Neue Synthesen und Kristallstrukturen von Bis(fluorphenyl)quecksilber, $Hg(R_f)_2$ (R_f = C_6F_5, 2,3,4,6-F_4C_6H, 2,3,5,6-F_4C_6H, 2,4,6-$F_3C_6H_2$, 2,6-$F_2C_6H_3$)

Dieter Naumann* und Frank Schulz

Köln, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juni 2004.

Inhaltsübersicht. Bis(fluorphenyl)quecksilber-Verbindungen, $Hg(R_f)_2$ (R_f = C_6F_5, C_6HF_4, $C_6H_2F_3$, $C_6H_3F_2$), werden durch Reaktionen von HgF_2 mit Me_3SiR_f in sehr guten Ausbeuten dargestellt. Die Kristallstrukturen von $Hg(2,3,4,6\text{-}F_4C_6H)_2$ (monoklin, $P2_1/n$), $Hg(2,3,5,6\text{-}F_4C_6H)_2$ (monoklin, $C2/m$), $Hg(2,4,6\text{-}F_3C_6H_2)_2$ (monoklin, $P2_1/c$) und $Hg(2,6\text{-}F_2C_6H_3)_2$ (triklin, $P\bar{1}$) werden beschrieben.

New Syntheses and Crystal Structures of Bis(fluorophenyl) Mercury, $Hg(R_f)_2$ (R_f = C_6F_5, 2,3,4,6-F_4C_6H, 2,3,5,6-F_4C_6H, 2,4,6-$F_3C_6H_2$, 2,6-$F_2C_6H_3$)

Abstract. Bis(fluorophenyl) mercury compounds, $Hg(R_f)_2$ (R_f = C_6F_5, C_6HF_4, $C_6H_2F_3$, $C_6H_3F_2$), are prepared in good yields by the reactions of HgF_2 with Me_3SiR_f. The crystal structures of $Hg(2,3,4,6\text{-}F_4C_6H)_2$ (monoclinic, $P2_1/n$), $Hg(2,3,5,6\text{-}F_4C_6H)_2$ (monoclinic, $C2/m$), $Hg(2,4,6\text{-}F_3C_6H_2)_2$ (monoclinic, $P2_1/c$) and $Hg(2,6\text{-}F_2C_6H_3)_2$ (triclinic, $P\bar{1}$) are described.

Keywords: Mercury; Fluorophenyl compounds; Crystal structures

Einleitung

In der Literatur sind mehrere Synthesemethoden für Bis(fluorphenyl)quecksilber-Verbindungen beschrieben worden [z.B. 1, 2]. In Anlehnung an die Ergebnisse, die bei der Umsetzung von HgF_2 und Me_3SiCF_3 den NMR-spektroskopischen Nachweis für die Bildung von $Hg(CF_3)_2$ brachten [3], beschreiben wir in dieser Arbeit ein weiteres allgemeines Syntheseverfahren für Bis(fluorphenyl)quecksilber-Verbindungen aus Trimethyl(fluorphenyl)silanen und Quecksilberfluorid sowie die Ergebnisse der bisher noch nicht beschriebenen Kristallstrukturen.

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

Die Darstellungen der Bis(fluorphenyl)quecksilber-Verbindungen gelingen einfach, wenn zu einer Suspension von HgF_2 in DMSO ein geringer Überschuss an Trimethyl(fluorphenyl)silan gegeben wird. Nach 48 bzw. 72 Stunden ist ^{19}F-NMR-spektroskopisch Me_3SiR_f nicht mehr nachweisbar. Die DMSO-Lösung wird in Wasser getropft; dabei fallen die Bis(fluorphenyl)quecksilber-Verbindungen aus. Nach Filtration und Trocknen werden die analytisch reinen Zielverbindungen in Ausbeuten zwischen 75 und 93 % erhalten.

$$HgF_2 + 2\ Me_3SiR_f \rightarrow Hg(R_f)_2 + 2\ Me_3SiF$$

(R_f = C_6F_5 (**1**), 2,3,4,6-F_4C_6H (**2**), 2,3,5,6-F_4C_6H (**3**), 2,4,6-$F_3C_6H_2$ (**4**), 2,6-$F_2C_6H_3$ (**5**))

Neben den Bis(fluorphenyl)quecksilber-Verbindungen werden ^{19}F-NMR-spektroskopisch noch Me_3SiF und geringe Mengen der entsprechenden Fluorbenzole detektiert. Schmelzpunkte, NMR- und Massen-Spektren zeigen gute Übereinstimmungen mit den in der Literatur beschriebenen Daten.

Versuche, durch Umsetzung von Hg_2F_2 mit $Me_3SiC_6F_5$ unter analogen Bedingungen Pentafluorphenylquecksilber(I)-Verbindungen zu erhalten, waren nicht erfolgreich. Neben Me_3SiF und C_6F_5H konnten nur C_6F_5Hg(II)-Verbindungen nachgewiesen werden.

Kristallstrukturen

Einkristalle der Bis(fluorphenyl)quecksilber-Verbindungen sind durch Sublimation erhältlich. Die Kristallstrukturen von $Hg(C_6F_5)_2$ (**1**) [4] und von $Hg(2,3,4,5\text{-}F_4C_6H)_2$ (**6**) [5] sind bereits beschrieben; dagegen ist über die Strukturen der übrigen in dieser Arbeit dargestellten Bis(fluorphenyl)-quecksilber-Verbindungen unseres Wissens bisher nicht berichtet worden.

In Tabelle 1 sind die Kristalldaten und Angaben zu den Strukturbestimmungen, in Tabelle 2 ausgewählte interatomare Abstände und Winkel zusammengefasst. Hg(2,3,4,6-

* Prof. Dr. D. Naumann
Institut für Anorganische Chemie
Universität zu Köln
Greinstraße 6
D-50939 Köln
Fax: 0221-470-5196
E-mail: d.naumann@uni-koeln.de

 © 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim **DOI: 10.1002/zaac.200400244**

Tabelle 1 $Hg(2,3,4,6\text{-}F_4C_6H)_2$ (**2**), $Hg(2,3,5,6\text{-}F_4C_6H)_2$ (**3**), $Hg(2,4,6\text{-}F_3C_6H_2)_2$ (**4**) und $Hg(2,6\text{-}F_2C_6H_3)_2$ (**5**) Kristalldaten und Angaben zu den Strukturbestimmungen.

	2	**3**	**4**	**5**
Summenformel	$C_{12}H_2F_8Hg$	$C_{12}H_2F_8Hg$	$C_{12}H_4F_6Hg$	$C_{12}H_6F_4Hg$
Molmasse /g mol^{-1}	498,73	498,73	462,74	426,76
Gitterparameter a /pm	499,8(1)	977,2(2)	485,0(1)	846,8(2)
b /pm	944,2(2)	783,2(1)	957,1(2)	1100,4(2)
c /pm	1296,3(4)	902,3(2)	1292,1(3)	1206,4(2)
				84,43(1)
β /°	100,55(3)	120,62(2)	100,49(3)	82,89(2)
				75,60(2)
Zellvolumen /nm^3	0,601(1)	0,594(1)	0,590(1)	1,078(1)
Formeleinheiten	2	2	2	4
Kristallsystem / Raumgruppe	monoklin / $P2_1/n$ (Nr. 14)	monoklin / C2/m (Nr. 12)	monoklin / $P2_1/c$ (Nr. 14)	triklin / $P\bar{1}$ (Nr. 2)
Kristallform / farbe	Säule / farblos	Säule / farblos	Säule / farblos	Polyeder / farblos
Kristallgröße /mm	0,2 · 0,2 · 0,1	0,3 · 0,15 · 0,1	0,2 · 0,1 · 0,1	0,2 · 0,2 · 0,15
Messtemperatur /K	293(2)	170(2)	293(2)	170(2)
Messgerät	Stoe IPDS I	Stoe IPDS II	Stoe IPDS I	Stoe IPDS II
		Mo-Kα (Graphit-Monochromator, λ = 71,073 pm)		
Messgeometrie	0 ≤ ψ ≤ 200°	0 ≤ ω ≤ 180°; ψ = 0°	0 ≤ ψ ≤ 200°	0 ≤ ω ≤ 180°; ψ = 0°
		0 ≤ ω ≤ 180°; ψ = 90°		0 ≤ ω ≤ 156°; ψ = 90°
	Δψ = 2°	Δω = 2°	Δψ = 2°	Δω = 2°
	100 Bilder	180 Bilder	100 Bilder	168 Bilder
Belichtungszeit /min	5	4	5	7
Absorptionskorrektur		numerisch, nach Kristallgestaltoptimierung [11, 12]		
$T_{min\,/\,max}$	0,1695 / 0,2120	0,0667 / 0,3740	0,1446 / 0,2110	0,0312 / 0,1637
Messbereich $\theta_{min\,/\,max}$ /°	2,7 / 26,0	2,6 / 26,0	2,7 / 26,0	1,9 / 26,0
Absorptionskoeffizient /mm^{-1}	12,887	13,041	13,108	14,305
Dichte Dx /(g/cm^3)	2,754	2,787	2,606	2,630
R_{int}	0,1012	0,0629	0,0599	0,0926
Strukturlösung	SHELXS-97 [13]	SHELXS-97 [13]	SIR-92 [14]	SIR-92 [14]
Sturkturverfeinerung		SHELXL-97[15]		
gemessene Reflexe	4671	2406	4564	14186
unabhängige Reflexe	1114	632	1094	4231
beobachtete Reflexe	608	631	643	2753
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]	[I > 2σ(I)]	[I > 2σ(I)]	[I > 2σ(I)]
R_1 (beob. / sämtl. Daten)	0,0373 / 0,0826	0,0222 / 0,0222	0,0271 / 0,0588	0,0329 / 0,0666
wR_2 "	0,0709 / 0,0812	0,0521 / 0,0521	0,0449 / 0,0491	0,0629 / 0,0690

Anmerkungen:
Für Verbindungen **3**, **4** und **5** wurden die H-Atome der Fourier Karte entnommen; Verbindung **2** wurde ohne Angabe von H-Atomen verfeinert.

Tabelle 2 Interatomare Abstände/pm und Winkel/° von Bis(fluorphenyl)quecksilber- Verbindungen $Hg(R_f)_2$

R_f	Hg−C[a)]	C−Hg−C	Torsionswinkel
C_6F_5 (**1**) [4]	210	176	60
$2,3,4,6\text{-}F_4C_6H$ (**2**)	205(1)	180(1)	0
$2,3,5,6\text{-}F_4C_6H$ (**3**)	208(1)	180(1)	0
$2,4,6\text{-}F_3C_6H_2$ (**4**)	205(1)	180(1)	0
$2,6\text{-}F_2C_6H_3$ (**5**)	206(1)−209(1)	177(1)	88
$2,3,4,5\text{-}F_4C_6H$ (**6**) [5]	210	180	0

[a)] Kovalenzabstand Hg−C: 221 pm [6]

$F_4C_6H)_2$ (**2**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit Z = 2 (Abbildung 1), $Hg(2,3,5,6\text{-}F_4C_6H)_2$ (**3**) in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) mit Z = 2 (Abbildung 2), $Hg(2,4,6\text{-}F_3C_6H_2)_2$ (**4**) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit Z = 2 (Abbildung 3) und $Hg(2,6\text{-}F_2C_6H_3)_2$ (**5**) in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit Z = 4 (Abbildung 4).

Die interatomaren Hg − C-Abstände und die C − Hg − C-Bindungswinkel zeigen gute Übereinstimmungen; die Hg − C-Abstände sind in allen Verbindungen deutlich kürzer als der Kovalenzabstand (221 pm [6]). Auffällig sind die Torsionswinkel der Fluorphenylgruppen, die bei den Verbindungen **2**, **3**, **4** und **6** 0° betragen, während für $Hg(C_6F_5)_2$ (**1**) ein Torsionswinkel von 60° angegeben wird und bei $Hg(2,6\text{-}F_2C_6H_3)_2$ (**5**) ein Winkel von 88° bestimmt wird. Für $Hg(C_6F_5)_2$ wird der Torsionswinkel durch abstoßende Wechselwirkungen der *ortho*-Fluoratome der beiden C_6F_5-Gruppen erklärt. Dies erscheint aber im Vergleich mit den drei Verbindungen **2**, **3** und **4** nicht mehr überzeugend, da bei kürzeren Hg − C-Abständen ebenfalls abstoßende Wechselwirkungen der *ortho*-Fluoratome auftreten und zu einer Abweichung von der koplanaren Anordnung der Fluorphenylringe führen sollten.

Experimentelles

Alle Edukte wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Trimethyl(fluorphenyl)silane wurden durch Reaktionen der entsprechenden Lithiumorganyl-Verbindungen mit Trimethylchlorsilan in Anlehnung an Literaturvorschriften [7] synthetisiert.

Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen sind in Tabelle 1 angegeben [8]. Die NMR-Spektren wurden mit den Bruker-Geräten AC 200 (Frequenz (externer Standard): ^{19}F 183,3 MHz (CCl_3F)) und AMX 300 (Frequenz (externer Standard): ^{19}F 282,4 MHz (CCl_3F), ^{199}Hg 53,5 MHz ($Hg(CH_3)_2$)) gemessen. Alle ^1H-, ^{19}F- und ^{199}Hg-NMR-Daten sind in guter Übereinstimmung

 © 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim

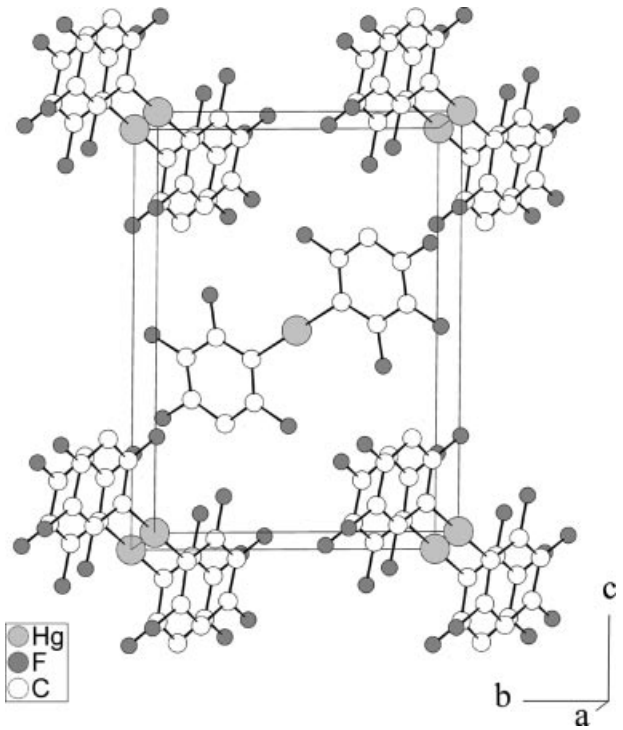

Abb. 1 Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $Hg(2,3,4,6\text{-}F_4C_6H)_2$ (**2**).

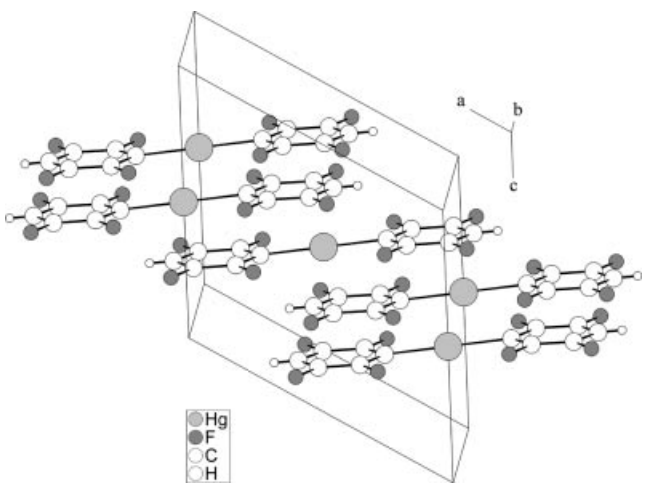

Abb. 2 Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $Hg(2,3,5,6\text{-}F_4C_6H)_2$ (**3**).

mit Literaturdaten [9]. Die Massenspektren (EI, 20 eV) wurden mit den Spektrometern CH 5 DE und MAT 95 der Fa. Finnigan gemessen.

Allgemeine Synthesevorschrift

In einem Schlenk-Rohr wird HgF_2 in 5 mL DMSO suspendiert und hierzu bei Raumtemperatur Me_3SiR_f zugetropft. Nach 48 bzw. 72 Stunden hat das Silan vollständig reagiert (^{19}F-NMR-Kontrolle); der Rückstand wird abfiltriert, drei Mal mit wenig DMSO gewa-

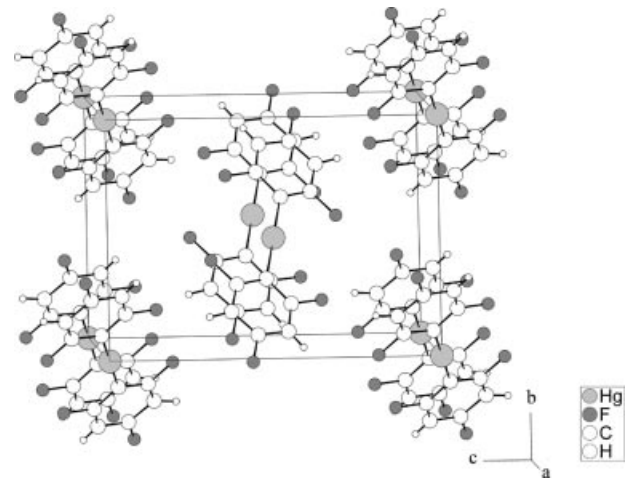

Abb. 3 Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $Hg(2,4,6\text{-}F_3C_6H_2)_2$ (**4**).

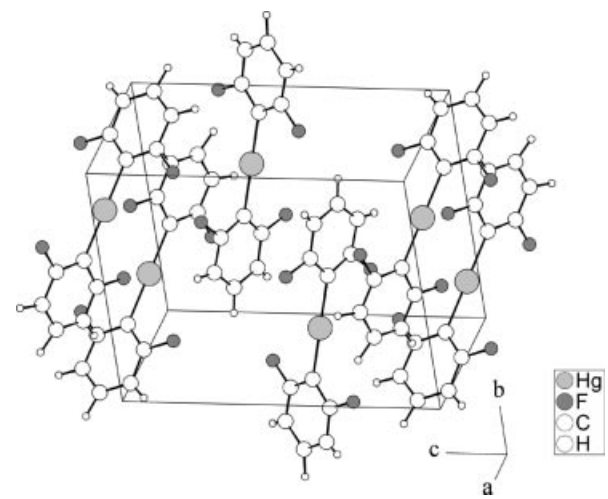

Abb. 4 Perspektivische Darstellung der Elementarzelle von $Hg(2,6\text{-}F_2C_6H_3)_2$ (**5**).

schen; Filtrat und Waschflüssigkeit werden in Wasser getropft, wobei $Hg(R_f)_2$ als farbloser Festkörper ausfällt. Nach Abfiltrieren und Trocknen über conc. H_2SO_4 werden die Verbindungen in analytisch reiner Form erhalten. Die Ausbeuten sind auf HgF_2 bezogen. Einkristalle werden durch Sublimation erhalten.

*$Hg(C_6F_5)_2$ (**1**)*

740 mg (3,102 mmol) HgF_2, 1,623 g (6,760 mmol) $Me_3SiC_6F_5$. Ausbeute: 1,542 g (2,888 mmol) (93 %).
Schmelzpunkt: 142 °C (vgl. 139 − 142 °C [9, 10]).

*$Hg(2,3,4,6\text{-}F_4C_6H)_2$ (**2**)*

357 mg (1,496 mmol) HgF_2, 694 mg (3,123 mmol) $Me_3Si(2,3,4,6\text{-}F_4C_6H)$. Ausbeute: 634 mg (1,272 mmol) (85 %).
Schmelzpunkt: 83 − 84 °C (vgl. 84 − 87,5 °C [9]).

 © 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim

MS (45 °C) : m/z = 500 (100 %, $[Hg(C_6HF_4)_2]^+$), 351 (28 %, $[HgC_6HF_4]^+$), 149 (28 %, $[C_6HF_4]^+$) (vgl. [9]).

*Hg(2,3,5,6-$F_4C_6H)_2$ (**3**)*

405 mg (1,697 mmol) HgF_2, 858 mg (3,861 mmol) $Me_3Si(2,3,5,6\text{-}F_4C_6H)$. Ausbeute: 722 mg (1,448 mmol) (85,3 %).
Schmelzpunkt: 146 °C (vgl. 146−148 °C [9]).

MS (45 °C): m/z = 500 (100 %, $[Hg(C_6HF_4)_2]^+$), 351 (24 %, $[HgC_6HF_4]^+$), 149 (32 %, $[C_6HF_4]^+$) (vgl. [9]).

*Hg(2,4,6-$F_3C_6H_2)_2$ (**4**)*

361 mg (1,513 mmol) HgF_2, 679 mg (3,324 mmol) $Me_3Si(2,4,6\text{-}F_3C_6H_2)$. Ausbeute: 568 mg (1,228 mmol) (81,2 %).
Schmelzpunkt: 138 − 139 °C (vgl. 137,5 − 140 °C [9]).

MS (45 °C): m/z = 464 (100 %, $[Hg(C_6H_2F_3)_2]^+$), 333 (24 %, $[HgC_6H_2F_3]^+$), 131 (19 %, $[C_6H_2F_3]^+$).

*Hg(2,6-$F_2C_6H_3)_2$ (**5**)*

460 mg (1,928 mmol) HgF_2, 908 mg (4,876 mmol) $Me_3Si(2,6\text{-}F_2C_6H_3)$. Ausbeute: 619 mg (1,451 mmol) (75,3 %).
Schmelzpunkt: 145 °C (vgl. 143 − 145 °C [9]).

MS (45 °C): m/z = 428 (100 %, $[Hg(C_6H_3F_2)_2]^+$), 315 (27 %, $[HgC_6H_3F_2]^+$), 226 (3 %, $[C_{12}H_6F_4]^+$), 113 (15 %, $[C_6H_3F_2]^+$) (vgl. [9]).

Reaktion von Hg_2F_2 mit $Me_3SiC_6F_5$

In analoger Weise wie oben beschrieben werden 384 mg (0,876 mmol) Hg_2F_2 in 5 mL DMSO mit 568 mg (2,361 mmol) $Me_3SiC_6F_5$ umgesetzt. Zur Reaktionskontrolle werden ^{19}F-NMR-Spektren gemessen. Nach drei Wochen Reaktionszeit sind noch größere Mengen des Silans enthalten. In den ^{19}F-NMR-Spektren werden neben $Hg(C_6F_5)_2$ noch mindestens eine weitere $C_6F_5Hg(II)$-Verbindung, unumgesetztes $Me_3SiC_6F_5$ sowie Me_3SiF und C_6F_5H detektiert. Die Bildung einer Organoquecksilber(I)-Verbindung wird nicht beobachtet.

Herrn *Dr. I. Pantenburg*, Institut für Anorganische Chemie, danken wir für die Hilfe bei den Strukturbestimmungen, Herrn Dipl.-Chem. *H. Schmidt* für die Bereitstellung der Trimethyl(fluorphenyl)silane und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

[1] D. K. Breitinger, W. A. Herrmann, in Herrmann / Brauer *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* (W. A. Herrmann, ed.) Vol. 5, Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1999**.
[2] C. Elschenbroich, *Organometallchemie* (4. Aufl.), B. G. Teubner Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2003**.
[3] F. Schulz, Diplomarbeit, Universität zu Köln, **2000**.
[4] a) N. R. Kunchur, M. Mathew, *Chem. Commun.* **1966**, 71. b) D. L. Wilkinson, J. Riede, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 285.
[5] D. S. Brown, A. G. Massey, D. A. Wickens, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 131.
[6] J. Emsley, *The Elements*, 2nd Ed., Oxford University Press, Oxford, **1992**.
[7] a) D. Naumann, H. Schmidt, unveröffentlicht. b) B. Bennetau, F. Rajarison, J. Duogues, P. Babin, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 10843. c) C. Tamborski, E. J. Soloski, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *17*, 185. d) K. Kuroda, N. Ishikawa, *Nippon Kagaku Zasshi* **1970**, *91*, 489. e) D. Naumann, H. Butler, R. Gnann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *618*, 74.
[8] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können als CIF-Files beim Cambridge Crystallographic Center (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: int. Code +(1223)336-003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-240387 für $Hg(2,3,4,6\text{-}F_4C_6H)_2$ (**2**), CCDC-240388 für $Hg(2,3,5,6\text{-}F_4C_6H)_2$ (**3**), CCDC-240389 für $Hg(2,4,6\text{-}F_3C_6H_2)_2$ (**4**) und CCDC-240390 $Hg(2,6\text{-}F_2C_6H_3)_2$ (**5**) angefordert werden.
[9] N. J. Barassi, G. B. Deacon, J. A. Weigold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 993 und darin zitierte Literatur.
[10] A. E. Jukes, H. Gilman, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *17*, 145.
[11] X-RED 1.22, Stoe Data Reduction Program (C) **2001** Stoe & Cie GmbH Darmstadt.
[12] X-Shape 1.06, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction (C) **1999** STOE & Cie GmbH Darmstadt.
[13] G. M. Sheldrick, SHELXS-97-Program for Structure Analysis, Göttingen **1997**.
[14] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gualardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 343.
[15] G. M. Sheldrick, SHELXL-97-Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen **1997**.

 © 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim