

## 5. Abschätzung von Reaktivitäts-Parametern von Nucleophilen auf Grund der Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstanten $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$ ihrer Methylquecksilberkomplexe<sup>1)</sup>

von R. Scheffold

Organisch-chemisches Institut der Universität Fribourg

(2. IX. 68)

*Summary.* The value of the nuclear-spin-spin-coupling-constant  $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$  of methylmercury compounds  $\text{CH}_3\text{HgL}$  is related to:

- (a) the electrode potential for oxidative dimerisation of L,
- (b) the interatomic distances C–Hg in  $\text{CH}_3\text{HgL}$ ,
- (c) the interatomic distances Hg–Hg in L–Hg–Hg–L,
- (d) the energy of dissociation of  $\text{CH}_3\text{HgL}$  into  $\text{CH}_3$  and HgL,
- (e) the logarithms of the stability constants of  $\text{CH}_3\text{HgL}$ ,
- (f) the logarithms of the relative nucleophilic reactivities of L in  $S_N2$  reactions at a saturated carbon atom,
- (g) the proton-basicity of L (in series of structurally similar ligands, possessing the same ligating atom, as for example carboxylate anions).

Approximately linear correlations were found between  $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$  and the values of (a), (e), (f), and (g). It is suggested that the value of the nuclear-spin-spin-coupling-constant  $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$  of  $\text{CH}_3\text{HgL}$  provides a measure of the relative energy of the occupied frontier orbital of the nucleophile L.

In einer Arbeit von SCHWARZENBACH & SCHELLENBERG [2] wird gezeigt, dass das Methylquecksilber-Kation ein ideales Objekt zum Studium komplexchemischer Eigenschaften «weicher Säuren» darstellt<sup>2)</sup>. Dieses Kation, welches innerhalb eines sehr weiten Ligand-Konzentrationsbereiches die Koordinationszahl 1 betätigt, wurde deshalb mit dem Proton, der stöchiometrisch einfachsten «harten Säure», verglichen. Der entscheidende Unterschied dieser beiden Ionen liegt in deren Ligandauswahl, in der relativen Stabilität ihrer Komplexe mit Nucleophilen sowie im Charakter der Interaktionen zwischen Zentralatom und Ligand [2].

Um das Methylquecksilber-Kation gezielt in chemischen Umsetzungen einzusetzen, ist es vorerst wünschenswert, möglichst erschöpfende Auskunft über die zu erwartende Stabilität und die Eigenschaften von Komplexen dieses Kations zu gewinnen.

SIMPSON [6] und insbesondere SCHWARZENBACH & SCHELLENBERG [2] beschreiben eine Reihe von Methoden zur Ermittlung der Stabilitätskonstanten von Methylquecksilberverbindungen. Diese Methoden, welche teilweise sehr genaue Daten liefern, ha-

<sup>1)</sup> Einige Ergebnisse dieser Arbeit wurden kürzlich in dieser Zeitschrift in einer vorläufigen Mitteilung veröffentlicht [1].

<sup>2)</sup> Die Begriffe «harte und weiche Säuren» wurden von PEARSON [3] geprägt. Bereits 1956 wurde durch SCHWARZENBACH [4] und 1958 durch AHLAND, CHATT & DAVIES [5] mit der Klassifizierung von Aczeptoren in die Klassen A und B die Grundlage dieser Nomenklatur geschaffen.

ben den Nachteil eines z. T. erheblichen experimentellen Aufwands. Es ist deshalb von einigem Interesse, dass die von HATTON, SCHNEIDER & SIEBRAND [7] untersuchte Protonenresonanzspektroskopie von Methylquecksilberkomplexen über die Komplexstabilität Auskunft zu geben vermag [1].

Die Kernresonanzspektren von  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$ -Komplexen (L = Ligand) sind dadurch charakterisiert, dass symmetrisch um das Singlett-Signal der Protonen der an das Quecksilber gebundenen Methylgruppe zwei Satellitsignale auftreten. Diese Satellitsignale rühren her von einer Kern-Spin-Spin-Kopplung der Methylprotonen mit dem Quecksilberisotop 199 ( $I = 1/2$ ; natürliche Häufigkeit 16,86%). Die relative Intensität der Signale ist demzufolge 8%, 84%, 8%<sup>3)</sup>. Die im Protonenresonanzspektrum von  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$ -Verbindungen sehr leicht zu ermittelnde Kopplungskonstante  $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$  hängt sehr ausgeprägt von der Natur des Liganden L ab und variiert in einem Bereich von ca. 100 bis ca. 260 cps. HATTON, SCHNEIDER & SIEBRAND [7] stellten fest, dass die FERMI-Kontakt-Interaktion den dominierenden Kopplungsmechanismus darstellt<sup>4) 5)</sup>.

Ein Zusammenhang zwischen dem Ausmass der Kopplungskonstanten  $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$  und den Bindungsverhältnissen in  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$ -Komplexen ergibt sich aus den folgenden einfachen Modellbetrachtungen:

Auf der digonalen Geometrie<sup>6)</sup> von Methylquecksilberverbindungen basierend, können die Hybrid-AO von Quecksilber durch Mischung von  $6s$  und den symmetriegerechten  $6p$  (bzw.  $5d$ ) AO aufgebaut werden<sup>7)</sup>.

Entsprechend der durch Liganden L verursachten Störung, welche als ein Parameter  $\lambda$  in die Basisfunktion ( $6s + \lambda 6p$ ) eingeht, variiert das am bindenden MO der  $\sigma$ -Bindung  $\text{Hg-CH}_3$  beteiligte Quecksilber AO von  $6s$  (ionischer Grenzfall  $\text{CH}_3\text{Hg}^+\text{L}^-$ ) bis  $6s 6p$  (kovalenter Grenzfall  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$ ).

<sup>3)</sup> Die hohe Konzentration (16,86%) eines «Kernresonanz-aktiven» Isotops im natürlichen Quecksilber erlaubt das Studium von Kopplungssignalen anhand routinemässig aufgenommener Spektren.

<sup>4)</sup> Die Kopplung  $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$  von Methylquecksilberkomplexen ist eine direkte Information über den  $s$ -Anteil der an der  $\sigma$ -Bindung beteiligten Orbitale des Quecksilbers. Der bekannteste Analogiefall ist die  $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ -Kopplung direkt gebundener Atome. Diese Spin-Spin-Interaktion ist besonders durch SHOOLERY [8] sowie MULLER & PRITCHARD [9] untersucht worden. Diese Autoren stellten einen Zusammenhang fest zwischen der Kopplungskonstante  $J_{1\text{H}-^{13}\text{C}}$  und der Hybridisierung des beteiligten Kohlenstoffatoms:  $J_{\text{CH}} = 500 \cdot a_{\text{H}}^2$  ( $J$  in cps), wobei  $a_{\text{H}}^2$  (in der L.C.A.O.-Beschreibung) den  $s$ -Charakter des C-H-Hybridorbitals beschreibt [10].

<sup>5)</sup> Der  $^{199}\text{Hg}$ -Kern hat ein magnetisches Moment von  $1/2$ . Dieses magnetische Moment (Information) koppelt mit den magnetischen Momenten der äquivalenten Protonen der Methylgruppe (Information) über eine Interaktion mit den magnetischen Momenten der Bindungselektronen (Informationsüberträger). Das Ausmass der Kopplung zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{199}\text{Hg}$  hängt ab von der Wahrscheinlichkeit, den Informationsüberträger an den Stellen der Information (Kerne) anzutreffen [11].

Da nur  $s$ -Elektronen mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit am Kern anzutreffen sind, ist zu erwarten, dass die Übertragung der Information (Kopplungskonstante) proportional dem  $s$ -Charakter der Bindung  $\text{Hg-CH}_3$  sein wird. Je grösser der  $s$ -Charakter der Bindung, desto grösser die Kopplungskonstante  $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$ .

<sup>6)</sup> Vgl. in diesem Zusammenhang den Übersichtsartikel von GRDENIĆ [12] über die Geometrie von Quecksilberverbindungen.

<sup>7)</sup> Digonale Geometrie kann formal sowohl durch  $5d 6s$ - als auch durch  $6s 6p$ -Hybridisierung erreicht werden. Innerhalb dieser Diskussion muss jedoch auf diesen, von ORGEL [14] und NYHOLM [13] bearbeiteten Punkt nicht näher eingegangen werden.

Unter der Voraussetzung, dass der *s*-Anteil der an den C–H– $\sigma$ -Bindungen beteiligten Hybrid-AO innerhalb der CH<sub>3</sub>-Gruppe<sup>8)</sup> konstant ist oder proportional bezüglich der Kopplungskonstante  $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$  variiert, ist die Kopplungskonstante  $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$  proportional dem *s*-Anteil der an der Hg–CH<sub>3</sub>– $\sigma$ -Bindung beteiligten Hybrid-AO des Quecksilbers [7].

In der Tabelle 1 sind die qualitativen Korrelationen zwischen den Kopplungskonstanten  $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$  und den interessierenden Ligand- und Hybridisierungsparametern für die beiden erwähnten Grenzfälle zusammengestellt:

Tabelle 1. Einfache Deutung der Variation der Kopplungskonstanten  $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$  mit dem Liganden *L* in CH<sub>3</sub>Hg*L*

	Ionischer Grenzfall CH <sub>3</sub> –Hg <sup>+</sup> L <sup>–</sup>	Kovalenter Grenzfall CH <sub>3</sub> –Hg–L
$E_L$ ; relative Energie des höchsten besetzten Ligand-Valenzorbitals	tief	hoch
$E_L - E_{\text{Hg}}$ ; Differenz zwischen den Energien des höchsten besetzten Ligand-Valenzorbitals und des tiefsten freien Quecksilber-Valenzorbitals <sup>9)</sup>	gross	klein
An der $\sigma$ -Bindung beteiligte AO des Quecksilbers <sup>7)</sup>	6 <i>s</i>	6 <i>s</i> 6 <i>p</i> bzw. 5 <i>d</i> 6 <i>s</i>
<i>s</i> -Anteil des an der $\sigma$ -Bindung CH <sub>3</sub> –Hg beteiligten AO des Quecksilbers	1	1/2
Kopplungskonstante $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$	gross	klein
Experimentell gefundene Grenzwerte für $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$	CH <sub>3</sub> –Hg ClO <sub>4</sub> (in H <sub>2</sub> O) 260 cps	CH <sub>3</sub> –Hg–CH <sub>3</sub> (in Cyclohexan) 100 cps

Dass die experimentell leicht zu ermittelnden Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstanten von CH<sub>3</sub>–Hg–L-Komplexen als Information über die relative energetische Lage der  $\sigma$ -bindenden Valenzorbitale von Nucleophilen L (Reaktivitätsparameter) von bedeutendem Wert sind, zeigen die Beziehungen zwischen den Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstanten  $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$  und folgenden Grössen:

- Oxydationspotential des Liganden L<sup>–</sup>,
- Bindungslänge C–Hg in CH<sub>3</sub>–Hg–L,
- Bindungslänge Hg–Hg in L–Hg–Hg–L,
- Dissoziationsenergie CH<sub>3</sub>–Hg–L  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>· + ·Hg–L,
- Komplexstabilitätskonstante von CH<sub>3</sub>–Hg–L,
- Nucleophilie von L<sup>–</sup> in Substitutionsreaktionen am gesättigten Kohlenstoffatom,
- Protonenbasizität von L<sup>–</sup>.

a) *Beziehung zwischen Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstanten und dem Oxydationspotential des Liganden.* In der Tabelle 2 sind die Werte für  $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$  von CH<sub>3</sub>–Hg–L

<sup>8)</sup> Die Methylgruppe kann als interne Indikator-Funktion angesprochen werden.

<sup>9)</sup> Es wurde die vertretbare Annahme getroffen, dass die relative Energie  $E_{\text{Hg}}$  eines Hg 6*s* bzw. Hg 6*s*6*p*-Valenzorbitals höher liegt als  $E_L$ .

dem Elektrodenpotential  $E^0$  [15] [16] für die oxydative Dimerisierung der Ligand-anionen, d. h. für folgende Reaktion gegenübergestellt:



Tabelle 2. Korrelation zwischen dem Elektrodenpotential für oxydative Dimerisierung des Ligand-anions  $L$  und der Spin-Spin-Kopplungskonstante  $J_{1H-199Hg}$  der Verbindung  $CH_3-Hg-L$  (gemessen in Pyridin)

Ligand L	$E^0$ a) in Volt	$J_{1H-199Hg}$ b) in cps	$\Delta = 6,54 - E_0$	$f = \frac{\Delta}{J_{1H-199Hg}}$
Cl <sup>-</sup>	-1,3595	215,2	7,90	0,0367
Br <sup>-</sup>	-1,087	212,0	7,63	0,0360
OH <sup>-</sup>	-0,95	214,2	7,49	0,0350
SCN <sup>-</sup>	-0,77	208,0	7,31	0,0352
I <sup>-</sup>	-0,5355	200,8	7,08	0,0352
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0,08	178,0	6,62	0,0372
CN <sup>-</sup>	0,19	178,0	6,35	0,0357

a) Werte von LATIMER [16], siehe auch [15].

b) Werte von HATTON, SCHNEIDER & SIEBRAND [7], Konzentration 5 Mol-% in Pyridin.

Die Beziehung zwischen den beiden Grössen ist, innerhalb beträchtlicher Schwankungen (maximal ca. 15%), linear:

$$E^0 \simeq 6,54 - 0,0358 \cdot J_{1H-199Hg} \quad (1)$$

( $J_{1H-199Hg}$  in cps, 5 Mol-%  $CH_3HgL$  in Pyridin).

Eine interessante Feststellung ergibt sich bei der Extrapolation dieser Korrelation auf den Wert der Kopplungskonstante von Methylquecksilberperchlorat in Wasser. Da  $CH_3-Hg^+$  in wässrigem Medium als Aquokomplex  $CH_3-Hg-OH_2^+$  vorliegt, kann aus der Kopplungskonstante von Methylquecksilberperchlorat in Wasser, welche zu 259,6 cps bestimmt wurde [7], das Elektrodenpotential für die oxydative Dimerisierung von Wasser gemäss Gleichung 1 auf  $-2,77$  Volt abgeschätzt werden. EDWARDS [15] berechnete durch Extrapolation der Beziehung von SWAIN & SCOTT [17] diesen Wert auf  $-2,60$  V. Da auf diesem Oxydationspotential basierend die Nucleophilenparameter  $E_n$  der EDWARDS-Gleichung [15] aufgebaut sind, bedeutet der aus der Kopplungskonstante von Methylquecksilberperchlorat abgeschätzte Wert eine willkommene approximative Bestätigung.

In die EDWARDS-Gleichung eingehende  $E_n$ -Parameter für Nucleophile, deren Potential für oxydative Dimerisierung unbekannt ist, lassen sich aus den Kopplungskonstanten  $J_{1H-199Hg}$  ihrer Methylquecksilberkomplexe gemäss der Gleichung 2 abschätzen:

$$E_n \simeq 9,14 - 0,0358 \cdot J_{1H-199Hg} \quad (2)$$

( $J_{1H-199Hg}$  in cps, 5 Mol-%  $CH_3HgL$  in Pyridin).

b) Beziehung zwischen Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstanten und den Bindungslängen C-Hg in  $CH_3-Hg-L$ -Verbindungen. Die C-Hg-Bindungslängen in  $CH_3-Hg-L$

Komplexen stellen komperable Grössen dar, welche mit den C–Hg– $\sigma$ -Bindungsordnungen und damit mit den Kopplungskonstanten  $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$  in Beziehung stehen. In der Tabelle 3 sind die C–Hg-Bindungslängen von  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$  in Gasphase, gemessen durch Elektronendiffraktion (*E*) oder Mikrowellenspektroskopie (*MW*) bzw. im Festkörper nach röntgenographischen Strukturbestimmungen (*XR*), den in Pyridin-Lösung gemessenen Kopplungskonstanten  $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$  gegenübergestellt.

Tabelle 3. Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstanten von  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$  und C–Hg-Bindungslängen von  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$

Ligand L	$J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$ <sup>a)</sup>	C–Hg-Bindungslänge in Å	C–Hg–L-Bindungswinkel in Grad
$\text{CH}_3^-$	104,3	2,23 ( <i>E</i> ) $\pm 0,04$ <sup>b)</sup>	
$\text{CN}^-$	178,0	2,15 ( <i>XR</i> ) $\pm 0,05$ <sup>c)</sup>	$180 \pm 2$ <sup>c)</sup>
$\text{Br}^-$	212,0	2,074 ( <i>MW</i> ) $\pm 0,015$ <sup>d)</sup>	180 <sup>d)</sup>
$\text{Cl}^-$	215,2	2,061 ( <i>MW</i> ) $\pm 0,02$ <sup>d)</sup>	180 <sup>d)</sup>

<sup>a)</sup> Konzentration 5 Mol-% in Pyridin [7]

<sup>b)</sup> Wert aus einer Arbeit von GREGG, HAMPSON, JENKINS, JONES & SUTTON [18]. Es existiert ein weiterer, etwas ungenauerer Wert von BROCKWAY & JENKINS [19] mit  $2,20 \pm 0,10$  Å. Innerhalb der Fehlergrenze decken sich beide Resultate.

<sup>c)</sup> Wert von MILLS & KENNARD [20] aus einer RÖNTGEN-Strukturanalyse ( $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung,  $R = 0,133$ ) von  $\text{CH}_3\text{-Hg-CN}$ , kristallisiert aus Chloroform, ermittelt.

<sup>d)</sup> Werte aus einer Arbeit von GORDY & SHERIDAN <sup>10)</sup> [21].

*c) Beziehung zwischen Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstanten von  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$  und den Hg–Hg-Bindungslängen in Quecksilber(I)-Verbindungen  $\text{L-Hg-Hg-L}$ .* Eine interessante Information über die durch Liganden L induzierte Hybridisierung am Quecksilber und damit die Hg–Hg– $\sigma$ -Bindungsordnung liefert die Korrelation zwischen  $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$  von  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$  und den Hg–Hg-Bindungslängen in  $\text{L-Hg-Hg-L}$ .

Tabelle 4. Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstanten von  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$  und Hg–Hg-Bindungslängen von  $\text{L-Hg-Hg-L}$

Liganden L	$J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$ in cps	Hg–Hg-Bindungslängen in Å
$\text{F}^-$	(233) <sup>a)</sup>	2,43 $\pm 0,04$ <sup>c)</sup>
$\text{Cl}^-$	215,2 <sup>b)</sup>	2,53 <sup>d)</sup> 2,45 <sup>e)</sup>
$\text{Br}^-$	212,0 <sup>b)</sup>	2,58 <sup>d)</sup> 2,50 <sup>e)</sup>
$\text{I}^-$	200,0 <sup>b)</sup>	2,69 <sup>d)</sup>

<sup>a)</sup> Die Kopplungskonstante für  $\text{CH}_3\text{-Hg-F}$  wurde aus der von SCHWARZENBACH & SCHELLENBERG [2] angegebenen Stabilitätskonstante  $pK(\text{CH}_3\text{-Hg}) = 1,50$  und der Beziehung:  $pK(\text{CH}_3\text{-Hg}) \simeq 48,0 - 0,200 \cdot J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$  abgeschätzt [1].

<sup>b)</sup> Die Werte sind der Arbeit von HATTON, SCHNEIDER & SIEBRAND [7] entnommen.

<sup>c)</sup> <sup>d)</sup> <sup>e)</sup> Die Hg–Hg-Interatomardistanzen sind einem Übersichtsartikel von GRDENIĆ [12] entnommen und stammen aus Arbeiten von GRDENIĆ & DJORDJEVIĆ [22] <sup>c)</sup>, HAVIGHURST [23] <sup>d)</sup> und BELOV & MOKEEVA [24] <sup>e)</sup>.

Aus Tabelle 4 und Fig. 1, in welchen diese beiden Grössen gegenübergestellt sind, ist erwartungsgemäss zu entnehmen, dass mit zunehmender Kovalenz der Bindung Hg–L, d. h. mit zunehmendem  $6p$ -Charakter der Quecksilberhybridorbitale die Hg–Hg-

<sup>10)</sup> Aus der Kern-Quadrupol-Kopplung von Methylquecksilberkomplexen und den Elektronegativitätswerten  $\chi = 3,0$  für Cl und 2,8 für Br schätzten GORDY & SHERIDAN [21] den ionischen Charakter der Bindung Hg–Cl in  $\text{CH}_3\text{-Hg-Cl}$  auf 68%, von Hg–Br in  $\text{CH}_3\text{-Hg-Br}$  auf 55%.

Bindungslänge zunimmt. Die Bindungslängen variieren zwischen dem zweifachen Ionenradius  $2 \times R$  ( $\text{Hg}^{2+}$ ) und dem kleinsten<sup>11)</sup>, zweifachen VAN-DER-WAALS-Radius  $2 \times R(\text{Hg})$ , welche gemäss GRDENIĆ [12] 1,04 Å bzw. 1,50 Å betragen.

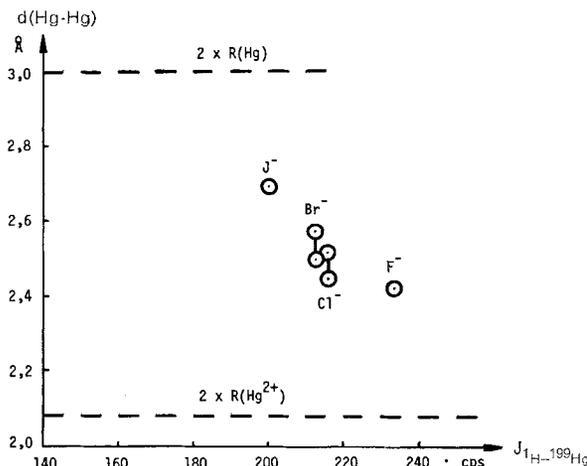


Fig. 1. Beziehung zwischen Hg-Hg-Bindungslängen  $d(\text{Hg-Hg})$  von  $L\text{-Hg-Hg-L}$  und den Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstanten  $J_{1H-199Hg}$  von  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$ .

Eine interessante Frage nach den Eigenschaften von Quecksilber(I)-Verbindungen  $L\text{-Hg-Hg-L}$  erhebt sich, wenn die Liganden  $L^-$  so beschaffen sind, dass die Hg-Hg-Interatomardistanz den doppelten VAN-DER-WAALS-Radius von Quecksilber erreicht. Diese Grenze, ab welcher Quecksilber(I)-Verbindungen als Molekeln nicht mehr existenzfähig sein können, scheint entsprechend einer Extrapolation der Beziehung in Fig. 1 erreicht zu sein, wenn die Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstanten  $J_{1H-199Hg}$  der entsprechenden Methylquecksilberverbindungen  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$  weniger als ca. 170 bis 180 cps betragen. Diese Grenze ist unserer Ansicht nach erreicht (bzw. unterschritten) bei z. B. Quecksilber(I)-thiosulfat, -cyanid, -sulfid, -phosphin, -hydrid etc. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, dass schon vor längerer Zeit KRAUS [25] und später GOWENLOCK<sup>12)</sup> gefunden haben, dass die durch elektrolytische Reduktion von Methylquecksilberhalogeniden zugängliche Verbindung der Summenformel  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}_2$  metallische Eigenschaften aufweist und sich als aus  $\text{CH}_3\text{-Hg}$ -Radikalen aufgebaut beschreiben lässt ( $J_{1H-199H}$  von  $\text{CH}_3\text{-Hg-CH}_3$  beträgt 104 cps!).

d) Beziehung zwischen Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstanten und den Dissoziationsenergien von  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$  in  $\text{CH}_3 \cdot + \cdot\text{Hg-L}$ . In Analogie zur Abhängigkeit der Bindungsdissoziationsenergie der C-C-Bindung von der Hybridisierung der an der  $\sigma$ -Bindung beteiligten Zentren<sup>13)</sup> zeigt die Dissoziationsenergie der C-Hg-Bindung in

<sup>11)</sup> Die RÖNTGEN-Strukturanalyse von kristallinem Quecksilber zeigt zwei Gruppen äquivalenter Interatomarabstände von 3,000 Å und 3,466 Å [12]. Der VAN DER WAALS-Radius von Quecksilber liegt folglich in den Grenzen  $1,50 \leq R(\text{Hg}) \leq 1,73$  Å [12].

<sup>12)</sup> Die Eigenschaften und die Bindungsverhältnisse dieser Mercurio-Verbindungen sind insbesondere von GOWENLOCK & TROTMAN [26], COATES [27], GOWENLOCK, JONES & OVENALL [28] sowie FRISWELL & GOWENLOCK [29] untersucht und diskutiert.

<sup>13)</sup> Vgl. in diesem Zusammenhang die Arbeit von BENT [11] über «Hybridisierung und Bindungseigenschaften».

$\text{CH}_3\text{-Hg-L}$  eine eindeutige Abhängigkeit von der Natur des Liganden L. In Tabelle 5 sind die Dissoziationsenergien  $D(\text{CH}_3\text{-Hg-L})$  ( $20^\circ$ ) von Methylquecksilberkomplexen den Kopplungskonstanten  $J_{1\text{H-199Hg}}$  der entsprechenden Verbindungen gegenübergestellt.

Tabelle 5. *Dissoziationsenergien  $D(\text{CH}_3\text{-Hg-L})$  und Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstanten  $J_{1\text{H-199Hg}}$  von Methylquecksilberkomplexen*

Ligand L	$J_{1\text{H-199Hg}}$ in cps <sup>a)</sup>	$D(\text{CH}_3\text{-Hg-L})$ $20^\circ$ /in kcal/Mol
$\text{Cl}^-$	215,2	$63,8 \pm 2,9^b)$
$\text{Br}^-$	212,0	$61,3 \pm 2,8^b)$
$\text{I}^-$	200,0	$58,5 \pm 3,1^b)$
$\text{CH}_3^-$	104,3	$51,5 \pm 2^b)$ c)
$e^-$		$\left\{ \begin{array}{l} 6,9 \pm 3^c) \\ 0 \pm 3^c) \end{array} \right.$

a) Konzentration 5 Mol-% in Pyridin [7]

b) Werte aus den Arbeiten von CHARNLEY & SKINNER [30] sowie PRITCHARD [31]

c) Der Wert von  $6,9 \pm 3$  kcal/Mol wird von SKINNER [32] für die 2. Dissoziationsstufe  $\text{Hg-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot + \text{Hg}^0$  angegeben. RUSSEL & BERNSTEIN [33] bestimmten aus der Zerfallskinetik von Dimethylquecksilber diesen Wert auf  $0 \pm 3$  kcal/Mol. Siehe dazu die Übersichtsartikel von SKINNER [32] sowie FRISWELL & GOWENLOCK [29].

e) *Beziehung zwischen Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstanten und Komplexstabilität von  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$ .* Wie in einer vorläufigen Mitteilung [1] bereits ausgeführt wurde, besteht zwischen den Logarithmen der Stabilitätskonstanten von Methylquecksilberkomplexen (gemessen in Wasser) und den Spin-Spin-Kopplungskonstanten  $J_{1\text{H-199Hg}}$

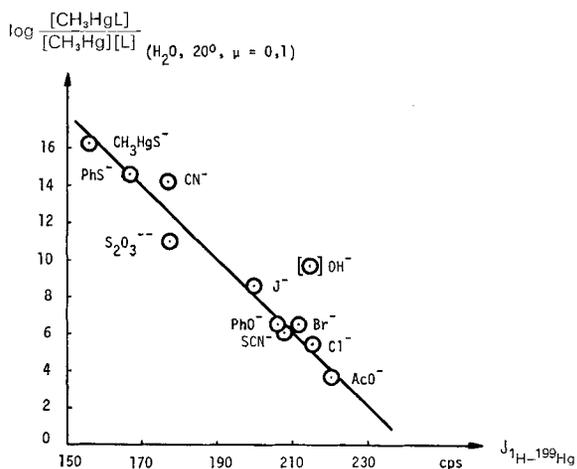


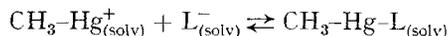
Fig. 2. *Beziehung zwischen Komplexstabilität und Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstanten von Methylquecksilberkomplexen*

der entsprechenden Verbindungen  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$  (gemessen in Pyridin) eine ungefähr lineare Beziehung (Fig. 2):

$$\log \frac{[\text{CH}_3\text{-Hg-L}]}{[\text{CH}_3\text{-Hg}][\text{L}]} \simeq 48,0 - 0,200 \cdot J_{1\text{H},199\text{Hg}} \quad (3)$$

( $J_{1\text{H},199\text{Hg}}$ : gemessen in cps, 5 Mol-% in Pyridin).

Die ungefähre Linearität<sup>14)</sup> der Beziehung zwischen diesen beiden Grössen ist insofern etwas überraschend, als die Differenz der freien Enthalpie  $\Delta G$  bei der Reaktion



als Summe einer Reihe einzelner Energietermine (u. a. auch Desolvatations- und Solvationsenergien) aufgefasst werden kann. Wie SCHWARZENBACH & SCHELLENBERG [2] zeigten, sind jedoch  $\Delta H$  und  $\Delta G$  der Gesamtreaktion (im Unterschied zu den entsprechenden Protonierungsreaktionen von  $\text{L}^-$ ) von ähnlicher Grösse. Es ist deshalb anzunehmen, dass die relative thermodynamische Stabilität von Methylquecksilberkomplexen  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$  (selbst im Lösungsmittel Wasser) im wesentlichen durch die relative Kovalenz der  $\sigma$ -Bindung  $\text{CH}_3\text{Hg-L}$  (d. h. durch die relative Energie des höchsten besetzten Ligand-Valenzorbitals) bestimmt ist<sup>15)</sup>.

f) *Beziehung zwischen Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstanten von  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$  und der Nucleophilie von L in  $S_N2$ -Reaktionen am gesättigten Kohlenstoff.* In einer vorläufigen Mitteilung [1] wurde eine approximativ lineare Beziehung zwischen den Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstanten von Methylquecksilberkomplexen  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$  und den Logarithmen der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der entsprechenden Nucleophilen L in  $S_N2$ -Reaktionen am gesättigten Kohlenstoffatom<sup>16)</sup> aufgezeigt:

$$\log \frac{k_{\text{L}}}{k_{\text{H}_2\text{O}}} \simeq 20,6 - 0,080 \cdot J_{1\text{H},199\text{Hg}} \quad (4)$$

( $J_{1\text{H},199\text{Hg}}$ : gemessen in cps, 5 Mol-% in Pyridin).

<sup>14)</sup> Für  $\text{L} = \text{CN}^-$  und  $\text{OH}^-$  wurde eine relativ grosse Abweichung von der Korrelation gefunden. Es ist möglich, dass die (erhöhte) Komplexstabilität von Methylquecksilbercyanid neben der durch die Kopplungskonstante  $J_{1\text{H},199\text{Hg}}$  verursachten  $\sigma$ -Interaktion zusätzlich durch eine  $\pi$ -Interaktion bedingt ist. In dieser Richtung weisen die Resultate einer RÖNTGEN-Strukturanalyse von HVOSLEFF [34] an Quecksilberdicyanid. Bei einem C-Hg-C-Winkel von  $171 \pm 2^\circ$  wurde eine Hg-C-Bindungslänge von 1,986 Å und eine C≡N-Bindungslänge von  $1,186 \pm 0,024$  Å gefunden. Die Hg-C-Bindungslänge ist damit signifikant kürzer als die Summe der digonalen Kovalenzradien. Die RÖNTGEN-Strukturanalyse von MILLS & KENNARD [20] an Methylquecksilbercyanid ergab bei einem C-Hg-C-Winkel von  $180 \pm 2^\circ$  eine Hg-CN-Bindungslänge von  $2,01 \pm 0,05$  Å und eine C≡N-Bindungslänge von  $1,18 \pm 0,07$  Å.

Die Abweichung des Wertes für Methylquecksilberhydroxid ist noch nicht geklärt. Es ist immerhin denkbar, dass zur Bestimmung der Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstante (214,2 cps [7]) kein reines Methylquecksilberhydroxid verwendet wurde. Nach den Angaben von COATES [35] verliert Methylquecksilberhydroxid sehr leicht eine Molekel Wasser und geht in das entsprechende Oxid  $(\text{CH}_3\text{-Hg})_2\text{O}$  über. SCHELLENBERG [36] stellte fest, dass frisch hergestelltes Methylquecksilberhydroxid nach dreimaligem Umkristallisieren aus Pyridin und Trocknen während 20 Std. bei 0,1 Torr/20° über Phosphorpentoxid gemäss Analyse zu 90,1% als Oxid  $(\text{CH}_3\text{-Hg})_2\text{O}$  vorliegt.

<sup>15)</sup> Vgl. in diesem Zusammenhang eine ausserordentlich interessante Arbeit von KLOPMAN [37], in welcher das «hard and soft»-Verhalten von Reaktanten auf Basis von «charge and frontier-controlled effects» diskutiert ist.

<sup>16)</sup> Es werden die von SWAIN & SCOTT [17] publizierten Werte für die relative Nucleophilie von L verwendet. Sie sind definiert als  $\log(k_{\text{L}}/k_{\text{H}_2\text{O}})$  mit  $k_{\text{H}_2\text{O}} \equiv 1$  und beziehen sich auf die  $S_N2$ -Reaktion zwischen dem Nucleophil L und dem Standard-Substrat  $\text{CH}_3\text{-Br}$  in Wasser bei 25°.

Diese lineare Beziehung scheint deshalb wertvoll zu sein, weil damit eine Messmethode zur Ermittlung von Reaktivitäts-Parametern von Liganden gegeben ist, welche u. a. die relative Nucleophilie in  $S_N2$ -Reaktionen am gesättigten C-Atom wesentlich mitbestimmen. Diese lineare Beziehung war zu erwarten in Anbetracht der Korrelation 1 zwischen den Kopplungskonstanten von  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$  und den Oxyda-

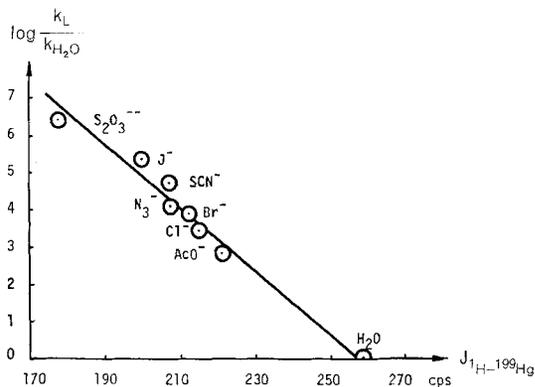


Fig. 3. Beziehung zwischen der relativen Reaktionsgeschwindigkeit von L in  $S_N2$ -Reaktionen am gesättigten Kohlenstoffatom und der Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstante von  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$ .

tionspotentialen von L einerseits und der von EDWARDS [15] gefundenen linearen Relation zwischen den Oxydationspotentialen von L und der relativen Nucleophilie von L andererseits. Ein entscheidender Vorteil der hier beschriebenen Korrelation besteht darin, dass sowohl die Synthesen von Methylquecksilberkomplexen (auch strukturell komplizierter Liganden), als auch die Messungen der entsprechenden Kopplungskonstanten  $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$  in der Regel experimentell sehr einfach sind.

g) *Beziehung zwischen Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstanten von  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$  und der Protonenbasizität von  $\text{L}^-$ .* In der vorläufigen Mitteilung [1] wurde darauf hingewiesen, dass beim Vergleich strukturell ähnlich gebauter Nucleophile mit jeweils demselben bindenden Ligandatom eine annähernd lineare Beziehung zwischen den Protonenbasizitäten und den Kopplungskonstanten  $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$  der entsprechenden Methylqueck-

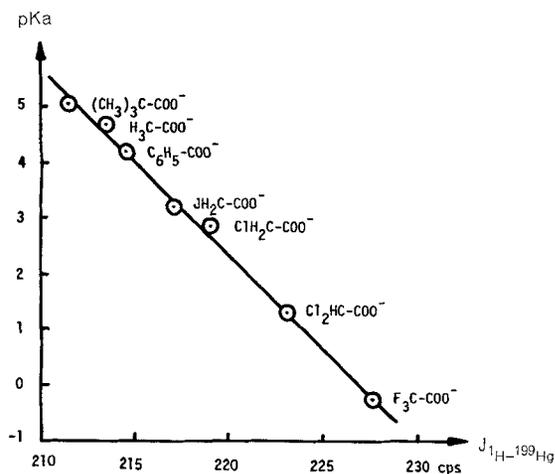


Fig. 4. Beziehung zwischen den Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstanten von Methylquecksilbercarboxylaten  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$  und den pKa der entsprechenden Carbonsäuren HL.

silberkomplexe zu erwarten ist. Zur Prüfung dieser Annahme in der Reihe der Carbonsäuren wurden die Methylquecksilberkomplexe von sieben Vertretern dieser Stoffklasse synthetisiert und deren Protonenresonanzspektrum aufgenommen. Tabelle 6 und Fig. 4 zeigen die Gegenüberstellung der Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstanten von Methylquecksilbercarbonsäure-Derivaten (gemessen in Deuteriochloroform) und den Aciditätskonstanten der entsprechenden Carbonsäuren.

Tabelle 6. Korrelation zwischen den Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstanten von Methylquecksilbercarboxylaten (gemessen in Deuteriochloroform) und den Aciditätskonstanten der entsprechenden Carbonsäuren (gemessen in Wasser) bei 25°<sup>17)</sup>

L <sup>-</sup>	$J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$ <sup>a)</sup> in cps	$\delta$ <sup>b)</sup> H <sub>3</sub> C–Hg–L	pK <sub>a</sub> <sup>c)</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C–COO <sup>-</sup>	211,5 ± 0,5	1,07 ± 0,01	5, 05 <sup>c)</sup>
H <sub>3</sub> C–COO <sup>-</sup>	213,5 ± 0,5	1,09 ± 0,01	4,756 <sup>c)</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –COO <sup>-</sup>	214,5 ± 0,5	1,07 ± 0,01	4,196 <sup>c)</sup>
JH <sub>2</sub> C–COO <sup>-</sup>	217,0 ± 0,5	1,17 ± 0,01	3,175 <sup>c)</sup>
ClH <sub>2</sub> C–COO <sup>-</sup>	219,0 ± 0,5	1,18 ± 0,01	2,867 <sup>c)</sup>
Cl <sub>2</sub> HC–COO <sup>-</sup>	223,0 ± 0,5	1,26 ± 0,01	1,257 <sup>c)</sup>
F <sub>3</sub> C–COO <sup>-</sup>	227,5 ± 0,5	1,32 ± 0,01	{ 0,273 <sup>c)</sup> - 0,26 <sup>d)</sup>

a) Konzentration 0,5M in Deuteriochloroform

b) Chemische Verschiebung in ppm bezüglich Tetramethylsilan als internem Standard

c) pK<sub>a</sub> gemessen in Wasser bei 25°, Werte aus der Arbeit von KORTÜM, VOGEL & ANDRUSSOW [39]

d) Wert aus der Arbeit von HOOD, REDLICH & REILLY [40]

Lineare Beziehungen zwischen den Kopplungskonstanten von CH<sub>3</sub>–Hg–L-Komplexen und der Acidität der entsprechenden protonierten Verbindungen HL (bzw. Protonenbasizität von L<sup>-</sup>) sind von besonderem Interesse, wenn die pK<sub>a</sub>-Werte von HL wegen einseitiger Lage der Gleichgewichte nicht auf übliche Art gemessen werden können<sup>18)</sup>. Dies trifft insbesondere für sehr schwache Protonensäuren (Kohlenwasserstoffe, Amide, Alkohole usw.) zu<sup>19)</sup> 20).

<sup>17)</sup> *Ann. b. d. Korr.* (22. 11. 68): Kürzlich wurde von EVANS, RIDOUT & WARF [38] eine Korrelation zwischen den Kopplungskonstanten  $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$  von Methylquecksilbercarboxylaten und den pK<sub>a</sub> der entsprechenden Carbonsäuren veröffentlicht. Innerhalb der Fehlergrenzen decken sich unsere Resultate mit den publizierten Werten.

<sup>18)</sup> Für die Abschätzung von pK<sub>a</sub>-Werten von HL aus den Kopplungskonstanten  $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$  von CH<sub>3</sub>–Hg–L sind folgende Punkte zu beachten:

Die Liganden L innerhalb der untersuchten Reihe müssen dieselbe Koordinationsstelle betätigen.

Die Messung der Kopplungskonstanten hat innerhalb der untersuchten Reihe im selben Lösungsmittel und in derselben molaren Konzentration zu erfolgen. Betreffend Lösungsmittel und Konzentrationsabhängigkeit von Kopplungskonstanten siehe HATTON, SCHNEIDER & SIEBRAND [7].

<sup>19)</sup> Vergleiche in diesem Zusammenhang die von BELETSKAYA, FEDIN, FEDOROV, KVASOV & REUTOV [41] aufgezeigte lineare Beziehung zwischen der Acidität einiger Kohlenwasserstoffe RR'CH<sub>3</sub> und den Kopplungskonstanten  $J_{1\text{H}-199\text{Hg}}$  der entsprechenden Verbindungen (RR'CH)<sub>2</sub>Hg.

<sup>20)</sup> *Ann. b. d. Korr.* (22. 11. 68): Vor kurzem haben REUTOV & BELETSKAYA [42] ein Buch veröffentlicht, welches u. a. eine Übersicht über Protonenresonanzspektren von Organoquecksilberverbindungen enthält.

**Synthese von Methylquecksilberkomplexen.** – Methylquecksilberkomplexe sind ausnahmslos sehr toxisch. Es ist deshalb gut darauf zu achten, dass keine Dämpfe eingeatmet werden und Hautkontakt vermieden wird.

Die Synthese von Methylquecksilberkomplexen  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$  geht in der Regel von  $\text{CH}_3\text{-Hg-Br}$  aus, welches gemäss ERLÉNMEYER & LEO [43] bei der Umsetzung von ätherischem Methylmagnesiumbromid mit Quecksilber(II)-bromid in guter Ausbeute anfällt. Die Herstellung von Methylquecksilberkomplexen mit anorganischen Liganden (Perchlorat, Sulfat, Nitrat, Hydroxid, Cyanid usw.) erfolgte durch Reaktion von Methylquecksilberbromid mit den entsprechenden Silbersalzen in Alkohol<sup>21)</sup>.

Methylquecksilberkomplexe mit organischen Liganden  $\text{L}^-$  erhält man nahezu quantitativ durch Umsetzung molarer Mengen Methylquecksilberalkoholat mit dem entsprechenden protonierten Liganden HL gemäss:



Da Alkoholat-anionen sich einerseits durch ausgesprochene Protonenbasizität und mässige Methylquecksilberbasizität auszeichnen und andererseits das Reaktionsprodukt HOR leicht flüchtig ist, lassen sich die Gleichgewichtslagen bei der Umsetzung von Methylquecksilberalkoholaten mit C-H, N-H, S-H, O-H usw. aciden Verbindungen praktisch vollständig auf die Seite der gewünschten Produkte  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$  verschieben. Aus praktischen Gründen (Stabilität, Löslichkeit) wurde in diesen Untersuchungen Methylquecksilberisopropanolat eingesetzt, welches bei der Reaktion molarer Mengen Methylquecksilberbromid und Kaliumisopropanolat in Isopropanol unter Ausscheidung von, unter diesen Bedingungen unlöslichem, Kaliumbromid quantitativ gebildet wird<sup>22)</sup>.

Mit Ausnahme einiger Dialkylquecksilberverbindungen erwiesen sich alle Methylquecksilberkomplexe als sehr leicht aus organischen Lösungsmitteln kristallisierende, zum Teil sublimierbare Körper.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG unterstützt.

**Experimentelles.** – *Allgemeines.* Wo nicht anders angegeben wurden die Smp. in offener Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert. Die IR.-Absorptionsspektren wurden auf einem PERKIN-ELMER-Spektrographen, Modell PE 125 aufgenommen. Die NMR.-Spektren wurden im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. W. SIMON an der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich mit einem VARIAN-Spektrographen, Modell A 60, aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in  $\delta$ -Werten bezogen auf  $\delta$  (Tetramethylsilan) = 0 ppm angegeben. Die Kern-Spin-Spin-Kopplungskonstanten  $J_{\text{H-199Hg}}$  wurden bei Dehnungen von 10 cps/cm sowie 5 cps/cm gemessen, die Fehlergrenze liegt bei  $\pm 0,5$  cps.

*Methylquecksilberisopropanolat.* 6,58 g (22,3 mMol) Methylquecksilberbromid<sup>23)</sup> wurden unter Stickstoff mit 50,0 ml 0,445 N Kaliumisopropanolat in abs. Isopropanol versetzt und 3 Std. ge-

<sup>21)</sup> Vergleiche dazu WHITMORE [44], COATES, GREEN & WADE [35] und SCHNEIDER, HATTON & SIEBRAND [7], sowie die darin zitierte Literatur.

<sup>22)</sup> Methylquecksilberisopropanolat kann aus Isopropanol bei  $-20^\circ$  umkristallisiert werden. Da das Alkoholat sehr leicht mit Wasser unter Bildung des entsprechenden Hydroxids reagiert, ist es vorteilhaft, zur Synthese von Methylquecksilberkomplexen  $\text{CH}_3\text{-Hg-L}$  eine (mit HCl eingestellte) Lösung von Methylquecksilberisopropanolat in abs. Isopropanol zu verwenden. Diese Lösungen sind im Kühlschrank (ca.  $0^\circ$ ) über Monate unzersetzt haltbar.

<sup>23)</sup> Methylquecksilberbromid wurde nach der Vorschrift von ERLÉNMEYER & LEO [43] durch Umsetzung von ätherischem Methylmagnesiumbromid mit Quecksilber(II)-bromid hergestellt.

rührt, wobei Kaliumbromid als feiner Niederschlag quantitativ ausfiel. Anschliessende Filtration durch eine mit geglühtem Cellit belegte Glasfilternutsche unter Stickstoff lieferte 48 ml einer klaren, farblosen 0,44 N Lösung von Methylquecksilberisopropanolat<sup>24)</sup> in abs. Isopropanol. Derartige Lösungen sind unter Stickstoff im Dunkeln bei ca. 0° während Wochen unverändert haltbar.

10 ml von 0,44 N Methylquecksilberisopropanolat in abs. Isopropanol wurden 24 Std. auf –20° gekühlt, wobei 1,05 g (87% d. Th.) Methylquecksilberisopropanolat in farblosen, dicken, sehr hygroskopischen Nadeln auskristallisierten. Smp. (unter Vakuum) 48–52°.

*Methylquecksilberphenolat.* 0,496 g (5,27 mMol) Phenol wurden mit 5,0 ml 0,95 N Methylquecksilberisopropanolat in abs. Isopropanol (4,75 mMol) versetzt. Der sofort ausgefallene farblose Niederschlag wurde nach Zugabe von 10 ml Pentan abfiltriert und zweimal aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisiert: 1,250 g (86% bezogen auf Methylquecksilberisopropanolat) Methylquecksilberphenolat in farblosen Kristallen vom Smp. 125–128°. Zur spektroskopischen Untersuchung wurde bei 115°/0,01 Torr sublimiert, Smp. 128–130°. NMR.-Spektrum (5 Mol-% in Pyridin):  $\delta = 0,85$  (s,  $d J_{\text{H-199Hg}}$  207,0 cps); NMR.-Spektrum (0,5 M in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,94$  (s,  $d J_{\text{H-199Hg}}$  208,5 cps, 3 H), 6,8–7,4 (m, 5 H). IR.-Absorptionsspektrum (in  $\text{CHCl}_3$ ): Banden u. a. bei 1590 (s), 1475 (s), 840 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

*Methylquecksilberthiophenolat.* Analog wurde Thiophenol mit Methylquecksilberisopropanolat umgesetzt. Nach Umkristallisation aus Methylenchlorid/Hexan farblose Plättchen vom Smp. 86–87°; nach Sublimation bei 80°/0,01 Torr Smp. 90–92°. NMR.-Spektrum (5 Mol-% in Pyridin):  $\delta = 0,79$  (s,  $d J_{\text{H-199Hg}}$  167,0 cps); NMR.-Spektrum (0,5 M in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,90$  (s,  $d J_{\text{H-199Hg}}$  160,0 cps, 3 H); 7,1–7,5 (m, 5 H). IR.-Absorptionsspektrum (in  $\text{CHCl}_3$ ): Banden u. a. bei 1580 (s), 1470 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

*Methylquecksilberazid.* Zu 3,662 g (12,28 mMol) Methylquecksilberbromid, gelöst in 20 ml abs. Methanol, wurden 2,080 g (12,27 mMol) Silbernitrat, gelöst in 10 ml abs. Methanol, gegeben. Nach Abfiltrieren vom ausgefallenen Silberbromid wurde das klare Filtrat mit 0,798 g (12,27 mMol) Natriumazid versetzt und die Lösung im Vakuum auf 20 ml eingengt, wobei 2,128 g (70%) Methylquecksilberazid in farblosen Plättchen vom Smp. 127–128° anfielen<sup>25)</sup>. Zur spektroskopischen Untersuchung wurde bei 60°/0,01 Torr sublimiert, Smp. 127–128°. NMR.-Spektrum (5 Mol-% in Pyridin):  $\delta = 0,83$  (s,  $d J_{\text{H-199Hg}}$  207,0 cps). IR.-Absorptionsspektrum (in Nujol): Banden u. a. bei 2079 (m), 2048 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

*Methylquecksilbercarboxylate.* – a) *Methylquecksilberpivalinat.* 0,482 g (4,71 mMol) Pivalinsäure wurden in 10,9 ml (4,71 mMol) 0,44 N Methylquecksilberisopropanolat in abs. Isopropanol gelöst; anschliessend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum abgesogen. Der Rückstand, 1,480 g farbloses, kristallisierendes Öl, wurde zweimal aus je 2 ml Hexan bei –20° umkristallisiert: 1,125 mg (76%) Methylquecksilberpivalinat in farblosen Nadeln vom Smp. 42–44°. NMR.-Spektrum (0,5 M in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,07$  (s,  $d J_{\text{H-199Hg}}$  211,5 cps, 3 H); 1,21 (s, 9 H). IR.-Absorptionsspektrum (in  $\text{CHCl}_3$ ): Bande u. a. bei 1610 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

Analog wurden hergestellt:

b) *Methylquecksilberacetat.* Zweimal umkristallisiert aus Methylenchlorid/Hexan und sublimiert bei 80°/0,01 Torr. Farblose, krist. Plättchen vom Smp. 125,5–127,5°. NMR.-Spektrum (0,5 M in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,09$  (s,  $d J_{\text{H-199Hg}}$  213,5 cps, 3 H); 2,02 (s, 3 H). IR.-Absorptionsspektrum (in  $\text{CHCl}_3$ ): Banden u. a. bei 1630 (s), 1605 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

c) *Methylquecksilberbenzoat.* Zweimal umkristallisiert aus Methylenchlorid/Hexan und sublimiert bei 70°/0,01 Torr. Farblose krist. Plättchen vom Smp. 109–110°. NMR.-Spektrum (0,5 M in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,07$  (s,  $d J_{\text{H-199Hg}}$  214,5 cps, 3 H); 7,4 (m, 3 H); 8,0 (m, 2 H). IR.-Absorptionsspektrum (in  $\text{CHCl}_3$ ): Banden u. a. bei 1610 (s), 1570  $\text{cm}^{-1}$ .

d) *Methylquecksilberjodacetat.* Zweimal umkristallisiert aus Methylenchlorid/Hexan und 2 Std. bei 24°/0,01 Torr getrocknet. Farblose krist. Plättchen vom Smp. 81–82°. NMR.-Spektrum (0,5 M in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,17$  (s,  $d J_{\text{H-199Hg}}$  217,0 cps, 3 H); 2,74 (s, 2 H). IR.-Absorptionsspektrum (in  $\text{CHCl}_3$ ): Banden u. a. bei 1638 (s), 1622 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>24)</sup> Konzentrationsbestimmung durch Titration mit Salzsäure gegen Methylorange.

<sup>25)</sup> Das von DEHNICKE *et al.* [45] auf anderem Wege hergestellte Methylquecksilberazid schmolz bei 113°.

e) *Methylquecksilbermonochloracetat*. Zweimal umkristallisiert aus Methylenchlorid/Hexan und 2 Std. bei 25°/0,01 Torr getrocknet. Farblose krist. Plättchen vom Smp. 115–116°. NMR.-Spektrum (0,5 M in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,18$  (s,  $d J_{\text{H}-199\text{Hg}}$  219,0 cps, 3 H); 4,06 (s, 2 H). IR.-Absorptionsspektrum (in  $\text{CHCl}_3$ ): Banden u. a. bei 1650 (s), 1630 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

f) *Methylquecksilberdichloracetat*. Dreimal umkristallisiert aus Methylenchlorid/Hexan und 24 Std. bei 25°/0,01 Torr getrocknet (die Substanz zersetzt sich beim Sublimieren bei 50°/0,01 Torr). Farblose Kristalle vom Smp. 69–71°. NMR.-Spektrum (0,5 M in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,26$  (s,  $d J_{\text{H}-199\text{Hg}}$  223,0 cps, 3 H); 5,98 (s, 1 H). IR.-Absorptionsspektrum (in  $\text{CHCl}_3$ ): Banden u. a. bei 1655 (s), 1630 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

g) *Methylquecksilbertrifluoracetat*. Zweimal umkristallisiert aus Methylenchlorid/Hexan und sublimiert bei 78°/0,01 Torr. Farblose Kristalle (schwach hygroskopisch) vom Smp. 80–81°. NMR.-Spektrum (0,5 M in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,32$  (s,  $d J_{\text{H}-199\text{Hg}}$  227,5 cps). IR.-Absorptionsspektrum (in  $\text{CHCl}_3$ ): Bande u. a. bei 1685  $\text{cm}^{-1}$ .

Ich danke Herrn Prof. W. SCHNEIDER für viele wertvolle Anregungen.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. SCHEFFOLD, *Helv.* 50, 1419 (1967).
- [2] G. SCHWARZENBACH & M. SCHELLENBERG, *Helv.* 48, 28 (1965).
- [3] R. G. PEARSON, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3533 (1963).
- [4] G. SCHWARZENBACH, XVth International Congress of Pure and Applied Chemistry, Lisbon 1956, *Experientia*, Suppl. V.
- [5] S. AHLRAND, J. CHATT & N. R. DAVIES, *Quart. Reviews* 12, 265 (1958).
- [6] R. B. SIMPSON, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 4711 (1961), 86, 2059 (1964).
- [7] J. V. HATTON, W. G. SCHNEIDER & W. SIEBRAND, *J. chem. Physics* 39, 1330 (1963).
- [8] J. N. SHOOLERY, *J. chem. Physics* 31, 1427 (1959).
- [9] N. MULLER & D. E. PRITCHARD, *J. chem. Physics* 31, 768, 1471 (1959).
- [10] J. W. EMSLEY, J. FEENEY & L. H. SUTCLIFFE, «High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy», Vol. 1, 191; Vol. 2, 1011, Pergamon Press, Oxford 1965 (Vol. 1) und 1966 (Vol. 2).
- [11] H. A. BENT, *J. inorg. nucl. Chemistry* 19, 43 (1961).
- [12] D. GRDENIĆ, *Quart. Reviews* 19, 303 (1965).
- [13] R. S. NYHOLM, *Proc. chem. Soc.* 1961, 273.
- [14] L. E. ORGEL, *J. chem. Soc.* 1958, 4186.
- [15] J. O. EDWARDS, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 1540 (1954).
- [16] W. LATIMER, «Oxydation Potentials», 2nd Ed., Prentice Hall, New York 1952.
- [17] C. G. SWAIN & C. B. SCOTT, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 141 (1953).
- [18] A. H. GREGG, G. C. HAMPSON, G. I. JENKINS, P. L. F. JONES & L. E. SUTTON, *Transact. Faraday Soc.* 33, 852 (1937).
- [19] L. O. BROCKWAY & H. O. JENKINS, *J. Amer. chem. Soc.* 58, 2036 (1936).
- [20] J. C. MILLS & C. H. L. KENNARD, *Chem. Comm.* 1967, 834.
- [21] W. GORDY & J. SHERIDAN, *J. chem. Physics* 22, 92 (1945).
- [22] D. GRDENIĆ & C. DJORDJEVIĆ, *J. chem. Soc.* 1956, 1316.
- [23] R. J. HAVIGHURST, *J. Amer. chem. Soc.* 48, 2113 (1926).
- [24] N. V. BELOV & V. I. MOKEEVA, *Trudy Inst. Krist., Akad. Nauk SSSR*, 5, 57 (1949).
- [25] C. A. KRAUS, *J. Amer. chem. Soc.* 35, 1732 (1913); *Rec. Trav. chim.* 42, 558 (1923).
- [26] B. G. GOWENLOCK & J. TROTMAN, *J. chem. Soc.* 1957, 2114.
- [27] G. E. COATES, *Quart. Reviews* 4, 217 (1950).
- [28] B. G. GOWENLOCK, P. P. JONES & D. W. OVENALL, *J. chem. Soc.* 1958, 535.
- [29] N. J. FRISWELL & B. G. GOWENLOCK, *Adv. Free-Radical Chemistry* 1, 39 (1965).
- [30] T. CHARNLEY & H. A. SKINNER, *J. chem. Soc.* 1951, 1921.
- [31] H. O. PRITCHARD, *J. chem. Physics* 25, 267 (1956).
- [32] H. A. SKINNER, *Adv. organomet. Chemistry* 2, 49 (1964).
- [33] M. E. RUSSELL & R. B. BERNSTEIN, *J. chem. Physics* 30, 607 (1959).
- [34] J. HVOSLEFF, *Acta chem. scand.* 12, 1568 (1958).
- [35] G. E. COATES, M. L. H. GREEN & K. WADE, «Organometallic Compounds» 7, 3rd Ed., Butter & Tanner, London 1967.

- [36] M. SCHELLENBERG, «Die Komplexchemie des Methylquecksilberkations», Promotionsarbeit ETH, Zürich 1963.
- [37] G. KLOPMAN, J. Amer. chem. Soc. *90*, 223 (1968).
- [38] D. F. EVANS, P. M. RIDOUT & I. WARF, J. chem. Soc. *A* 1968, 2127.
- [39] G. KORTÜM, W. VOGEL & K. ANDRUSSOW, «Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution», Butterworths, London 1961.
- [40] G. C. HOOD, O. REDLICH & C. A. REILLY, J. chem. Physics *23*, 2229 (1955).
- [41] I. P. BELETSKAYA, E. I. FEDIN, L. A. FEDOROVA, A. B. KVASOV & O. A. REUTOV, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1967, 221.
- [42] O. A. REUTOV & I. P. BELETSKAYA, «Reaction Mechanismus of Organometallic Compounds», Wiley, New York 1968.
- [43] H. ERLÉNMEYER & M. LEO, Helv. *15*, 1171 (1932).
- [44] F. C. WITHMORE, «Organic Compounds of Mercury», The Chemical Catalog Company Inc., New York 1921.
- [45] K. DEHNICKE, J. STRÄHLE, D. SEYBOLD & J. MÜLLER, J. organometal. Chemistry *6*, 298 (1966).

## 6. Contribution à l'étude du système quaternaire KCl–RbCl–CsCl–H<sub>2</sub>O: I. Les isothermes de 25° des systèmes ternaires limites

par A. Merbach et J. Gonella<sup>1)</sup>

Institut de Chimie minérale et analytique, Université de Lausanne

(12 XI 68)

*Summary:* The three ternary limiting isotherms of the system KCl–RbCl–CsCl–H<sub>2</sub>O are given for 25°. The system KCl–RbCl–H<sub>2</sub>O, with only one solid phase present, belongs to the type I of the ROOZEBOOM classification. A large miscibility gap is present in the systems RbCl–CsCl–H<sub>2</sub>O and KCl–CsCl–H<sub>2</sub>O; in the latter the incorporation is almost negligible; they belong to ROOZEBOOM's type IV.

Les auteurs qui ont établi antérieurement les systèmes ternaires KCl–RbCl–H<sub>2</sub>O [1] [2], KCl–CsCl–H<sub>2</sub>O [3] et RbCl–CsCl–H<sub>2</sub>O [3] indiquent qu'il existe un seul type de solution solide à température ordinaire dans ces systèmes. Le chlorure de césium d'une part et les chlorures de potassium et rubidium d'autre part n'étant pas isotypes, l'existence de deux types de cristaux mixtes au moins est requise par la théorie. Nous avons donc jugé utile de reprendre l'étude de ces systèmes afin d'éclaircir ce point.

1. *Technique de travail.* – 1.1. Les produits employés étaient de qualité *p.a.* «МЕРСК». Nous avons utilisé la technique de saturation de BRUNISHOLZ [4], qui s'est révélée supérieure aux autres [5]. Afin de contrôler l'obtention des équilibres de saturation et d'homogénéisation des cristaux mixtes, nous avons effectué deux essais de solubilité en utilisant la méthode des charges à double (désignées par A et B dans les tableaux); les charges ont tourné durant cinq semaines au minimum au thermostat (25,0° ± 0,1°).

1.2. Pour le dosage des solutions saturées et des corps de fond, nous avons utilisé les méthodes suivantes. Le chlorure a été déterminé potentiométriquement (électrode indicative d'Ag, électrode de référence Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, appareil de titrage à arrêt automatique Combi-Titreur 3D МЕТРОНМ). Les cations alcalins ont été dosés par absorption atomique; les conditions de travail et une étude des interférences sont publiées ailleurs [6].

<sup>1)</sup> Extrait de la thèse de J. GONELLA, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne, 1968.