

REINHARD NAST und CLEMENS RICHERS

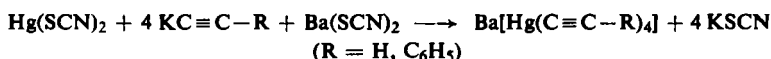
Alkynylverbindungen von Übergangsmetallen, XXV¹⁾

Acetylide von Quecksilber(II)

Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Institut für Anorganische Chemie
der Universität Hamburg

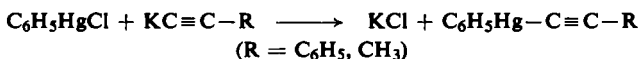
(Eingegangen am 6. Juni 1964)

Durch Umsetzungen in flüssigem Ammoniak nach



wurden das explosive Barium-tetraäthynylmercurat(II) und das stabile Barium-tetrakis(phenyläthynyl)-mercurat(II) in Form farbloser Kristalle erhalten. —

Die Reaktion von Phenylquecksilberchlorid in Tetrahydrofuran gemäß

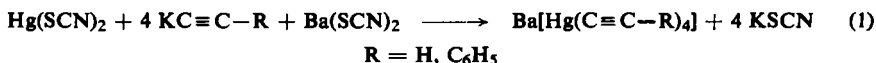


führt zu den farblosen kristallinen Phenylquecksilberacetylid. — Die IR-Spektren der Verbindungen werden diskutiert.

Acetylidartige Quecksilberverbindungen von 1-Alkinen sind seit langem bekannt. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der Darstellung von Tetraalkynylmercuraten(II) und von unsymmetrischen Phenylquecksilberacetylid, deren Existenz in Analogie zu entsprechenden Verbindungen des Zinks^{2,3)} und Cadmiums⁴⁾ zu erwarten war.

1. TETRAALKYNYLMERCURATE(II)

Durch Versetzen einer Lösung von Quecksilber(II)-rhodanid in flüssigem Ammoniak unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit mit Kaliumphenylacetylid bzw. Kaliumhydrogenacetylid und Bariumrhodanid werden bei -78° die farblosen, kristallinen Barium-tetraalkynylmercurate(II) entsprechend (1) ausgefällt. Das Barium-



tetraäthynylmercurat(II) fällt zunächst als Ammoniakat an, das i. Hochvak. bei Raumtemperatur in die ammoniakfreie Verbindung übergeht. Diese ist jedoch schon bei geringfügiger Berührung so explosiv, daß sie praktisch nicht zu handhaben ist⁵⁾.

¹⁾ XXIV. Mittel.: R. NAST und U. KIRNER, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

²⁾ R. NAST und R. MÜLLER, Chem. Ber. **91**, 2861 [1958].

³⁾ R. NAST, O. KÜNZEL und R. MÜLLER, Chem. Ber. **95**, 2155 [1962].

⁴⁾ R. NAST und CL. RICHERS, Z. anorg. allg. Chem. **319**, 320 [1963].

⁵⁾ Die besonders große Stabilität komplexer Acetylide von Übergangsmetallen der Elektronenkonfiguration d¹⁰ scheint demnach auf die 3d-Metalle beschränkt zu sein (vgl. hierzu R. NAST, Angew. Chem. **72**, 26 [1960].

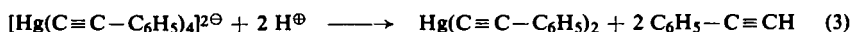
Stabiler sind ammoniakhaltige Präparate, und es wurde daher der Abbau bei einem Ammoniakgehalt entsprechend etwa $\text{Ba}[\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{CH})_4] \cdot 1-2 \text{NH}_3$ unterbrochen. Das $\text{Ba}[\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ hingegen ist auch in ammoniakfreiem Zustand, wie die meisten Phenyläthynylkomplexe, völlig stabil. Ein Propinylkomplex $\text{Ba}[\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3)_4]$ war infolge zu großer Ammoniaklöslichkeit nicht faßbar.

Der für die vermutlich tetraedrisch gebauten Tetraalkinylmercurate(II) zu erwartende Diamagnetismus wurde am stabilen $\text{Ba}[\text{Hg}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ experimentell nachgewiesen. Die Komplexe sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Sie sind stark protolysenempfindlich und werden von Wasser und verd. Mineralsäuren unter Freisetzung des entsprechenden Alkins zersetzt. Bei der Zersetzung des Tetraäthynylmercurats(II) mit verd. Schwefelsäure werden jedoch nur ca. 50% des nach (2) zu erwartenden Acetylens freigesetzt, da nebenher die schon



lange bekannte und technisch verwertete Hydratation zu Acetaldehyd erfolgt, der als *p*-Nitrophenylhydrazon leicht nachgewiesen werden kann.

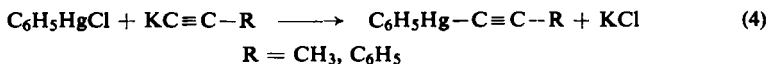
Eine analoge Hydratation des Phenylacetylens zu Acetophenon bei der Säurezerersetzung des Phenyläthynylkomplexes war hingegen nicht nachweisbar, obgleich diese unter der katalytischen Wirkung von $\text{Hg}^{2\oplus}$ und Säuren grundsätzlich möglich ist⁶⁾. Dies ist vielleicht auf einen Mangel an $\text{Hg}^{2\oplus}$ -Ionen zurückzuführen, da die Protolyse



des Phenyläthynylkomplexes gemäß (3) nach der Bildung des hydrophoben, praktisch unlöslichen $\text{Hg}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zum Stillstand kommt.

2. PHENYLQUECKSILBERACETYLIDE

Verbindungen dieser Art sind in neuerer Zeit beschrieben worden⁷⁾. Zur Darstellung von Phenylquecksilberphenylacetylid setzten die Autoren Phenylquecksilberchlorid mit Lithiumphenylacetylid in Äther/flüss. Ammoniak um und extrahierten das Reaktionsprodukt mit Benzol. Nach unseren Untersuchungen lassen sich diese Verbindung sowie das noch unbekannte Phenylquecksilberpropinylid bequemer durch Reaktion einer Lösung von Phenylquecksilberchlorid in Tetrahydrofuran mit festem



Kaliumphenylacetylid bzw. -methylacetylid nach (4) in farblosen, nicht berührungsempfindlichen Kristallen erhalten.

Das *Phenylquecksilberphenylacetylid* $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ hat, übereinstimmend mit den Literaturangaben⁷⁾, einen definierten Schmp. von 96° und ist unzersetzt in Tetrahydrofuran, Aceton, CHCl_3 , 1,2-Dibrom-äthan, CS_2 , CCl_4 und Benzol löslich. Nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen liegt es in 1,2-Dibrom-äthan monomer vor. Auch in flüssigem Ammoniak löst es sich unverändert und zeigt somit nicht die für das $\text{C}_6\text{H}_5\text{ZnC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ charakteristische Neigung zur Dismutation.

⁶⁾ W. L. BUDDE und R. E. DESSY, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3964 [1963].

⁷⁾ I. IWAI und Y. YURA, The Annual Report of Takamine Laboratory **10**, 30 [1958].

Das *Phenylquecksilberpropinylid* $C_6H_5HgC \equiv C - CH_3$ hat keinen definierten Schmp. und zersetzt sich oberhalb von 90° unter Schwarzfärbung. In Tetrahydrofuran ist die Verbindung mäßig löslich, in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln (Benzol, Cyclohexan, CCl_4 , Äther, Aceton und Äthylenbromid) ist die Löslichkeit nur gering. Wie das Phenylquecksilberphenylacetylid ist die Verbindung in Wasser praktisch unlöslich und gegen Luft und Feuchtigkeit stabil.

3. IR-SPEKTREN

Die IR-Spektren der frisch dargestellten Substanzen im NaCl-Bereich wurden an KBr-Preßlingen aufgenommen und mit denen des nach der Literatur erhaltenen Quecksilber-bis(phenylacetylids)⁸⁾ und Quecksilber-bis(propinylids)⁹⁾ verglichen. Die folgende Tabelle enthält nur die in diesem Zusammenhang besonders interessierenden $\nu_{C \equiv C}$ -Schwingungen, zumal die übrigen Frequenzen nicht wesentlich von denen der entsprechenden Cadmiumverbindungen⁴⁾ verschieden sind.

$\nu_{C \equiv C}$ -Frequenzen (cm^{-1}) von Quecksilber(II)-acetyliden.
Aufgenommen an KBr-Preßlingen mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 221,
von Dr. J. GREMM

$Hg(C \equiv C - C_6H_5)_2$	2150 st *) ¹⁰⁾	$Hg(C \equiv C - CH_3)_2$	2164 st
$C_6H_5Hg - C \equiv C - C_6H_5$	2128 m ¹⁰⁾	$C_6H_5Hg - C \equiv C - CH_3$	2141 s
$Ba[Hg(C \equiv C - C_6H_5)_4]$	2148 st		

*) Intensitäten: st = stark, m = mittel, s = schwach.

Der Vergleich zeigt eine Erniedrigung der $\nu_{C \equiv C}$ -Frequenzen in den unsymmetrischen, wahrscheinlich linearen Verbindungen $C_6H_5HgC \equiv C - R$ um etwa 20/cm gegenüber denen vom Typ $Hg(C \equiv C - R)_2$. Eine analoge Erscheinung wurde bereits bei den entsprechenden Zinkverbindungen beobachtet³⁾.

Im $Hg(C \equiv C - C_6H_5)_2$ und im $Ba[Hg(C \equiv C - C_6H_5)_4]$ sind die $\nu_{C \equiv C}$ -Frequenzen überraschend groß und liegen um etwa 40/cm über der des Phenylacetyls (2111/cm) und um etwa 160/cm über der des salzartigen Cäsiumphenylacetylids¹¹⁾ (1990/cm). Dieser Befund weist auf einen praktisch ungestörten Dreifachbindungscharakter der $C \equiv C$ -Bindung hin und bestätigt die überwiegend homöopolare Natur der $Hg - C$ -Bindung. Diese dürfte keinen merklichen $d_{\pi} - p_{\pi}$ -Doppelbindungscharakter besitzen und von der der Quecksilberdialkyle nicht wesentlich verschieden sein.

Für die Unterstützung dieser Arbeit haben wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, zu danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Umsetzungen in flüssigem Ammoniak wurden in einer geschlossenen Apparatur unter peinlichem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Zur Analyse der erhaltenen Verbindungen wurde NH_3 nach KJELDAHL, Hg gravimetrisch als HgS und im Filtrat dieser Fällung

8) J. V. NEF, Liebigs Ann. Chem. **308**, 264 [1899].

9) J. R. JOHNSON und W. L. MCEWEN, J. Amer. chem. Soc. **48**, 472 [1926].

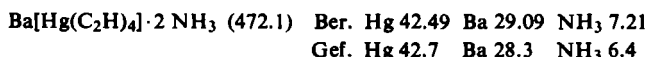
10) Die gleiche unveränderte Frequenzlage zeigt auch das Spektrum einer Lösung der Verbindung in absol. Aceton.

11) R. NAST und J. GREMM, Z. anorg. allg. Chem. **325**, 62 [1963].

Ba als BaSO_4 bestimmt. Die benutzten Aufschlußverfahren sind bei den einzelnen Verbindungen angegeben. Der C,H-Gehalt wurde durch Verbrennung im Halbmikromaßstab ermittelt.

1. *Barium-tetraäthynylmercurat(II)-1-2-Ammoniak*: Da $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ mit gasförmigem Ammoniak unter Bildung ammoniakunlöslicher Produkte reagiert, werden acetylidhaltige Lösungen dieser Verbindungen durch Einwerfen des mit $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ gefüllten Wägeröhrchens in eine siedende Lösung des betreffenden Acetylids in flüssigem Ammoniak hergestellt. Eine nach diesem Verfahren erhaltene Lösung von 1.339 g (20.8 mMol) KC_2H und 1.4557 g (4.57 mMol) $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ in 70 ccm flüssigem Ammoniak wird über eine G3-Fritte zu einer Lösung von 1.5847 g (6.25 mMol) $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ in ca. 15 ccm flüssigem Ammoniak filtriert. Nach Durchmischung durch kurzes Aufsieden wird 24 Stdn. auf -78° gekühlt. Dabei fällt ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus, der bei -78° unter Stickstoff-Überdruck filtriert wird. Die erhaltenen Kristallnadeln werden 2mal mit je 20 ccm Ammoniak von -70° gewaschen und höchstens 10 Min. i. Vak. bei Raumtemperatur getrocknet. Ausb. etwa 25% d. Th. Das Präparat ist sehr berührungsempfindlich und kann nur durch vorsichtiges Schütten in das Wägeröhrchen gebracht werden.

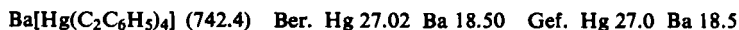
Zur Ammoniakbestimmung wird die Substanz zuerst mit feuchtem Aceton bedeckt, mit verd. Schwefelsäure zersetzt und nun mit NaOH destilliert. Zur Bestimmung der Metalle wird sie über Nacht der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt und dann vorsichtig mit verd. Salzsäure in Lösung gebracht.



Zur gasanalytischen Acetylenbestimmung wurde der Komplex i. Vak. mit verd. Schwefelsäure zersetzt und das entstandene Acetylen mit der Töpler-Pumpe abgepumpt. Dessen Menge entsprach 11.5% C_2H (ber. 21.20). Der gleichzeitig entstandene Acetaldehyd wurde in der erhaltenen Lösung nach Zusetzen von HCl als *p*-Nitro-phenylhydrazon vom Schmp. 128° nachgewiesen.

2. *Barium-tetrakis(phenyläthynyl)-mercurat(II)*: Zu einer filtrierten Lösung von 791.3 mg (5.7 mMol) $\text{KC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ und 556.8 mg (1.78 mMol) $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ in 40 ccm Ammoniak wird eine Lösung von 694.2 mg (2.75 mMol) $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ in 30 ccm Ammoniak gegeben. Nach Kühlen der durchgemischten Lösung auf -78° wird nach 1–2 Stdn. der farblose Komplex erhalten, der bei -70° filtriert und 2mal mit je 20 ccm Ammoniak von -70° gewaschen wird. Durch 10stdg. Trocknen i. Vak. bei Raumtemperatur erhält man die kristalline Verbindung in etwa 50-proz. Ausb.

Da die Protolyse nach Gl. (3) nur zu $\text{Hg}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ führt, wird die Substanz unter Stickstoff mit 20 ccm konz. Salzsäure übergossen, einige ccm Äther werden zugefügt, mit Wasser wird auf 100 bis 150 ccm verdünnt und so viel Äthanol zugefügt, daß eine homogene Phase entsteht. Hieraus wird Hg durch 4–5stdg. Einleiten von H_2S quantitativ gefällt.



Magnetische Messung nach der Zylindermethode: $\chi_{\text{Mol}}^{287^\circ\text{K}} = -343.7 \cdot 10^{-6}$, $\chi_{\text{Mol}}^{195^\circ\text{K}} = -328.2 \cdot 10^{-6}$, $\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = -310.4 \cdot 10^{-6}$, (ber. aus Inkrementen: $-322.0 \cdot 10^{-6}$).

3. *Phenylquecksilberphenylacetylid*: In einer Lösung von 3.032 g (9.6 mMol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran werden 2.26 g (16.2 mMol) $\text{KC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ suspendiert. Dann wird 3 Stdn. bei Raumtemperatur unter trockenem Stickstoff gerührt und nach Filtration des gebildeten KCl und des unumgesetzten $\text{KC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ das Filtrat an der Wasserstrahlpumpe bei Raumtemperatur zur Trockne verdampft. Das hierbei erhaltene, meist bräunlich gefärbte

Reaktionsprodukt wird in wenig Äther gelöst und durch Zugabe von Äthanol erneut gefällt. Nach 2stdg. Abpumpen wird das nun farblose, kristalline *Phenylquecksilberphenylacetylid* vom Schmp. 95–97° in etwa 20-proz. Ausb. erhalten.

Zur Quecksilberbestimmung wird die Substanz in ein Gemisch von halbkonz. Salzsäure, Äthanol und Äther gebracht und durch 5stdg. Einleiten von H₂S quantitativ gefällt.

$C_6H_5HgC_2C_6H_5$ (378.8) Ber. Hg 52.96 C 44.35 H 2.66

Gef. Hg 52.8 C 45.10 H 2.48

Mol.-Gew. 368.0 (kryoskop. in C₂H₄Br₂)

4. *Phenylquecksilberpropinylid*: In einer Lösung von 1.3857 g (4.4 mMol) C_6H_5HgCl in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran werden 422.8 mg (5.4 mMol) KC_2CH_3 suspendiert. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemperatur unter trockenem Stickstoff wird filtriert, das Filtrat bei Raumtemperatur an der Wasserstrahlpumpe eingedampft und nach 4–5stdg. Trocknen i. Hochvak. bei Raumtemperatur das farblose, kristalline *Phenylquecksilberpropinylid* mit ca. 20% Ausb. erhalten. Hg-Analyse wie vorstehend.

$C_6H_5HgC_2CH_3$ (316.8) Ber. Hg 63.33 C 34.13 H 2.55 Gef. Hg 63.4 C 27.50 H 2.20

Da eine Verpuffung der Substanz im Verbrennungsrohr unvermeidlich ist, fällt der C-Wert zu niedrig aus.