Journal of Organometallic Chemistry
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
Printed in The Netherlands

ALKYLQUECKSILBER–AMINE

JÖRG LORBERTH UND FRANK WELLER
Chemische Institute der Philipps-Universität, 3550 Marburg/Lahn, Lahnberge (Deutschland)

(Eingegangen den 23. April 1971)

SUMMARY

Compounds of the type $RHgNR'_2$ ($R=CH_3$, C_2H_5; $R'=SiMe_3$) have been prepared and some characteristic reactions with protic reagents are described, leading to compounds $(RHg)_2O$ and $(RHg)_2O\cdot xH_2O$, $RHgN_3$, $(RHg)_2NCN$ and $RHgC_5H_5$.

IR, Raman, ^1H NMR and mass spectra of these derivatives are reported and discussed in view of interesting structural aspects of organomercury chemistry.

ZUSAMMENFASSUNG

Verbindungen des Typs $RHgNR'_2$ ($R=CH_3$, C_2H_5; $R'=SiMe_3$) wurden erstmals synthetisiert und einige charakteristische Reaktionen mit protonenaktiven Substanzen mitgeteilt, die zu folgenden Derivaten führten: $(RHg)_2O$ und $(RHg)_2O\cdot xH_2O$, $RHgN_3$, $(RHg)_2NCN$ und $RHgC_5H_5$.

Die IR-, Raman-, ^1H-NMR- und Massenspektren der Verbindungen werden wiedergegeben und im Hinblick auf interessante strukturelle Aspekte der Organoquecksilber-Chemie untersucht.

EINLEITUNG

Die Chemie der Quecksilber–Stickstoff-Verbindungen wurde vor kurzem zusammenfassend behandelt[1]; bei genauer Literatursuche findet man nur zwei Beispiele flüchtiger, kovalenter Hg–N-Verbindungen, die sich auch in ihren chemischen Eigenschaften ähnlich sind: $Hg[N(CF_3)_2]_2$[2] und $Hg[N(SiMe_3)_2]_2$[3], beides destillierbare, stabile Molekülverbindungen, die protolytisch an der Hg–N-Bindung spaltbar sind. In früheren Arbeiten hatten wir uns diese Eigenschaft von $Hg[N(SiMe_3)_2]_2$ zur Darstellung von $Hg(C_5H_5)_2$[4], $Hg(N_3)_2$[5], $(HgCN_2)_n$ und $Hg[C(N_2)CO_2Et]_2$[6] zunutze gemacht.

Unsere Untersuchungen wurden nunmehr auf die bisher nur mit zwei Vertretern, $RHgN(CF_3)_2$ ($R=Me, SCF_3$)[7], bekannte Verbindungsklasse der Alkylquecksilber–Amine ausgedehnt und über die Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. *Alkylquecksilber–Amine*

Alkylquecksilber–Amine waren bisher nur nach (1) durch Alkylhalogenid-Abspaltung zugänglich:

$$(F_3C)_2NX + HgR_2 \rightarrow (F_3C)_2NHgR + RX \quad (1)$$
$$X = Cl, Br; \quad R = Me, SCF_3$$

$$R_4Sn + HgX_2 \rightarrow R_3SnX + RHgX \quad (2)$$

$$RHgX + LiN(SiMe_3)_2 \rightarrow RHgN(SiMe_3)_2 + LiX \quad (3)$$
$$R = Me, Et; \quad X = Cl, Br$$

Durch die Reaktionsfolgen (2) und (3) wurden uns die einfachen Alkylquecksilber-bis(trimethylsilyl)amine in Ausbeuten zwischen 60% und 80% d. Th. zugänglich. $MeHgN(SiMe_3)_2$ und $EtHgN(SiMe_3)_2$ sind farblose, im Fall der Methylverbindung lichtbeständige und im Hochvakuum unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten, nur die Äthylverbindung scheidet bie längerer Lichteinwirkung metallisches Quecksilber ab.

Die Zusammensetzung der Verbindungen wurde durch Molekulargewichtsbestimmungen (kryoskopisch und massenspektrometrisch) bestätigt.

2. *Versuche zur Darstellung von Methylquecksilber-hydroxid, MeHgOH*

Metallorganische Hydroxide und Oxide stellen eine sehr problematische Klasse von Verbindungen dar, da sie sich unter Abspaltung bzw. unter Aufnahme von Wasser manchmal wechselseitig ineinander überführen lassen und die Reaktionsbedingungen für die Reindarstellung oft sehr kritisch sind[8].

Grdenić und Zadro beschrieben die Darstellung von "MeHgOH", korrigierten ihre Ergebnisse jedoch mit der Auffindung eines metallorganischen Quecksilberhydroxids mit Oxonium-Struktur[10,11], $[(MeHg)_3O]^+OH^-$ und erklärten abweichende, frühere Arbeiten zu diesem Thema als Substanzgemische dieses Oxonium-Salzes mit $(MeHg)_2O$.

Wir versuchten durch Hydrolyse von $MeHgN(SiMe_3)_2$ mit stöchiometrischen Mengen H_2O unter verschiedenen Bedingungen "MeHgOH" zu erhalten:

$$2\ MeHgN(SiMe_3)_2 + H_2O \xrightarrow[RT]{Et_2O} (MeHg)_2O + 2\ HN(SiMe_3)_2 \quad (4)$$
$$\text{Schmp. } 132^\circ$$

$$2\ MeHgN(SiMe_3)_2 + 2\ H_2O \xrightarrow[-70^\circ]{Et_2O} (MeHg)_2O \cdot xH_2O + 2\ HN(SiMe_3)_2 \quad (5)$$
$$\text{Schmp. } 88^\circ$$

Wir erhielten bei Raumtemperatur nach Gl. (4) das vermutlich aus einem intermediär gebildeten "MeHgOH" durch sofortige Dehydratation entstandene Oxid $(MeHg)_2O$, das vergleichend mit einer authentischen Probe durch Schmp., IR-, Raman-, ^1H-NMR- und Massen-Spektrum identifiziert wurde. Bei -70° in Äther hingegen entsteht ein Produkt, dessen Schmelzpunkt von 88° mit einem nach Vorschrift der Autoren[10] hergestellten Präparat identisch ist, demnach $[(MeHg)_3O]^+OH^-$ sein sollte. Jedoch

zeigt das IR- und Raman-Spektrum der Verbindung im Bereich der Hg–C- und Hg–O-Valenzschwingungen weitgehende Übereinstimmung mit dem Schwingungsspektrum von $(MeHg)_2O$[12], so dass angenommen werden muss, dass hier ein Hydrat $(MeHg)_2O \cdot xH_2O$ vorliegt. Unterschiede in den analytischen Werten für $[(MeHg)_3O]^+OH^-$ und $(MeHg)_2O \cdot xH_2O$ sind zu gering, um eindeutige Aussagen zuzulassen.

3. *Synthese von Organoquecksilber-aziden $RHgN_3$*

Organoquecksilber–azide, die nach Gl. (6) bis (8) zugänglich sind, wurden schwingungsspektroskopisch untersucht und das Vorliegen einer gewinkelten Molekel mit C_s-Symmetrie (z.B. für $MeHgN_3$) gefunden[13,14]:

$$R_2Hg + Hg(N_3)_2 \xrightarrow{EtOH} 2\,RHgN_3 \quad (R = C_6F_5) \tag{6}$$

$$R_2Hg + ClN_3 \xrightarrow[\text{oder } C_6H_6]{CCl_4} RHgN_3 + RCl \tag{7}$$

$$RHgX + NaN_3 \xrightarrow{Et_2O} RHgN_3 + NaX \tag{8}$$

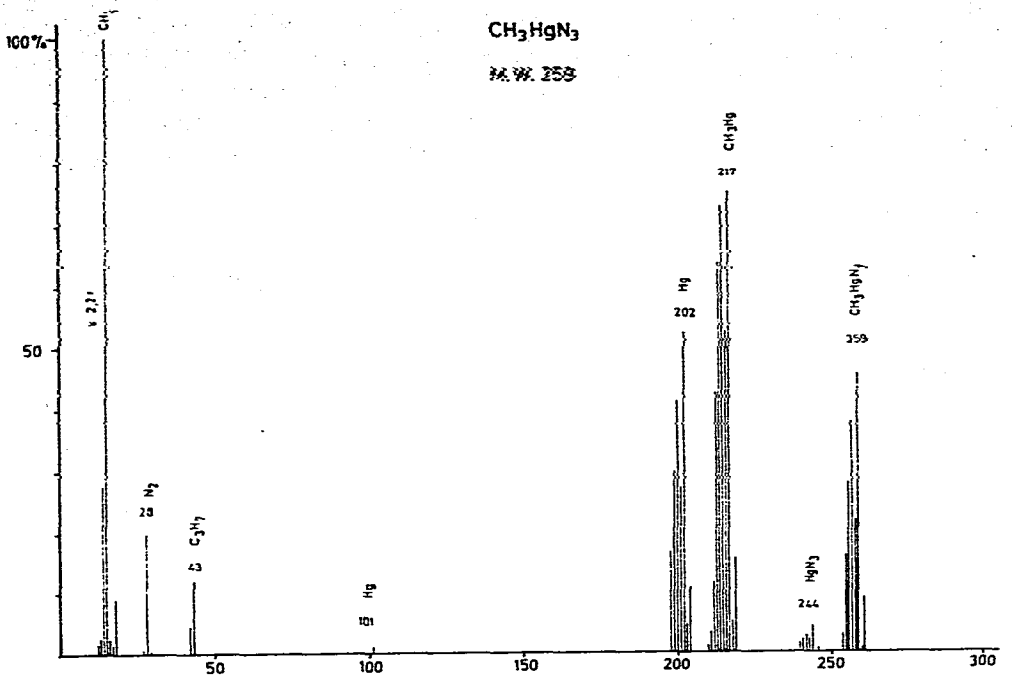
$$RHgN(SiMe_3)_2 + HN_3 \xrightarrow{Et_2O} RHgN_3 + HN(SiMe_3)_2 \quad R = Me, Et \tag{9}$$

Nach Gl. (9) gelingt es, Organoquecksilber-azide in guten Ausbeuten und hoher Reinheit zu isolieren; die erhaltenen Verbindungen stimmen in ihren physikalischen Eigenschaften (Schmp., IR-, Raman- und ^1H-NMR-Spektrum) mit den in der Literatur beschriebenen Produkten überein[14]. Wir konnten erstmals die Massenspektren der reinen Alkylquecksilber-azide sowie einiger Cycloalkylquecksilber-azide[15] aufnehmen, um eine eventuell vorliegende Assoziation zu höherkoordinierten Quecksilber-Verbindungen, wie sie z.B. bei PhHgSCN[16] gefunden wurde, festzustellen.

Die Spektren zeigen eine relativ grosse Häufigkeit des Molekülpeaks, die mit der beobachteten grossen thermischen Beständigkeit von $MeHgN_3$ und $EtHgN_3$ übereinstimmt; nach dem Basispeak, der den im Elektronenstoss erzeugten Alkylradikal-Kationen zuzuordnen ist, folgt RHg^+ als zweithäufigste Masse, der Stabilität dieses den Alkalimetall-Kationen isosteren Organometall-Kations entsprechend. Die Bildung von R_2Hg, die nach unseren Erfahrungen sonst häufiger in den Massenspektren von Alkylquecksilber-Verbindungen RHgX auftritt, ist hier unterdrückt, jedoch scheint dieses Phänomen von den Temperaturbedingungen im Einlasssystem und in der Ionenquelle abhängig zu sein.

4. *Synthese von Bis(organoquecksilber)-cyanamiden $(RHg)_2NCN$*

Metallorganische Cyanamid-Derivate finden grosses strukturchemisches Interesse, hat man doch in dieser Verbindungsklasse mit graduellen Abstufungen von rein ionogenen bis zu kovalent gebundenen Cyanamid-Gruppen NCN^{2-} (isoelektronisch zu NCO^-, CNO^-, N_3^-, CN_2^{2-} etc.) zu rechnen, wobei sich aus den Schwingungsspektren Schlüsse auf die Art der jeweiligen Bindung ziehen lassen. Interessanterweise haben strukturchemische Untersuchungen an metallorganischen Vertretern, so z.B. an $(Me_3Sn)_2NCN$[17] ergeben, dass Kettenstrukturen, aufgebaut aus metallorganischen Kationen und NCN^{2-} Anionen, die bevorzugte Anordnung zu sein scheinen. Dabei entsprechen die N–C–N-Bindungsabstände denen einer



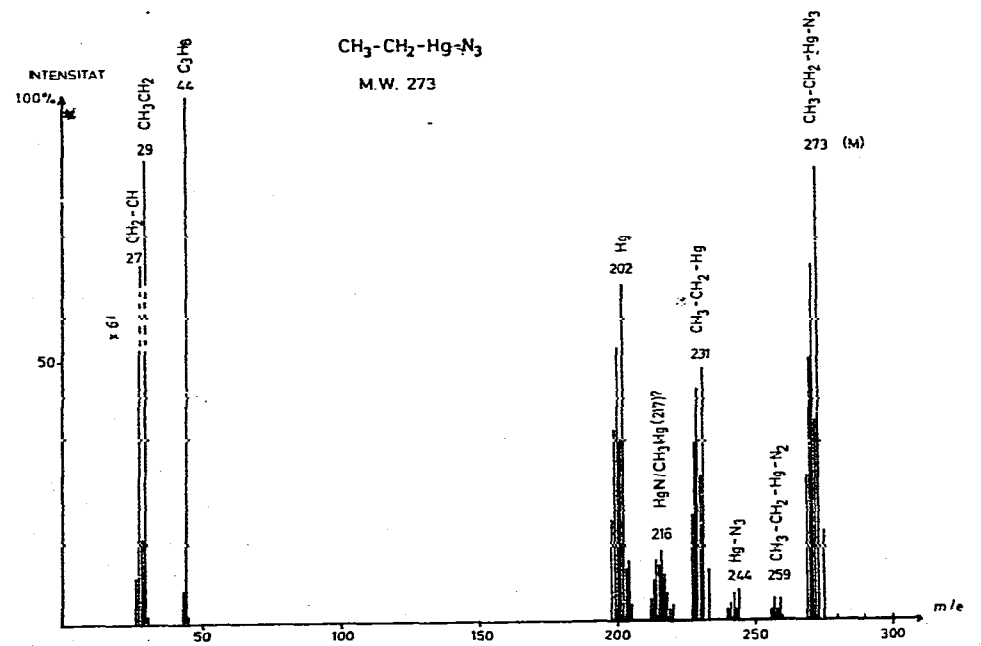


Fig. 1. Massenspektren von $MeHgN_3$ und $EtHgN_3$.

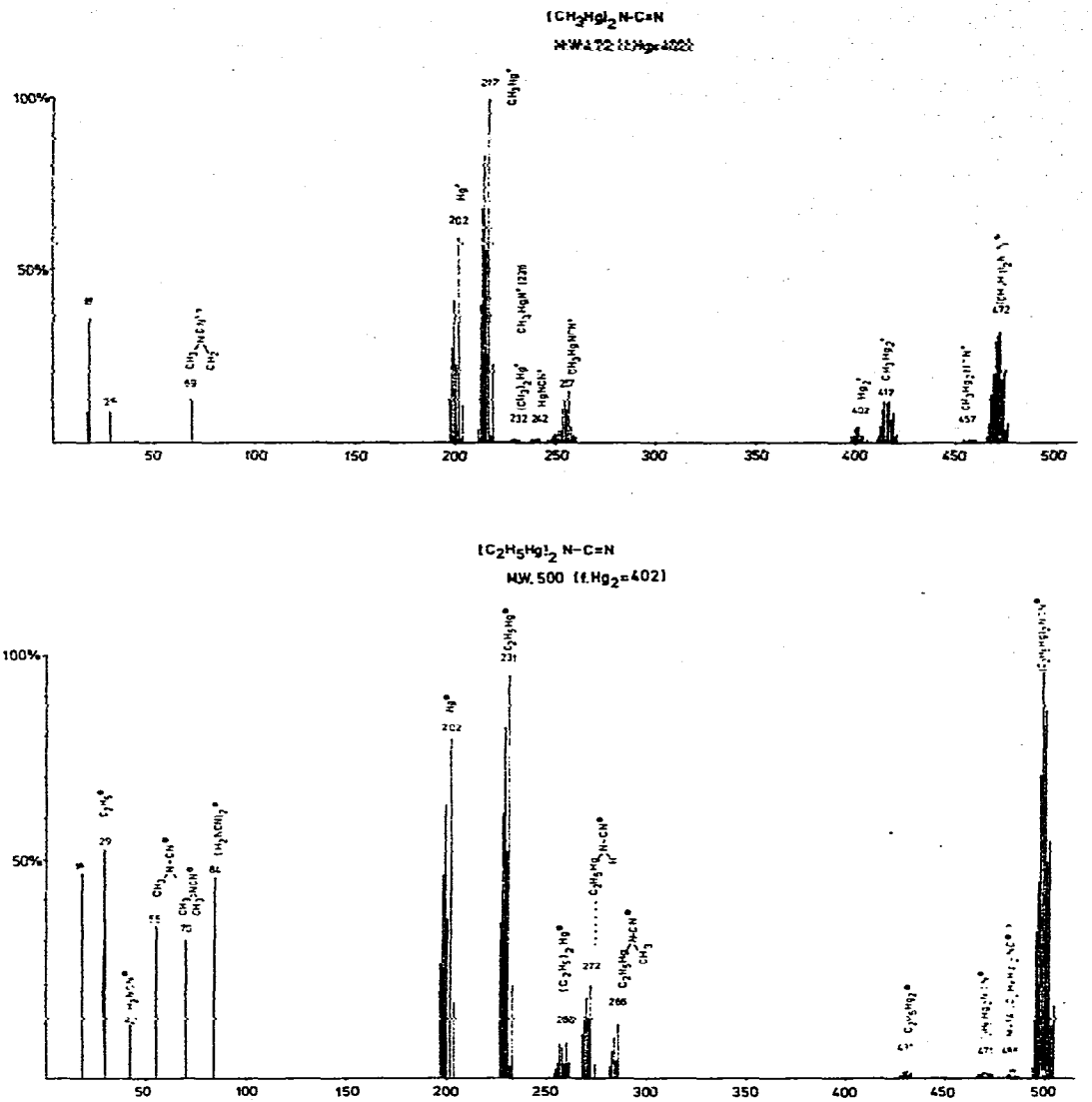


Fig. 2. Massenspektren von $(MeHg)_2NCN$ und $(EtHg)_2NCN$.

Carbodiimid-Gruppierung mit symmetrischer Ladungsverteilung. Die RHg^+-Gruppe ist isoelektronisch zu Alkalimetall-Kationen, die ionogene Cyanamid-Salze bilden; Bis(organoquecksilber)-cyanamide sollten daher geeignete Reagentien zur Übertragung ionogener Cyanamidgruppen darstellen:

$$2\,RHgN(SiMe_3)_2 + H_2NCN \xrightarrow{Et_2O} (RHg)_2NCN + 2\,HN(SiMe_3)_2 \qquad (10)$$

$R = Me, Et$

Man erhält nach Gl. (10) die gewünschten Bis(organoquecksilber)-cyanamide in

Ausbeuten von über 90% d.Th. als farblose, mikrokristalline Pulver, luft- und lichtbeständig, schlecht löslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Äther oder Kohlenwasserstoffen der aliphatischen Reihe. Sie lassen sich dagegen aus Pyridin oder Methanol umkristallisieren und fallen dabei in Form grosser, glänzender Blättchen analysenrein an.

Aus den ^{1}H-NMR-Spektren der beiden Verbindungen ergeben sich die Kopplungskonstanten $J(^{199}Hg–CCH)$ für $(MeHg)_2NCN$ zu 184 Hz, für $(EtHg)_2NCN$ zu 140 Hz bzw. zu 236 Hz für $J(^{199}Hg–C–C–H)$. Die chemischen Verschiebungen für die am Quecksilberatom gebundenen Alkylgruppen lassen sich durch die notwendig gewordene Wahl des Lösungsmittels Pyridin nicht mit denen anderer Alkylquecksilber-Verbindungen vergleichen, so dass über den Substituenteneinfluss der Cyanamidgruppe keine Aussage gemacht werden kann. Die in Fig. 2 gezeigten Massenspektren von $(MeHg)_2NCN$ und $(EtHg)_2NCN$ zeigen im Gegensatz zu den isosteren Diazoverbindungen $(RHg)_2CN_2$[6] einen völlig anders verlaufenden Abbau der Moleküle im Elektronenstoss:

Die entstehenden Molekülionen $(RHg)_2NCN^+$ fragmentieren unter Verlust einer am Quecksilber-Atom gebundenen Alkylgruppe oder einer gesamten Alkylquecksilber-Gruppe RHg; die Cyanamidgruppe wird nicht aufgespalten, sie bleibt in der Mehrzahl der Fragmente unversehrt erhalten und zeigt die grosse Stabilität der Hg–N-Bindung in den Alkylquecksilber-cyanamiden an.

Schwingungsspektren von $(MeHg)_2NCN$ und $(EtHg)_2NCN$. Nach Identifizierung der Verbindungen waren nun Überlegungen zur Struktur von Interesse: die geringe Löslichkeit der Alkylquecksilbercyanamide in allen Arten von Lösungsmitteln legte den Schluss nahe, dass es sich hier, analog zu den reinen Schwermetallcyanamiden[18,19], um polymere Gruppierungen handelt. Eine Zuordnung der Schwingungsspektren kann deshalb lediglich durch Vergleich mit bekannten Spektren von Cyanamiden und Organoquecksilber-Derivaten erfolgen, (Siehe Tabelle 2).

Wie die mehrfachen Aufspaltungen der Banden bei 2050 cm^{-1} [ν_{as}(NCN)] und bei 1185 und 1214 cm^{-1} [ν_s(NCN)] im Spektrum der Methylverbindung zeigen, sind hier die Verhältnisse in der vermutlich sehr grossen Elementarzelle so kompliziert, dass der Diskussion von Symmetrieeigenschaften enge Grenzen gesetzt sind. Zwar lässt die relativ niedrige Frequenzlage der antisymmetrischen NCN-Valenzschwingung auf eine symmetrische Ladungsverteilung innerhalb der Pseudohalogenidgruppe schliessen, jedoch sind die Intensitätsverhältnisse der NCN-Valenzschwingungen im IR und Raman-Effekt nicht charakteristisch für eine monomere Carbodiimid-Struktur der Symmetrie C_{2h} oder C_2. Eindeutige Anzeichen für das Vorliegen solcher Moleküle fehlen auch im Bereich der Hg–C- (520–560 cm^{-1})[20] und Hg–N- (350–480 cm^{-1})[12] Valenz-Schwingungen. Die entsprechenden Banden sind zwar wiederum nur bei der Methyl-Verbindung einfach aufgespalten, doch lässt sich hier nicht ausschliessen, dass dies auf Fermi-Resonanz mit langwelligen Deformationsschwingungen zurückzuführen ist.

Ein Strukturmodell, welches mit diesen Daten übereinstimmt und das zudem das Fehlen von $(MeHg)_2N$-Fragmenten im Massenspektrum der Verbindungen erklären könnte, ist die Bandstruktur (II), wie sie auch beim Tl_2NCN (I) gefunden wurde[19].

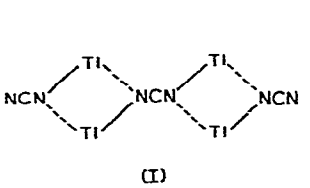
Die Frage der verschiedenen Hg–N-Bindungsabstände sowie der C–Hg–N Bindungswinkel muss jedoch zunächst ungeklärt bleiben.

TABELLE 1

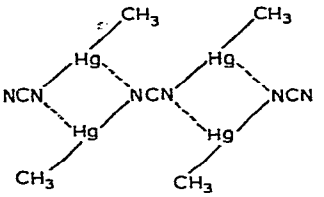
SCHWINGUNGSSPEKTREN UND ZUORDNUNG VON $(MeHg)_2NCN$ UND $(EtHg)_2NCN$[a]

CH_3HgNCN		CH_3CH_2HgNCN		Zuordnung	Lit.
IR	Raman	IR	Raman		
3287 s					
		3272 ss		$\nu_{as}+\nu_s$(NCN)	
3260 s					
		3243 s			
3230 ss		3226 ss			
3190 s		3188 s			
2989 s	2985 s				
		2951 m			
		2930 m	2936 s	ν(C–H)	
2906 m	2909 m	2910 m	2913 m		
		2846 m	2850 s		
2099 m					
2050 sst	2050 sst	2040 sst	2042 sst	ν_{as}(NCN)	19
2020 s					
2016 s					
		1446 m	1447 s	$\delta(CH_3)$(Et)	
				$\delta(CH_3)$(Me)	
1415 s	1410 ss				
1375 s		1367 m	1370 ss		
1223, 1215 st	1214 s	1212 st	1209 s		
1197 s	1198 m			ν_s(NCN)	
		1186 st	1184 m	und	19
1187, 1182 st				$\delta_s(CH_3)$	
		1156 st	1152 s		
1138 m	1145 ss				
		1024 m	1021 s	$\tau(CH_2)$	21
		964 m	966 s	ν(C–C)	
786 st	790 s			$\rho(CH_3)$	14
724 m	720 s	725 st	710 ss	$\rho(CH_3, CH_2)$	
		689 st		$\rho(CH_2)$	31
574 st		589 st		δ(NCN)	
558 s		572 s			
552 m	559 st				
546 m	552 st	531 st	530 sst	ν(Hg–C)	20
			527 (Sch)		
478 st	478 s				
472 st		462 sst	461 m	ν(Hg–N)	12
336 s	339 s				
328 s			320 ss		
278 st	283 st.	294 st	282 st	δ(CHgN)	14
		285 (Sch)			
237 m		233 st	239 m		
200 s	200 s				
	181 s				
			173 m	δ(C–C–Hg)	21
	136 br				
	111 s		101 (Sch)		
			80 st		
			57 s		

[a] Intensitätsbezeichnungen: s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter, br = breit.



(I)



(II)

5. Synthese von Organoquecksilber–Cyclopentadienylen RHg–C_5H_5

Die Diskussion um die Struktur und die Bindungsverhältnisse in Quecksilber-Derivaten C_5H_5Hg–X (X = Cl, Br, J, C_5H_5, C_5Me_5, etc.) scheint mit Arbeiten über die IR- und Raman-Spektren von $HgCp_2$[22] sowie mit Studien über die Temperaturabhängigkeit des ^{1}H-NMR-Spektrums[23] dieser Verbindungen vorläufig zu einem gewissen Abschluss gekommen zu sein: Den Verbindungen kommen—eigentlich erwartungsgemäss—Strukturen mit einer σ-Quecksilber–Kohlenstoff-Bindung zu. Fedorov *et al.*[24] hatten bereits früher ^{1}H-NMR-Untersuchungen über Lösungen von $HgCp_2$ und $HgMe_2$, in denen sie die Spezies $MeHgC_5H_5$ vermuteten, angestellt. Es gelang uns jetzt, die reinen Verbindungen $RHgC_5H_5$ wie folgt zu synthetisieren:

$$RHgN(SiMe_3)_2 + HC_5H_5 \rightarrow RHgC_5H_5 + HN(SiMe_3)_2 \quad (11)$$
$$R = Me, Et$$

Alkylquecksilber–Cyclopentadienyle erhält man durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum als hellgelbe Flüssigkeiten, die sich mit inerten organischen Lösungsmitteln unbegrenzt mischen lassen. Sie sind unter Licht- und Luftausschluss bei $-20°$ einige Wochen haltbar, zersetzen sich jedoch allmählich unter Braunfärbung und Abscheidung von metallischem Quecksilber: Die Aethylverbindung ist dabei wesentlich labiler als das entsprechende Methylderivat.

^{1}H-NMR-Messungen, durchgeführt bei Raumtemperatur in Benzol als Lösungsmittel, ergaben für die Protonen des Cyclopentadienyl-Liganden nur ein einziges, relativ scharfes Signal, dessen Integral im erwarteten Verhältnis zum Flächenintegral der Alkylgruppen-Protonen stand. Symmetrisch vom Cp-Signal entfernt traten Satellitensignale auf, die der Kopplung $J(^{199}Hg–C_5H_5)$ zuzuschreiben sind und nur bei sehr reinen Produkten beobachtet werden. (Daten für $J(^{199}HgCH)$ bzw. δ(HgCH) siehe Experimenteller Teil). Katalytische Mengen von Verunreinigungen mit anderen Organoquecksilber-Derivaten bringen diese Kopplung sofort zum Verschwinden, auch ist ein gewisser Lösungsmitteleinfluss auf die Schärfe des Signals nicht zu verkennen. Tieftemperaturmessungen, durchgeführt mit den uns zur Zeit zur Verfügung stehenden Möglichkeiten, führten in CH_2Cl_2-Lösung bis in den Bereich von $-50°$ hinab zu keiner Aufspaltung des Cp-Signals, d.h. die sigmatrope Wanderung bzw. der Austausch von Cp-Liganden, die an Quecksilber-Atome gebunden sind, kann bei dieser Temperatur noch nicht eingefroren werden, die Aktivierungsenergien für diesen Vorgang bewegen sich wahrscheinlich nur in der Grössenordnung von einigen kcal/Mol.

Die Massenspektren der Verbindungen zeigen trotz der grossen thermischen Instabilität einen relativ grossen Molekülpeak. Dies ist insofern ungewöhnlich, als man σ-gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden eine um ca. 30 kcal/Mol geringere

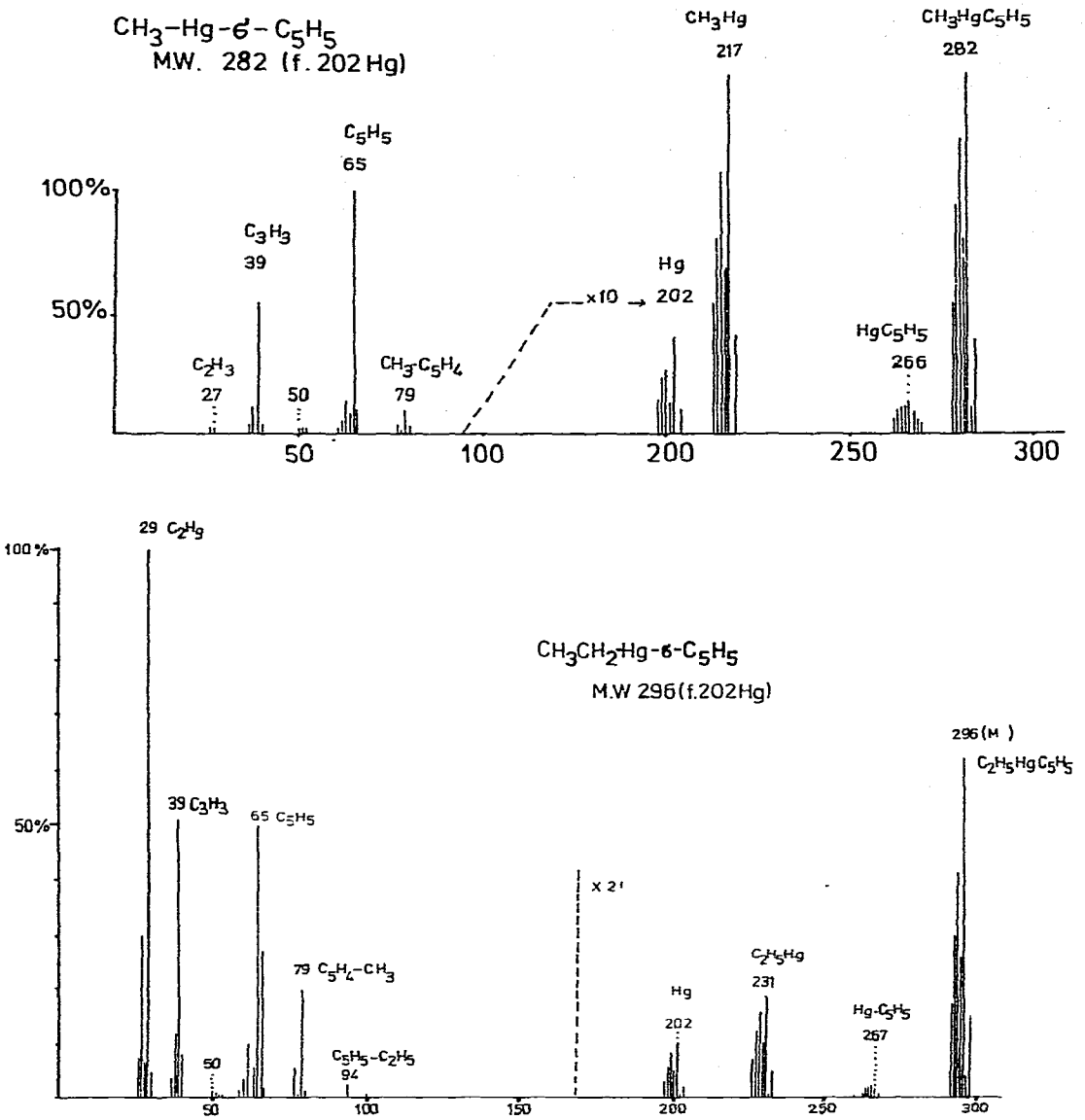


Fig. 3. Massenspektren von MeHgCp und EtHgCp.

Bindungsenergie in der M–C-Bindung zuschreibt als in entsprechenden π-Bindungen zum Metallatom. Daher ist man immer versucht, aus der Analyse von Massenspektren metallorganischer Cyclopentadienylverbindungen, z.B. von $Me_3Pt-C_5H_5$[25], Rückschlüsse auf die Art der Bindung in diesen Systemen zu ziehen—ein Verfahren, das uns bei den oft unter Pyrolysebedingungen gemessenen Substanzen fragwürdig erscheint.

Die Molekülionen $RHgCp^+$ fragmentieren nun entweder unter Bildung von $CpHg^+$- oder RHg^+-Ionen, deren Sekundärzerfälle im Spektrum noch grössere Häufigkeiten aufweisen: $CpHg^+ \rightarrow Cp^+ + Hg$ und $RHg^+ \rightarrow R^+ + Hg$. Aus Sekundärreaktionen entstehen schliesslich auch $R-Cp^+$ und R_2Hg^+; die mögliche Bildung von Cp_2Hg^+ scheint jedoch nicht bevorzugt und wird im Spektrum nicht beobachtet. Obwohl es uns nicht möglich war, mittels metastabiler Ionen den Zerfallsprozess im einzelnen aufzuklären, ist anzunehmen, dass dieser ziemlich komplex und stark abhängig von den jeweiligen Experimentierbedingungen verläuft.

Schwingungsspektren von $MeHgC_5H_5$ und $EtHgC_5H_5$. Nakamoto *et al.*[22] untersuchten eine Reihe von Cyclopentadienyl–Quecksilber-Derivaten im Hinblick auf die Frage nach möglichen σ- oder π-Bindungen im Gerüst C–Hg–X, wobei X variierte von Cl, Br, J bis zu Cp selbst. Wir konzentrierten unsere Untersuchungen auf das C–Hg–Cp-Gerüst und den interessierenden Bereich der Hg–C-Valenzschwingungen; Fig. 4 und Tabelle 2 geben eine Übersicht über die Schwingungsspektren von $MeHgC_5H_5$ und $EtHgC_5H_5$.

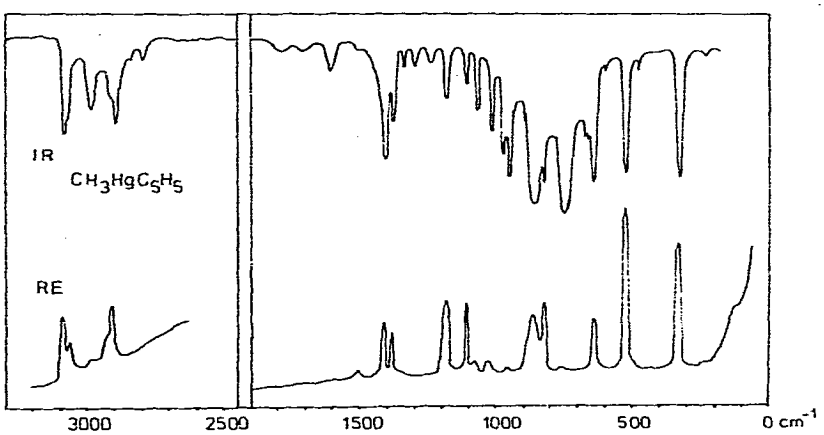


Fig. 4. Schwingungsspektrum von MeHgCp.

Da für eine Verbindung des Typs C_5H_5HgX bei Vorliegen eines π-gebundenen Systems der Symmetrie C_{5v} nur 10 Schwingungen IR- und Raman-aktiv wären, kann aus der beobachteten erheblich grösseren Bandenzahl auf eine σ-Hg–C-Bindung geschlossen werden. In der Tat zeigen auch die Spektren der Alkylquecksilber–Cyclopentadienyle schon in dem von uns erfassten Bereich oberhalb von 200 cm^{-1} für das Gerüst C–Hg–C_5H_5 20 Banden, wobei 3 kombinierte C–H- und Ring-Deformationen im Raman-Effekt nicht gefunden und einige C–H-Valenzschwingungen offensichtlich nicht aufgelöst werden. Die deutlich auftretende Analogie zum Spektrum des Cyclopentadiens[26–28] gibt nicht nur Hinweise auf ein σ-gebundenes Hg-Atom, sondern ermöglicht auch die Zuordnung der neu hinzukommenden Banden bei 1035–1042 und 990 cm^{-1} zu einer Deformationsschwingung der an das Hg-Atom gebundenen C–H-Gruppe gegen die Ringebene. Diese Schwingung erscheint durch eine Symmetrieebene aufgespalten, hat den Charakter einer "rocking mode" und zeigt erfahrungsgemäss nur geringe Intensität im Raman-Effekt. Die bemerkenswert tiefe Frequenzlage der Hg–Cp-Schwingung bei 338 bzw. 335 cm^{-1} kann sicherlich nicht allein dadurch

TABELLE 2

SCHWINGUNGSSPEKTREN UND ZUORDNUNG VON MeHgCp UND EtHgCp[a]

$CH_3HgC_5H_5$		$CH_3CH_2HgC_5H_5$		Zuordnung
IR	*Raman*	*IR*	*Raman*	
3080 m	3092 m	3080 m	3090	ν(C–H) (Cp)
3068 (Sch)	3072 s	3068 (Sch)	3072	ν(C–H) (Cp)
2981 m	2981 s, br			ν(C–H) (Me)
		2962 st		ν(C–H) (Et)
		2944 st		ν(C–H) (Et)
2924 (Sch)	2919 (Sch)			ν(C–H) (Me)
		2915	2918 m	ν(C–H) (Et)
2840 ss				
		2825	2821	
2787 s				
		2725	2728	
1775 s, br		1770 s, br		
1700 s, br		1720 s, br		
1613 m, br		1612 m, br		ν(C=C)
1508 ss, br	1511 ss	1510 s, br	1508 s	
		1455 m, br	1453 ss	$\delta(CH_3)$ (Et)
1414 st	1414 m	1413 st	1417 m	δ(CH)
1387 m	1384 m	1385 m	1387 m	δ(CH)
1340 s		1342 ss		
1303 s		1304 ss		δ(CH) + δ(Ring
1242 s		1251 s		δ(CH) + δ(Ring)
		1233 s	1235 ss	$\delta(CH_2)$ (Et)
1179 m	1177 m	1181 st	1183 m	$\delta(CH_3)$, (Me, Et)
1109 m	1110 m	1110 s	1111 m	δ(Ring)
1082 m	1081 s	1082 s	1078 s	δ(CH)
1035 m	1038 s	1038 m	1042 s	δ(H–Ring)
989 st		990 m		δ(H–Ring)
964 st	960 ss	969 st	971 ss	δ(Ring) + δ(CH)
857 sst	860 m, br	849 sst	850 m, br	δ(Ring)
823 m	826 m	825 st	825 m	δ(Ring)
742 sst	760 ss	748 sst		π(CH)
667 ss		671 st	670 s	δ(CH)
641 sst	640 m	638 st	638 m	$\delta(CH_3, CH_2)$
585 ss				
527 sst	530 sst			
		503 m	507 st	ν(Hg–C)
484 s		485 ss	470 ss	
338 sst	338 st	335 st	338 st	ν(Hg–C) (Cp)
			252 m	
238 ss, br				
	241 ss			
	182 ss			
	119 s			

[a] Intensitätsbezeichnungen: s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter, br = breit.

TABELLE 3

ANALYSENDATEN DER VERBINDUNGEN

Verbindungen	Analysen, gef. (ber.) (%)			
	C	H	N	Hg
$MeHgN(SiMe_3)_2$	22.46	5.67	3.87	53.15
	(22.3)	(5.58)	(3.72)	(53.46)
$EtHgN(SiMe_3)_2$	24.74	6.04	3.31	51.30
	(24.62)	(5.64)	(3.59)	(51.54)
$(MeHg)_2O$	5.34	1.55		
	(5.35)	(1.33)		(89.73)
$(MeHg)_2O \cdot xH_2O$	5.24	1.58		86.37
	(5.15)	(1.72)		(86.28)
$MeHgN_3$	4.52	1.23	16.52	77.75
	(4.64)	(1.16)	(16.28)	(77.91)
$EtHgN_3$	8.91	1.97	15.24	74.05
	(8.82)	(1.83)	(15.44)	(73.90)
$(MeHg)_2NCN$	7.81	1.24	5.78	85.01
	(7.63)	(1.27)	(5.93)	(85.17)
$(EtHg)_2NCN$	12.14	2.58	5.80	80.11
	(12.00)	(2.00)	(5.60)	(80.40)
$MeHgC_5H_5$	25.82	3.01		71.13
	(25.62)	(2.84)		(71.53)
$EtHgC_5H_5$	28.58	3.46		67.99
	(28.48)	(3.39)		(68.14)

erklärt werden, dass gegenüber den Alkylgruppen, bedingt durch die Starrheit des Rings, grössere Massen an der Schwingung teilhaben. Entsprechend den Phenylquecksilber-Verbindungen muss eine erhöhte Polarität in der Hg–C-Bindung angenommen werden, die auf der Möglichkeit einer Einbeziehung der Bindungselektronen in ein mesomer stabilisiertes System beruht. Dies macht sich auch in einer Erniedrigung der sonst sehr lagekonstanten Hg–Alkyl-Frequenzen bemerkbar, die wegen der Polarisierung durch den Elektronenzug des Cp-Liganden in den Alkylquecksilber–Cyclopentadienylen um ca. 25 cm^{-1} langwellig verschoben erscheinen.

Da das Polarisationsverhalten der untersuchten Substanzen im Raman-Effekt vermutlich wegen ihrer Eigenfarbe nicht eindeutig ist, gibt nur die Aufspaltung der C–H-rocking-Bande bei 990 und 1035 bzw. 1042 cm^{-1} einen Hinweis auf das Vorhandensein einer Symmetrieebene im Molekül, was bei freier Drehbarkeit der Alkylgruppen um die σ-Hg–C-Bindungen zur Symmetrie C_s führt.

EXPERIMENTELLER TEIL

(a). *Spektren*

IR-Spektren wurden mit Perkin–Elmer Geräten PE 457 und PE 225 aufgenommen; als Plattenmaterial dienten CsJ-Scheiben. Flüssigkeiten wurden in kapillarer Schichtdicke, Festsubstanzen als Verreibungen in Nujol/Hostaflon vermessen.

Für die Aufnahme von Raman-Spektren fand ein Gerät der Fa. Coderg,

Paris-Clichy, Typ PH 1, Verwendung; als Anregungsquellen dienten Laser der Fa. Spectra Physics vom Typ 125 und 141.

Kernresonanzspektren wurden sowohl bei 100 MHz als auch bei 60 MHz mit Geräten des Typs HA-100 und T-60 der Firma Varian, Palo Alto, erhalten. Die Eichung der Tieftemperatur-Spektren erfolgte nach bekannten Methoden mittels Methanol. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ in ppm bezieht sich auf das TMS-Signal (intern), wobei nach niedrigeren Feldstärken negative Werte angegeben werden.

Massenspektren der beschriebenen Verbindungen erhielten wir mit einem Atlas CH 4 Gerät der Fa. Varian MAT, Bremen. Die Ionenquellentemperatur betrug ca. 50°, die Ionisierungsenergie wurde zwischen 15 eV und 70 eV variiert.

(*b*). *Analysen*

C, H, N, Hg-Elementar-Analysen führte die Fa. A. Bernhardt, Elbach über Engelskirchen, BRD, durch. Molekulargewichte wurden kryoskopisch nach der Methode von Beckmann in absol. Benzol als Lösungsmittel durchgeführt.

(*c*). *Ausgangsmaterialien*

Lösungsmittel wurden absolut wasserfrei, frisch von $LiAlH_4$ destilliert und N_2-gesättigt verwendet. Alle Handhabungen mit hydrolyse- oder oxidationsempfindlichen Substanzen erfolgten entweder im Vakuum oder in Inertgasatmosphäre.

Alkylquecksilberhalogenide RHgCl wurden durch die Reaktion von $HgCl_2$ mit stöchiometrischen Mengen R_4Sn in Methanol als Lösungsmittel in sehr guten Ausbeuten zugänglich. Die Reinheit der erhaltenen Verbindungen wurde massenspektroskopisch geprüft.

N-Lithiohexamethyldisilazan stellten wir uns durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen $HN(SiMe_3)_2$ mit BuLi in n-Hexan als Lösungsmittel her. Die Reinigung erfolgte dann entweder durch Destillation im Hochvakuum oder durch Umkristallisation aus n-Hexan.

Eine ca. 10-proz. Lösung von HN_3 in absol. Äther erhält man durch 24-stündiges Rückflusskochen von 100 ml absol. Et_2O, 5.5 ml konz. H_2SO_4 und 25 g feinstgepulvertem NaN_3 unter intensiver Durchmischung der Komponenten. Nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile HN_3/Äther wird der Gehalt an Stickstoffwasserstoffsäure durch jodometrische Titration bestimmt.

Cyanamid, H_2NCN, war ein Handelsprodukt und wurde von Verunreinigungen von Dicyan-diamid durch Umlösen aus Äther befreit.

Monomeres Cyclopentadien, Sdp. 40°/760 mm, entsteht durch Crackdestillation von Dicyclopentadien über Eisenspänen, Fraktionierung über eine Kolonne und Eiskühlung des aufgefangenen Destillats. Es wurden stets nur frisch destillierte Produkte in Reaktionen eingesetzt.

(*d*). *Darstellung der beschriebenen Verbindungen*

(1). *$MeHgN(SiMe_3)_2$*. MeHgCl 19.6 g (77 mmol) und 13.0 g (77 mmol) $LiN(SiMe_3)_2$ wurden ca. 24 Std. in absol. Toluol unter Rühren am Rückfluss gekocht. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man durch fraktionierte Destillation 25.5 g $MeHgN(SiMe_3)_2$, eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 38–42°/1 mm. Die Ausbeute beträgt 85% d.Th. Mol.-Gew. (Benzol) gef.: 382. Mol.-

Gew. ber.: monomer, 375; dimer, 750. ^{1}H-NMR-Spektrum (10% in Benzol): $\delta(CH_3$-Hg) −0.35; $\delta(CH_3Si)$ −0.17 ppm; $J(^{199}HgCH_3)$ 157 Hz.

(2). *EtHgN(SiMe$_3$)$_2$*. EtHgCl 12.6 g (47.6 mmol) und 8.5 g (ca. 50 mmol) $LiN(SiMe_3)_2$ wurden 12 Std. in absol. Äther am Rückfluss gekocht. Die Wahl eines niedrigersiedenden Lösungsmittels erschien hier angebracht, da Äthylquecksilber-Verbindungen thermisch labiler sind als die Methylderivate. Nach Aufarbeitung wie unter (1) erhält man 14.4 g $EtHgN(SiMe_3)_2$, eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 60–63°/1 mm. Die Ausbeute beträgt 78% d.Th. Mol.-Gew. (Benzol) gef.: 378. Mol.-Gew. ber.: monomer, 389; dimer, 778. ^{1}H-NMR-Spektrum (10% in Benzol): $\delta(CH_3CHg)$ −1.07; $\delta(CCH_2Hg)$ −1.17; $\delta(SiCH_3)$ −0.19 ppm; $J(^{199}HgCH_2C)$ 160, $J(^{199}HgCCH_3)$ 195.0 Hz.

(3). *(MeHg)$_2$O*. $MeHgN(SiMe_3)_2$ 5.5 g (14.7 mmol) wurden in ca. 20 ml absol. Et_2O gelöst und bei Raumtemperatur mit der stöchiometrischen Menge von 0.26 g (14.5 mmol) H_2O in Äther versetzt. Es fiel sofort ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag aus, der abgefrittet wurde. Nach Trocknung im Vakuum erhielt man 3.15 g, d.h. die Ausbeute ist praktisch quantitativ. Schmp. 132° (Lit. 138°). Das IR-Spektrum war mit dem einer authentischen Probe identisch. ^{1}H-NMR-Spektrum (ges. Lösung in Benzol): $\delta(CH_3Hg)$ −0.5 ppm; $J(^{199}HgCH_3)$ 158 Hz.

(4). *(MeHg)$_2$O·xH$_2$O*. $MeHgN(SiMe_3)_2$ 7.0 g (18.7 mmol), gelöst in 20 ml absol. Äther, wurden auf −70° gekühlt und mit einer gekühlten Lösung von 0.33 g (18.7 mmol) H_2O in Äther vorsichtig versetzt. Zuerst entstand nur eine leichte Trübung; bei ca. 0° fiel ein farbloser, voluminöser Niederschlag aus, der abgefrittet und kurz im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 3.9 g, das sind 90% d.Th., farblose Kristalle vom Schmp. 88°. Die Verbindung lässt sich aus Benzol umkristallisieren; das ^{1}H-NMR-Spektrum ist mit dem von $(MeHg)_2O$ identisch.

(5). *MeHgN$_3$*. $MeHgN(SiMe_3)_2$ 10.5 g (28 mmol) wurden in 50 ml absol. Äther gelöst und unter Kühlung auf ca. −20° vorsichtig mit einem Überschuss an 10 proz. HN_3/Ätherlösung versetzt. Unter sofortiger Reaktion entstand ein feinkristalliner Niederschlag. Filtration und Trocknung im Vakuum sowie Umkristallisation aus Benzol ergaben 5.9 g $MeHgN_3$ vom Schmp. 130°. Ausbeute: 83% d.Th. ^{1}H-NMR-Spektrum (ges. Lösung in Benzol): $\delta(CH_3Hg)$ −0.1 ppm; $J(^{199}HgCH_3)$ 197 Hz.

(6). *EtHgN$_3$*. $EtHgN(SiMe_3)_2$ 7.8 g (20 mmol) wurden analog zu (5) mit HN_3/Ätherlösung behandelt und wie oben aufgearbeitet. Man erhielt 4.15 g einer farblosen, mikrokristallinen Substanz vom Schmp. 151°. Ausbeute: 76% d.Th. ^{1}H-NMR-Spektrum (10% in Benzol): $\delta(CH_3CHg)$ −0.7; $\delta(CCH_2Hg)$ −0.88 ppm; $J(^{199}HgCCH_3)$ 273; $J(^{199}HgCH_2C)$ 198 Hz.

(7). *(MeHg)$_2$NCN*. $MeHgN(SiMe_3)_2$ 15.2 g (40.6 mmol), gelöst in 50 ml absol. Äther, wurden tropfenweise mit einer Lösung von 0.85 g (20 mmol) H_2NCN in ca. 50 ml Äther versetzt. Bei Reaktion der genannten Mengenverhältnisse erhält man einen dicken Kristallbrei, daher empfiehlt sich eine Verdünnung der Reaktionspartner auf das doppelte Volumen. Nach Filtration und Waschen mit Äther erhält man 9.4 g eines farblosen Pulvers vom Zersetzungspunkt 315°. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. ^{1}H-NMR-Spektrum (ges. Lösung in Pyridin, ext. TMS): $\delta(CH_3Hg)$ 0.16 ppm; $J(^{199}HgCH_3)$ 184 Hz.

(8). *(EtHg)$_2$NCN*. $EtHgN(SiMe_3)_2$ 16.2 g (41.7 mmol) wurden analog zu (7) mit 0.86 g (20.5 mmol) H_2NCN behandelt; man erhielt 10.0 g einer farblosen, mikrokristallinen Substanz vom Schmp. 170–173°. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ.

^{1}H-NMR-Spektrum (ges. Lösung in Pyridin, ext. TMS): $\delta(CH_3CHg)$ −0.4; $\delta(CCH_2$-Hg) 0.3 ppm; $J(^{199}HgCCH_3)$ 236 Hz; $J(^{199}HgCH_2C)$ 140 Hz. $(MeHg)_2NCN$ und $(EtHg)_2NCN$ sind nur in polaren Lösungsmitteln wie CH_3OH, H_2O oder Pyridin etwas löslich und lassen sich daraus umkristallisieren.

(9). *$MeHgC_5H_5$*. $MeHgN(SiMe_3)_2$ 20.0 g (53.4 mmol) versetzte man bei Raumtemperatur mit 10 ml frisch destilliertem, monomeren Cyclopentadien und liess das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluss ca. 2 Std. stehen. Es entwickelte sich eine schwache Gelbfärbung; durch Kurzwegdestillation bekam man 10.4 g einer hellgelben Flüssigkeit vom Sdp. 95–100°/0.1 mm. Die Ausbeuten variieren zwischen 70% und 80% d.Th. ^{1}H-NMR-Spektrum (10% Lösung in Benzol): $\delta(CH_3Hg)$ −0.16; $\delta(Hg$-$C_5H_5)$ −6.00 ppm; $J(^{199}HgCH_3)$ 140; $J(^{199}HgC_5H_5)$ 48 Hz.

(10). *$EtHgC_5H_5$*. $EtHgN(SiMe_3)_2$ 24.2 g (62.6 mmol), mit 20 ml absol. Äther verdünnt und auf −20° gekühlt, wurden unter Lichtausschluss mit einem Überschuss (10 ml) frisch dest. monomeren Cyclopentadien versetzt. Die Lösung färbte sich sofort dunkelgelb bis orangegelb; nach ca. 10 Min wurden im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile bei Raumtemperatur entfernt und der sich rasch immer dunkler verfärbende flüssige Kolbeninhalt einer Kurzweg-Destillation unterworfen: Die Heizbadtemperatur wurde dabei auf die in einem Vorversuch ermittelte Destillationstemperatur eingestellt, so dass minimale Verweilzeiten der thermolabilen Verbindung bei höheren Temperaturen erzielt wurden. Alle Teile der Destillationsapparatur waren mit Aluminium-Folie gegen Lichteinwirkung weitgehend geschützt. Ausbeute: 10.9 g, hellgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 105–110°/0.1 mm, das entspricht 60% d.Th.

$MeHgC_5H_5$ und $EtHgC_5H_5$ sind bei Raumtemperatur und Lichteinwirkung nur wenige Stunden beständig und zersetzen sich unter Metallabscheidung; bei −20° im Kühlschrank sind beide Verbindungen jedoch ca. 14 Tage haltbar. $EtHgC_5H_5$ ist eine unterkühlte Schmelze: gelegentlich kristallisieren flüssige Proben bei Berührung mit einer Pipette schlagartig aus; diese Erscheinung ist nicht beliebig reproduzierbar. ^{1}H-NMR-Spektrum (10% Lösung in Benzol): $\delta(HgCH_2CH_3)$ −0.97 ppm, in Benzol ein Singulett, dagegen Aufspaltung in CCl_4: $\delta(HgC_5H_5)$ −6.00 ppm; $J(^{199}HgCH_2C)$ 140; $J(^{199}HgCCH_3)$ 204; $J(^{199}HgC_5H_5)$ 41 Hz.

DANK

Die beschriebenen Versuche wurden mit Mitteln des Instituts für Anorganische Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn, durchgeführt.

Herr Dr. R. Schmitt führte für uns dankenswerterweise die Messungen mit einem Laser-Raman-Spektrographen durch; Herr F. Schmock zeichnete sich durch geschickte experimentelle Mitarbeit aus. Unterstützung dieser Arbeiten wurde uns ausserdem durch die Schering AG, Bergkamen, zuteil, der wir dafür zu Dank verpflichtet sind.

LITERATUR

1 D. Breitinger und K. Brodersen, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 379.
2 J. A. Young, S. N. Tsoukalas und R. D. Dresdner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 3604.
3 H. Bürger, W. Sawodny und U. Wannagat, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 113.
4 J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 189.
5 J. Lorberth, unveröff. Ergebnisse.

6 J. LORBERTH, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 303.
7 R. C. DOBBIE UND H. J. EMELEUS, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 367.
8 A. BLOODWORTH, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 27.
9 D. GRDENIĆ UND F. ZADO, *Croat. Chem. Acta*, 29 (1957) 425.
10 D. GRDENIĆ UND F. ZADO, *J. Chem. Soc. C*, (1962) 521.
11 D. GRDENIĆ UND F. ZADO, *J. Chem. Soc. C*, (1968) 2380.
12 W. THIEL, F. WELLER, J. LORBERTH UND K. DEHNICLE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 381 (1971) 57.
13 J. S. THAYER, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 157.
14 K. DEHNICKE UND D. SEYBOLD, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 227.
15 K. DEHNICKE UND A.-F. SHIHADA, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 157.
16 K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 11.
17 R. A. FORDER UND G. M. SHELDRICK, *Chem. Commun.*, (1970) 1023.
18 H. M. MONTAGU-POLLOCK, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 269 (1962) 219.
19 M. J. SOLE UND A. D. YOFFE, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 277 (1963) 498.
20 D. SEYBOLD UND K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 1.
21 J. MINK UND YU. A. PENTIN, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 293.
22 E. MASLOWSKY JR. UND K. NAKAMOTO, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1108.
23 P. WEST, M. C. WOODVILLE UND M. D. RAUSCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5649.
24 A. N. NESMEYANOV, L. A. FEDOROV, R. B. MATERIKOVA, E. I. FEDIN UND N. S. KOCHETKOVA, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 3753.
25 K. W. EGGER, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 501.
26 H. P. FRITZ UND L. SCHÄFER, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 211.
27 E. GALLINELLA, B. FORTUNATO UND P. MIRONE, *J. Mol. Spectrosc.*, 24 (1967) 345.
28 K. E. BLICK, J. W. DEHAAN UND K. NIEDENZU, *Spectrochim. Acta*, 26 A (1970) 2319.