \text{ cm}^{-1}$  auf.

(vergl. Tabelle 2). Die meist grosse Intensität der  $2\nu_1$  Schwingung kann auf Fermi-Resonanz mit der gleichrassigen  $\nu_3$ -Schwingung zurückgeführt werden. Die CNO-Deformationsschwingungen werden bei  $480 \text{ cm}^{-1}$ , die Hg-C-Valenzschwingungen (Hg-Organyl) bei  $400\text{--}450 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Charakteristisch ist die bei ca.  $330 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachtende sehr intensive und breite Absorption, die wir—unter der Annahme einer  $\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}$ -Bindung—der Hg-CNO-Valenzschwingung zuordnen. Die Struktur von Knallquecksilberfulminat ist jedoch unseres Wissens noch nicht eindeutig bestimmt, sodass diese Banden bei  $300 \text{ cm}^{-1}$  auch die Hg-O-Schwingungen darstellen könnten, zumal in diesem Bereich die Metall-Sauerstoff-Valenzschwingungen von Pyridin-N-oxid-Metallkomplexen festgestellt wurden<sup>7</sup>.

### Thalliumverbindungen

Zur Zuordnung der Frequenzen von Dimethyl- und Diphenylthalliumfulminat wurden auch die entsprechenden Halogenide untersucht. Bemerkenswert ist die ungewöhnlich geringe Intensität der  $\text{CH}_3$ -Valenz- und -Deformationsschwingungen der Dimethylthalliumderivate, während die Bande bei  $800 \text{ cm}^{-1}$ , die der  $\text{CH}_3$ -“rocking“-Schwingung  $\rho(\text{CH}_3)$  zuzuordnen ist, sehr intensiv auftritt (vgl. Tabelle 3). Dies ist wohl auf die positive Ladung am Thalliumatom zurückzuführen. Bei streng linearer  $\text{R}-\text{Tl}^+-\text{R}$ -Anordnung sollte nur die asymmetrische Tl-C-Valenzschwingung auftreten, die bei  $550 \text{ cm}^{-1}$  [ $(\text{CH}_3)_2\text{TlX}$ ] und  $450 \text{ cm}^{-1}$  [ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TlX}$ ] gefunden wird (Tabellen 3 und 4). Die IR-Spektren von  $(\text{CH}_3)_2\text{TlCNO}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{TlF}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TlBr}$  zeigen noch eine weitere Absorption bei niedrigeren Wellenzahlen. Diese Bande kann der an sich verbotenen symmetrischen Tl-C-Schwingung zugeschrieben werden, die durch Sym-

metrierniedrigung im Kristall IR-aktiv werden kann. Das Auftreten der  $\nu_s(\text{Ti-C})$ -Schwingung könnte jedoch auch dadurch erklärt werden, dass in diesen Diorganylthalliumverbindungen kein symmetrisch-lineares  $\text{R-Ti}^+-\text{R}$ -Ion vorliegt. Erwartungsgemäss werden bei dem ionogenen Dimethylthalliumfulminat neben der CNO-Deformationsschwingung keine weiteren Banden im CsBr-Bereich beobachtet; die entsprechende Phenylverbindung weist dagegen eine intensive Absorption bei  $260\text{ cm}^{-1}$  auf, die wir der  $\text{Ti-CNO}$ -Valenzschwingung zuordnen.

TABELLE 3

IR-ABSORPTIONSFREQUENZEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) VON DIMETHYLTHALLIUMFULMINAT, -FLUORID UND -CHLORID

Zuordnung	$(\text{CH}_3)_2\text{TiCNO}$	$(\text{CH}_3)_2\text{TiF}$	$(\text{CH}_3)_2\text{TiCl}$
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	3040 w	3030 w	3030 w
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2960 w	2940 w	2935 w
$\text{CNO}(2\nu_1)$	2159 m-s	—	—
$\text{CNO}(\nu_3)$	2001 s	—	—
$2 \times \text{SoO}$	1584 ww	—	1580 ww
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1411 w(b)	1400 w(b)	1390 ww(b)
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1180 ww, 1162 w	1185 w	1185 w
$\text{CNO}(\nu_1)$	1100 (sh), 1080 ss	—	—
$\rho(\text{CH}_3)$	804 ss(b)	792 ss(b)	797 ss(b)
$\nu_{as}\text{-Ti}-(\text{CH}_3)_2$	551 s	546 s	—
$\nu_s\text{-Ti}-(\text{CH}_3)_2$	477 s	471 m-s	—
$\text{CNO}(\nu_2)$	461 m	—	—

TABELLE 4

IR-ABSORPTIONSFREQUENZEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) VON DIPHENYLTHALLIUMFULMINAT UND -BROMID

Zuordnung	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiCNO}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiBr}$
$\text{CNO}(2\nu_1)$	2145 w	—
$\text{CNO}(\nu_3)$	2042 s	—
$\text{CNO}(\nu_1)$	1072 s	—
$\text{CNO}(\nu_2)$	488 m	—
$\nu_{as}\text{-Ti}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	400 ss, 455 (sh)	452 s
$\nu_s\text{-Ti}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	—	410 s
$\nu(\text{Ti-CNO})$	260 s	—

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Umsetzungen wurden in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

(1) Benzylquecksilberfulminat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgCNO}$ 

Eine Lösung von 2.5 g (7.65 mMol) Benzylquecksilberchlorid in Methanol wird mit 50 ml einer methanolischen Kaliumfulminatlösung vereinigt.—Die methanolische KCNO-Lösung wird durch Schütteln von 1.5 g (5.3 mMol) Knallquecksilber mit überschüssigem 3%igen Kaliumamalgam unter Methanol erhalten<sup>8</sup>. Bei der Darstellung dieser Alkalifulminatlösungen ist Kühlung unbedingt erforderlich, da sonst schwere Explosionen auftreten können.—Das gebildete KCl wird abfiltriert, das Filtrat mit Wasser versetzt und der entstehende Niederschlag zur Reinigung mit

Äther digeriert und aus Aceton-Wasser umkristallisiert. Schwach gelbe, lange Nadeln vom Schmp. 103–106° (unter Zersetzung), die sich in Benzol, Aceton und Methanol leicht lösen; in Wasser und Äther sind sie unlöslich. (Gef.: Hg, 59.41; N, 4.46.  $C_8H_7HgNO$  ber.: Hg, 60.10; N, 4.20 %.)

(2) *Phenylquecksilberfulminat*  $C_6H_5HgCNO$

(a) Diphenylquecksilber (2.2 g, 6.2 mMol), gelöst in 50 ml Benzol, werden mit 2.0 g (7.1 mMol) Quecksilberfulminat 1½ Stunden am Rückfluss auf dem Wasserbad erwärmt. Die Apparatur wurde durch Schutzgitter gesichert. Die abgekühlte Lösung wird abdekantiert, der feste Rückstand zur Entfernung von nicht umgesetztem Diphenylquecksilber mehrmals mit Äther digeriert und sodann in Aceton gelöst. Die farblose filtrierte Lösung wird schliesslich mit Wasser versetzt und der Niederschlag aus Aceton-Wasser umkristallisiert. Farblose Nadeln, vom Schmp. 178° (unter Zersetzung), die sich in Aceton, Alkohol, Dioxan leicht, in Benzol nur mässig lösen und in Wasser unlöslich sind. In der Flamme verbrennt Phenylquecksilberfulminat ohne zu explodieren. (Gef.: Hg, 61.9; N, 4.49; Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol, 316.  $C_7H_5HgNO$  ber.: Hg, 62.75; N, 4.38 %; Mol.-Gew., 319.7.)

(b) Phenylquecksilberfulminat wird auch durch 10-stündiges Erhitzen auf 80° von  $Hg(CNO)_2$  und einer benzolischen Lösung von  $Hg(C_6H_5)_2$  im Bombenrohr erhalten.

(c) Ferner bildet sich  $C_6H_5HgCNO$  durch Umsetzung von Knallquecksilber mit Phenylmagnesiumbromid. Dazu werden 4.55 g (16.0 mMol)  $Hg(CNO)_2$  mit einer ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid [aus 2.5 g (16.0 mMol) Brombenzol und 0.4 g Magnesium in 7 ml Äther] 2 Stunden am Rückfluss erwärmt und das Reaktionsgemisch anschliessend mit 20 ml 2.N-Essigsäure hydrolysiert. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird wie unter (2a) beschrieben aufgearbeitet. Bei der Umsetzung von 23.2 g (128 mMol) Phenylmagnesiumbromid mit 3.64 g (12.8 mMol)  $Hg(CNO)_2$  in Äther wird Diphenylquecksilber (Schmp. 122–123°) erhalten.

(3) *o-Tolylquecksilberfulminat*  $o-CH_3C_6H_4HgCNO$

Die Verbindung wird wie Phenylquecksilberfulminat aus 1.02 g (2.67 mMol) Di-tolylquecksilber (dargestellt wie Diphenylquecksilber aus  $HgCl_2$  und *o*-Tolylmagnesiumbromid im Molverhältnis 1:11) und 0.87 g (3.05 mMol)  $Hg(CNO)_2$  in siedendem Benzol erhalten und gereinigt. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton-Wasser erhält man schwach gelbe durchsichtige Blättchen vom Schmp. 155° (unter Zersetzung), die sich in Aceton leicht, in Benzol mässig lösen; in Wasser und Äther sind sie praktisch unlöslich. (Gef.: Hg, 59.87; N, 4.22.  $C_8H_7HgNO$  ber.: Hg, 60.10; N, 4.20 %.)

(4) *1-Naphthylquecksilberfulminat*  $C_{10}H_7HgCNO$

1-Naphthylmagnesiumbromid, bereitet aus 2.54 g (12.3 mMol) 1-Bromnaphthalin und 0.3 g Magnesium, wird mit 3.5 g (12.3 mMol) Knallquecksilber in 20 ml Äther 3 Stunden am Rückfluss erhitzt; anschliessend wird wie oben verfahren. Kleine, gelbe Nadeln vom Schmp. 156–157° (unter Zersetzung), die in Aceton leicht löslich sind; in Benzol, Alkohol, Wasser und Äther sind sie schwerlöslich. (Gef.: Hg, 54.09; N, 3.82.  $C_{11}H_7HgNO$  ber.: Hg, 54.25; N, 3.79 %.)

(5) *Diphenylthalliumfulminat*  $(C_6H_5)_2TlCNO$

Aus 1.65 g (3.76 mMol) Diphenylthalliumbromid und 0.5 g (3.95 mMol) Silber-

fluorid wird eine wässrige Lösung von Diphenylthalliumfluorid<sup>9</sup> hergestellt. Diese wird mit einer wässrigen Lösung von Natriumfulminat (aus 2.1 g feuchtem Knallquecksilber und 40 g 3%-igem Natriumamalgam) versetzt. Die ausgefallene, weisse Substanz wird abfiltriert, mit viel Wasser und Äther gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Schmp. 290–305° (unter Zersetzung). (Gef.: C, 39.16; H, 2.75; N, 3.26. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>NOTl ber.: C, 39.00; H, 2.52; N, 3.50%.)

(6) *Dimethylthalliumfulminat* (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TlCNO

Dimethylthalliumfluorid<sup>9</sup> (1.69 g, 6.64 mMol) werden mit 5 ml einer wässrigen Natriumfulminatlösung, die 0.278 g (6.64 mMol) Fulminat enthält, umgesetzt. Der Gehalt an Fulminat wurde titrimetrisch bestimmt<sup>8</sup>. Ein Fulminatüberschuss ist zu vermeiden, da sich sonst fulminatreichere Thallium-Komplexe bilden können. Die klare Lösung wird in einem Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum bei 25–30° bis zur beginnenden Kristallisation vorsichtig eingengt. Da äusserst explosive, farblose Dimethylthalliumfulminat wird in Form von durchscheinenden, faserigen Kristallen erhalten. Zur Mikroelementaranalyse von C und H wird die explosive Substanz in einem Platinschiffchen mit Quarzpulver vorsichtig vermischt; ausserdem wird vor der eigentlichen Verbrennung das Verbrennungsrohr mit der eingebrachten Substanz vorsichtig von aussen mit einer Sparflamme erwärmt, sodass eine gemässigte Zersetzung der Substanz erfolgt. Thallium wurde—nach Zersetzung einer wässrigen Lösung von ca. 2 mg Substanz mit conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>—polarographisch<sup>10</sup> bestimmt. (Gef.: C, 13.63; H, 2.21; N, 4.67; Tl, 74.6. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NOTl ber.: C, 13.01; H, 2.17; N, 5.06; Tl, 74.0%.)

(7) *IR-Spektren*

Die IR-Spektren der Verbindungen wurden in Nujol mit einem Perkin Elmer IR-Spektrophotometer Mod. 21 mit LiF-, NaCl- und CsBr-Optiken aufgenommen. Im Bereich von 6–15 μ wurde teilweise ein Infracord Gerät Mod. 137 mit NaCl-Optik verwendet. Die Dimethylthalliumsalze wurden auch als Presslinge in KBr vermessen.

DANK

Herrn Professor Dr. Dr.h.c. W. HIEBER danken wir herzlich für das stets fördernde Interesse an unseren Arbeiten sowie für die Überlassung von Institutsmitteln. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie sind wir für die wertvolle Unterstützung zu grossem Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Organoquecksilberfulminate RHgCNO (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, o-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 1-Naphthyl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>) werden durch Umsetzung von Knallquecksilber mit Quecksilberdiorganyle oder Arylmagnesiumbromid dargestellt. Dimethyl- und Diphenylthalliumfulminat entstehen aus den entsprechenden wasserlöslichen Fluoriden mit Alkalifulminaten. Im Gegensatz zu den Arylmetallverbindungen ist das ionogene (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Tl-CNO<sup>-</sup> wie die Alkalifulminate sehr explosiv. Die IR-Spektren der Verbindungen werden beschrieben und die Frequenzen zugeordnet.

## SUMMARY

Organomercury fulminates  $RHgCNO$  ( $R = C_6H_5$ ,  $o-CH_3C_6H_4$ , 1-naphthyl,  $C_6H_5CH_2$ ) can be prepared by reaction of mercury fulminate with diorganylmercury or arylmagnesium bromide. Dimethyl- and diphenylthallium fulminate are obtained from the corresponding fluorides and alkali fulminates. Contrary to the arylmetal compounds the ionic  $(CH_3)_2Tl^+CNO^-$  is like the alkali fulminates very explosive. The infrared spectra are described and the frequencies have been assigned.

## LITERATUR

- 1 W. BECK UND E. SCHUIERER, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3517.
- 2 G. E. COATES, *Organo-Metallic Compounds*, 2nd ed., Methuen, London, 1960.
- 3 H. M. POWELL UND D. M. CROWFOOT, *Z. Krist.*, 87 (1934) 370.
- 4 H. WIELAND, *Die Knallsäure, Sammlung chem. u. chem.-technischer Vorträge, XIV*, Enke, Stuttgart, 1909, S. 424.
- 5 W. BECK, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 341.
- 6 W. BECK, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 333 (1964) 115.
- 7 S. I. SHUPACK UND M. ORCHIN, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 374; A. VINCIGUERRA, P. G. SIMPSON, Y. KAKIUTI UND J. V. QUAGLIANO, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 286.
- 8 L. WÖHLER, *Ber.*, 38 (1905) 1354; 62 (1929) 2742.
- 9 E. KRAUSE UND A. VON GROSSE, *Ber.*, 58 (1925) 272 und die dort zit. Lit.
- 10 J. HEYROVSKÝ, *Polarographie*, Springer, Wien, 1941, S. 329; J. HEYROVSKÝ UND P. ZUMAN, *Einführung in die Praktische Polarographie*, VEB Verlag Technik, Berlin, 1959, S. 41.

*J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 55-61