

KLAUS BRODERSEN und ULRICH SCHLENKER

## Radiochemische Untersuchungen an Quecksilber-Kohlenstoff-Verbindungen

Aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Tübingen  
(Eingegangen am 31. Mai 1961)

Unsymmetrische quecksilberorganische Verbindungen des Typs  $R-Hg-R'$  wurden bei  $-20^\circ$  in ätherischen Lösungen mit  $^{203}HgBr_2$  (Molverhältnis 1:1) umgesetzt. Die Bestimmung der Verteilung des radioaktiven Quecksilbers auf die Reaktionsprodukte  $R-Hg-Br$  und  $R'-Hg-Br$  zeigt, daß die Haftfestigkeit des organischen Restes am Quecksilberatom bei aliphatischen Verbindungen mit wachsender Kettenlänge des Restes zunimmt. Bei aromatischen Quecksilber-Kohlenstoff-Verbindungen des Typs  $R-Hg-R'$  ist die Spaltung derjenigen  $Hg-C$ -Bindung erschwert, die durch Doppelbindungsanteile stabilisiert werden kann.

Unter den Metall-Kohlenstoff-Verbindungen zeichnen sich die des Quecksilbers durch ihre relativ große Beständigkeit aus. Quecksilberorganische Verbindungen sind daher schon lange bekannt<sup>1,2)</sup> und Gegenstand zahlreicher Untersuchungen<sup>3,4)</sup>. Das Quecksilberatom tritt in den  $Hg-C$ -Verbindungen ebenso wie in  $Hg-N$ -Verbindungen<sup>5)</sup> fast ausschließlich zweibindig auf. Die beiden Bindungen des  $Hg$ -Atoms bilden miteinander einen Winkel von  $180 \pm 10^{0,3-7)}$ . Für das von anderen metallorganischen Verbindungen abweichende Verhalten der  $Hg-C$ -Verbindungen ist offenbar der *kovalente* Anteil der Quecksilber-Kohlenstoff-Bindung verantwortlich zu machen<sup>3,4)</sup>. Einige neuere Untersuchungen<sup>6,7)</sup> weisen jedoch darauf hin, daß bei dieser Bindung auch *polare* Anteile mit im Spiele sein müssen. Wir haben daher die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche ausgeführt, die Aufschluß über die relativen polaren Anteile verschiedener  $Hg-C$ -Bindungen geben.

Schon M. S. KHARASCH und R. MARKER<sup>8)</sup> hatten versucht, die „relativen Elektronegativitäten der an das  $Hg$ -Atom gebundenen Radikale“ durch Verfolgung des Reaktionsverlaufes zwischen unsymmetrischen quecksilberorganischen Verbindungen des Typs  $R-Hg-R'$  und Chlorwasserstoff zu bestimmen und damit dieses Problem zu lösen:



1) K. A. HOFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 1904 [1898].

2) O. DIMROTH, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 2154 [1898].

3) F. C. WHITMORE, Organic Compounds of Mercury, New York 1921.

4) E. KRAUSE und A. V. GROSSE, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, Verlag Borntraeger, Berlin 1937.

5) K. BRODERSEN, Habilitationsschrift, Univ. Tübingen 1957; K. BRODERSEN, L. STUMPP und G. KRAUSS, Chem. Ber. 93, 375 [1960].

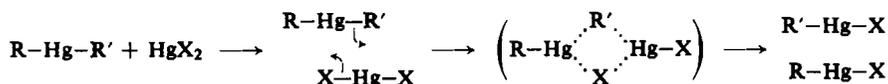
6) B. G. GOWENLOCK, J. C. POLANYI und E. WARHURST, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 219, 270 [1953].

7) W. BÄHR, Z. anorg. allg. Chem. 294, 22 [1958].

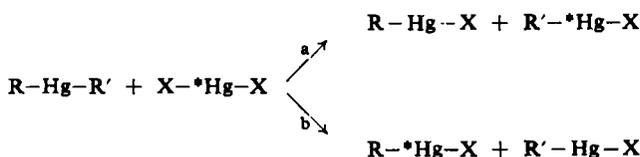
8) J. Amer. chem. Soc. 43, 3130 [1926].

Bei diesen Reaktionen trat das „elektronegativere Radikal“ im gebildeten Kohlenwasserstoff auf<sup>8)</sup>. Diese Versuchsergebnisse<sup>8)</sup> können aber dadurch beeinflusst worden sein, daß verschiedenartige Bindungen gespalten ( $\text{Hg}-\text{C}$  bzw.  $\text{H}-\text{Cl}$ ) und gebildet ( $\text{Hg}-\text{Cl}$  bzw.  $\text{H}-\text{C}$ ) werden müssen.

Nur gleichartige Bindungen werden gespalten und gebildet bei den irreversiblen Reaktionen zwischen quecksilberorganischen Verbindungen und Quecksilber(II)-Salzen, die nach folgendem Mechanismus<sup>9)</sup> einer elektrophilen Substitution am Kohlenstoffatom ablaufen:



Zweifellos sind bei diesem Reaktionsablauf außer den Polaritäten der beteiligten Bindungen auch die Solvatationen der Ausgangsmolekeln und die der Übergangszustände<sup>10)</sup> von Bedeutung für den Weg, den die Reaktion nimmt. Wir haben daher nur mit Äther oder ausnahmsweise mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel gearbeitet. Da nur eine der beiden  $\text{Hg}-\text{C}$ -Bindungen gespalten wird, entscheidet die primäre Anlagerung der Quecksilber(II)-halogenid-Molekel an die mehr polare Anteile enthaltende  $\text{Hg}-\text{C}$ -Bindung den gesamten Reaktionsablauf. Aufschluß darüber, ob die  $\text{Hg}-\text{C}$ -Bindung zum Rest „R“ oder zum Rest „R'“ gespalten wurde, kann aber nur bei Einsatz radioaktiv markierten Quecksilber(II)-halogenids erhalten werden:



Welcher der beiden Reaktionswege („a“ oder „b“) beschriftet wurde, läßt sich durch die Verteilung der Aktivität des <sup>203</sup>Hg auf die Reaktionsprodukte  $\text{R}-\text{Hg}-\text{X}$  und  $\text{R}'-\text{Hg}-\text{X}$  feststellen. So wird zum Beispiel beim Verlauf der Reaktion nach Weg „a“ nur die  $\text{Hg}-\text{C}$ -Bindung zum Rest „R'“ gespalten und damit entschieden, daß diese Bindung die relativ größeren *polaren* Anteile besitzt. Eine Entscheidung im Sinne der hier aufgezeigten Problemstellung ist jedoch nicht möglich, wenn eine Gleichverteilung des markierten Quecksilbers auf die Reaktionsprodukte  $\text{R}-\text{Hg}-\text{X}$  und  $\text{R}'-\text{Hg}-\text{X}$  zu je 50% gefunden wird<sup>11)</sup>, weil diese Gleichverteilung wegen des sehr schnellen Ablaufs aller dieser Reaktionen beim Vorliegen eines Gemisches aus zwei symmetrischen quecksilberorganischen Verbindungen anstelle der unsymmetrischen Verbindung die einzig mögliche Verteilung des markierten Quecksilbers ist:



<sup>9)</sup> O. A. REUTOV, *Angew. Chem.* **72**, 198 [1960].

<sup>10)</sup> R. E. DESSY und Y. K. LEE, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 689 [1960].

<sup>11)</sup> S. WINSTEIN, T. G. TRAYLOR und C. S. GARNER, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3741, 3747 [1955]; **78**, 2597 [1956].

Wir haben daher darauf geachtet, daß keine Symmetrierungsreaktionen der unsymmetrischen quecksilberorganischen Verbindungen eintraten<sup>12)</sup>.

Während der Ausführung der Umsetzungen zwischen den unsymmetrischen quecksilberorganischen Verbindungen und Quecksilber(II)-halogeniden und der Zeit, die für die Trennung der beiden Reaktionsprodukte  $R-Hg-X$  und  $R'-Hg-X$  benötigt wird, dürfen keine Austauschreaktionen des markierten Quecksilbers zwischen den einzelnen Verbindungen eintreten. Von REUTOV und Mitarbb.<sup>13)</sup> sind schon zahlreiche Austauschreaktionen zwischen quecksilberorganischen Verbindungen untersucht worden. Bei einigen dieser Verbindungen tritt demnach oberhalb von  $+20^\circ$  ein Austausch der Quecksilberatome zwischen den einzelnen Verbindungen schon innerhalb von Stunden ein<sup>13)</sup>. Wir haben gefunden<sup>14)</sup>, daß zwischen den hier interessierenden Verbindungen in ätherischen Lösungen bei  $+20^\circ$  innerhalb von 3 Wochen noch kein Austausch des Quecksilbers eintritt. Nur bei der gaschromatographischen Trennung aliphatischer Verbindungen des Typs  $R-Hg-Br$  bei  $+190^\circ$  an einer Siliconöl-Kolonnen<sup>15)</sup> trat ein Austausch des markierten Quecksilbers zwischen den beiden Verbindungen  $R-Hg-Br$  und  $R'-Hg-Br$  zu etwa 13%<sup>16)</sup> ein. Wir haben daher unter diesen Versuchsbedingungen Austauschreaktionen untersucht<sup>16)</sup> und die gefundenen Austauschwerte als Korrekturen bei den in der Tabelle 1 genannten Zahlen verwendet.

Die Ergebnisse unserer Versuche über die Verteilung des markierten Quecksilbers auf die Reaktionsprodukte  $R-Hg-Br$  und  $R'-Hg-Br$  nach der Umsetzung unsymmetrischer quecksilberorganischer Verbindungen mit  $^{203}HgBr_2$  sind in der Tabelle zusammengefaßt. Die beiden Reaktionsprodukte wurden gas- bzw. papierchromatographisch<sup>15)</sup> getrennt und auf den Gehalt an Quecksilber-203 hin vermessen<sup>16)</sup>.

Wie die Tabelle zeigt, verteilt sich das markierte Quecksilber bei der Umsetzung von Methyl-äthyl-quecksilber mit  $^{203}HgBr_2$  auf das Reaktionsprodukt  $CH_3-Hg-Br$  zu 71% und auf das  $C_2H_5-Hg-Br$  zu 29%. Die  $Hg-C$ -Bindung zwischen der Methylgruppe und dem  $Hg$ -Atom wurde also bevorzugt gespalten. Wir glauben aus diesem Befund den Schluß ziehen zu können, daß diese  $Hg-C$ -Bindung die relativ größeren polaren Anteile besitzt als die zwischen der Äthylgruppe und dem  $Hg$ -Atom, denn die zweifellos polare  $Hg-Br$ -Bindung der angreifenden  $Br-Hg-Br$ -Molekel muß bevorzugt an die  $Hg-C$ -Bindung zwischen der Methylgruppe und dem Quecksilberatom angelagert worden sein. Grundsätzlich besteht auch die Möglichkeit, daß sterische Effekte die Anlagerung der angreifenden  $HgBr_2$ -Molekel von der Seite der Methylgruppe aus begünstigen. Daß diese sterischen Effekte jedoch keinen wesentlichen Einfluß auf den Reaktionsablauf haben, zeigen die Versuche mit Äthyl-propyl- und Methyl-propyl-quecksilber. Mit wachsender Kettenlänge des aliphatischen Restes nimmt demnach die Polarität der  $Hg-C$ -Bindung ab und die Haftfestigkeit des Restes am  $Hg$ -Atom zu.

Bei der Umsetzung von Butyl-phenyl-quecksilber mit  $^{203}HgBr_2$  (siehe Tabelle) tritt praktisch das gesamte Quecksilber im Butylquecksilberbromid auf, d. h. die  $Hg-C$ -Bindung zwischen der Butylgruppe und dem Quecksilberatom ist fast ausschließlich

12) G. CALINGAERT, H. SOROOS und V. HUIZDA, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1107 [1950].

13) O. A. REUTOV, T. P. KARPOV, E. V. UGLOVA und V. A. MALYANOV, Tetrahedron Letters [London] **19**, 6 [1960].

14) U. SCHLENKER, Diplomarb., Univ. Tübingen 1959.

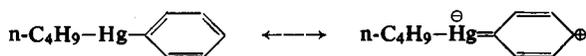
15) K. BRODERSEN und U. SCHLENKER, Z. analyt. Chem. **182**, 421 [1961].

16) U. SCHLENKER, Dissertat., Univ. Tübingen 1961.

Verteilung des markierten Quecksilbers auf die Reaktionsprodukte bei der Umsetzung unsymmetrischer quecksilberorganischer Verbindungen mit markiertem  $\text{HgBr}_2$  bei  $-20^\circ$

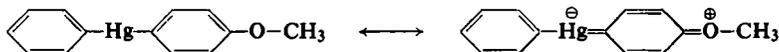
| Ausgangsverbindung  | Verbindung 1   | Umsetzungsprodukte<br>Aktivität | Verbindung 2  | Aktivität |
|---|--|---------------------------------|---|-----------|
| $\text{CH}_3\text{-Hg-CH}_2\text{-CH}_3$                                  | $\text{CH}_3\text{-Hg-Br}$                                     | 71 %                            | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Hg-Br}$              | 29 %      |
| $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Hg-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$          | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Hg-Br}$                         | 68 %                            | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Hg-Br}$  | 32 %      |
| $\text{CH}_3\text{-Hg-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$                      | $\text{CH}_3\text{-Hg-Br}$                                     | 69 %                            | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Hg-Br}$  | 31 %      |
| $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Hg-C}_6\text{H}_5$ | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Hg-Br}$ | 99 %                            | $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Hg-Br}$                 | 1 %       |
| $(p)\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-Hg-C}_6\text{H}_5$            | $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Hg-Br}$                            | 69 %                            | $(p)\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-Hg-Br}$ | 31 %      |
| $(p)\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{-Hg-C}_6\text{H}_5$                      | $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Hg-Br}$                            | 75 %                            | $(p)\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{-Hg-Br}$           | 25 %      |

gespalten worden. Wahrscheinlich ist die andere Hg—C-Bindung zwischen der Phenylgruppe und dem Hg-Atom durch einen Doppelbindungsanteil gegen den Angriff der HgBr<sub>2</sub>-Molekel geschützt:



Dieser Doppelbindungsanteil einer Hg—C-Bindung läßt sich nur bei aromatischen Resten, die mesomere Grenzstrukturen bilden können, diskutieren, obwohl dies bei den quecksilberorganischen Verbindungen ungewöhnlich erscheint. Neben der  $\sigma$ -Bindung zwischen dem Hg-Atom ( $sp$ -Hybrid) und dem C-Atom ( $sp^2$ -Hybrid) liegt hier offenbar noch ein  $\pi$ -Bindungsanteil vor. Das bindende  $\pi$ -Elektronenpaar verwendet wahrscheinlich die  $p$ -Bahn des C-Atoms zusammen mit einer der beiden  $p$ -Bahnen des Hg-Atoms zur  $\pi$ -Bindungsbildung. Ähnliche  $\pi$ -Bindungen liegen nach A. WEISS<sup>17)</sup> auch in der Verbindung HgO·2HgCl<sub>2</sub> vor, die aus einem planar gebauten Kation [O(HgCl)<sub>3</sub>]<sup>⊕</sup> mit  $sp^2$ -Bindungen am Sauerstoffatom und Cl<sup>⊖</sup>-Ionen besteht.

Unsere Anschauungen über den Schutz der Hg—C-Bindung zwischen aromatischen Resten und Quecksilberatomen durch  $\pi$ -Bindungsanteile lassen sich auch durch die beiden letzten in der Tabelle angeführten Versuchsergebnisse noch stützen. Die  $p$ -Methoxygruppe am Phenylrest kann ebenso wie der  $p$ -Brom-Substituent die Bildung derjenigen mesomeren Grenzstrukturen begünstigen, die zu einem Doppelbindungsanteil der Hg—C-Bindung führen:



Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE — FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE —, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem BUNDEMINISTERIUM FÜR ATOMKERNENERGIE UND WASSERWIRTSCHAFT danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten. Herrn Prof. Dr. EUGEN MÜLLER und Herrn Prof. Dr. WALTER RÜDORFF danken wir für die Erlaubnis zur Benutzung von Institutsmitteln.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. Darstellung der unsymmetrischen quecksilberorganischen Verbindungen

a) *Aliphatische Verbindungen:* Alle diese Verbindungen wurden nach bekannten Methoden über Grignard-Verbindungen in ätherischen Lösungen hergestellt. Um eine Zersetzung der unsymmetrischen Verbindungen in zwei symmetrische Verbindungen zu vermeiden, wurde darauf geachtet, daß zersetzend wirkende Katalysatoren<sup>12)</sup> abwesend sind. Die bei  $-20^\circ$  dargestellten Verbindungen wurden unmittelbar nach der Darstellung mit <sup>203</sup>HgBr<sub>2</sub> umgesetzt. Auf eine Isolierung der einzelnen unsymmetrischen Verbindungen wurde wegen der Gefahr von Symmetrierungsreaktionen verzichtet.

b) *Aromatische Verbindungen:* Hier wurde ebenfalls bei  $-20^\circ$  jedoch in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel gearbeitet. Das Butyl-phenyl-quecksilber wurde aus Butylquecksilberbromid und Phenyllithium, das Phenyl-[*p*-methoxy-phenyl]-quecksilber aus Phenylquecksilberbromid und [*p*-Methoxy-phenyl]-lithium und das Phenyl-[*p*-brom-phenyl]-quecksilber aus Phenylquecksilberbromid und [*p*-Brom-phenyl]-magnesiumbromid erhalten.

<sup>17)</sup> A. WEISS, G. NAGORSEN und AL. WEISS, Z. Naturforsch. 8b, 162 [1953].

2. *Herstellung des  $^{203}\text{HgBr}_2$* : Das aus Harwell/England bezogene Metall-Metalloxyd-Gemisch wurde mit einem Gemisch aus Brom und Bromwasserstoff umgesetzt und das erhaltene  $\text{HgBr}_2$  über Calciumhydrid getrocknet. Die Aufarbeitung des Präparates und die Kontrolle der radiochemischen Reinheit sind bereits mitgeteilt worden<sup>18)</sup>.

3. *Ausführung der Umsetzungen  $R\text{-Hg-R}' + ^{203}\text{HgBr}_2$* : Die wie oben beschrieben dargestellten unsymmetrischen Verbindungen wurden sofort mit festem  $^{203}\text{HgBr}_2$  im Molverhältnis 1:1 versetzt. Nach der Umsetzung wurden die Reaktionsprodukte chromatographisch<sup>15)</sup> isoliert und deren Gehalt an  $^{203}\text{Hg}$  mit einem Szintillationszähler bestimmt.

<sup>18)</sup> K. BRODERSEN und G. RAUSCHER, Chem. Ber. **92**, 1157 [1959].

MANFRED EIGEN und PAUL MATTHIES

## Über Kinetik und Mechanismus der Primärreaktionen der Zersetzung von Chinon in alkalischer Lösung

Aus dem Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen

(Eingegangen am 16. Mai 1961)

Die Zersetzung von *p*-Benzochinon in alkalischer Lösung zu den sog. „Synthese“-Huminsäuren wurde in einer Strömungsanordnung untersucht. Der Verlauf der ersten Reaktionsschritte konnte an Hand der Bildung von *p*-Benzo-semichinon spektralphotometrisch verfolgt werden. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus sieht im ersten Schritt eine Reaktion zwischen Chinon und  $\text{OH}^\ominus$  vor, die zu Hydroxy-hydrochinon führt. Unter den Versuchsbedingungen ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion den Konzentrationen an Chinon und  $\text{OH}^\ominus$  proportional und wird nach einer Anlaufperiode zeitbestimmend für die Bildung von *p*-Benzo-semichinon und anderen Folgeprodukten. Für die Geschwindigkeitskonstante wurde der Wert  $2.3 \text{ l Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  bei  $22^\circ$  und der Ionenstärke  $0.1 \text{ Mol/l}$  gefunden. Auf die Bildung des Hydroxy-hydrochinons folgen Redoxreaktionen, bei denen neben *p*-Benzo-semichinon noch Hydroxy-*p*-benzochinon und Hydroxy-*p*-benzo-semichinon gebildet werden.

*p*-Benzochinon ist in alkalischer Lösung nicht stabil. Der Verlauf der Zersetzung ist bisher noch wenig geklärt. Schon 1883 konnte O. HESSE<sup>1)</sup> aus schwach alkalischer Lösung (wäßrige Lösung von Natriumacetat) Hydrochinon isolieren. Für das Auftreten von Hydroxy-*p*-benzochinon erhielt A. E. CAMERON<sup>2)</sup> 1938 aus potentiometrischen Messungen Anhaltspunkte, jedoch wurde der schlüssige Beweis erst von W. FLAIG und J. C. SALFELD<sup>3)</sup> durch die Isolierung von Hydroxy-*p*-benzochinon geliefert, das sich bei der Autoxydation von Hydrochinon in Natriumhydrogencarbonatlösung gebildet hatte. Obschon das Ausgangsmaterial dieser Reaktion Hydrochinon war, konnte sich Hydroxy-*p*-benzochinon nur aus dem intermediär entstandenen Chinon gebildet haben. Als Endprodukte der Einwirkung von Alkali

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. **220**, 367 [1883].

<sup>2)</sup> J. physic. Chem. **42**, 1217 [1938].

<sup>3)</sup> Naturwissenschaften **47**, 516 [1960].