

Gerhard Bähr und Friedrich-Wilhelm Küpper

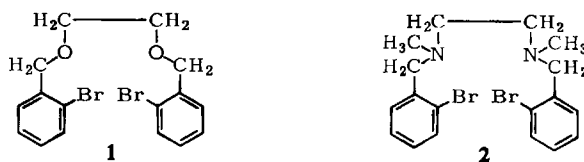
Cyclische monomere Organoquecksilberverbindungen¹⁾

Aus dem Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 28. Juni 1967)

Synthese, Eigenschaften und Konstitution der neuartigen, *monomeren, cyclischen* Verbindungen ω,ω' -Äthyldioxy-di-*o*-tolyl-quecksilber (**3**) und ω,ω' -[*N,N'*-Dimethyl-äthyldiamino]-di-*o*-tolyl-quecksilber (**4**) sowie ihrer Ausgangsstoffe **1** und **2** werden mitgeteilt.

Zur Synthese von cyclischen *Organoeisen*-Verbindungen mit Eisen-Kohlenstoff- σ -Bindungen hatten wir u. a. die bifunktionellen Grignard-Verbindungen der bisher nicht beschriebenen Arylbromide 1,2-Bis-[2-brom-benzyloxy]-äthan (**1**) und 1,2-Bis-[methyl-(2-brom-benzyl)-amino]-äthan (**2**) mit Erfolg eingesetzt²⁾:



Im Zuge der Konstitutionsermittlung dieser Organoeisenverbindungen spalteten wir sie auch mittels Quecksilber(II)-bromid nach *Zeiss*³⁾ und erhielten in guter Ausbeute die erwarteten Bis-aryl-quecksilberbromide von **1** bzw. **2**. Um die Identität dieser Quecksilberverbindungen zu sichern, stellten wir sie durch Umsetzung der Di-Grignard-Verbindungen von **1** bzw. **2** mit Quecksilber(II)-bromid her und konnten hierbei außer den angestrebten Arylquecksilberbromiden auch – sogar in höherer Ausbeute – die bromfreien, cyclischen, monomeren Verbindungen ω,ω' -Äthyldioxy-di-*o*-tolyl-quecksilber (**3**) und ω,ω' -[*N,N'*-Dimethyl-äthyldiamino]-di-*o*-tolyl-quecksilber (**4**) isolieren.



¹⁾ Auszug aus der Dissertat. *Fr.-W. Küpper*, Techn. Hochschule Darmstadt 1966.

²⁾ Dissertat. *Fr.-W. Küpper*; hierüber berichten wir in Kürze.

³⁾ *H. H. Zeiss* und *W. Herwig*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4798 (1959).

3 kristallisiert aus Äthanol in langen, farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 110–111°, **4** in farblosen Säulen oder Platten vom Schmp. 109–111°; beide Verbindungen sind in Benzol, in Tetrahydrofuran, in Schwefelkohlenstoff gut löslich, beide zeigen in Benzol die obigen Formeln entsprechende einfache Molekulargröße. Hierdurch unterscheiden sich **3** und **4** deutlich von den (hier nicht aufgeführten) hochschmelzenden, in den meisten organischen Medien äußerst schwerlöslichen Organoquecksilberverbindungen, in welchen frühere Autoren^{4–7)} ein Quecksilberatom als Glied eines Fünf- oder Sechsrings angenommen hatten, die aber dann aufgrund von chemischen^{8,9)} und Röntgen-Strukturuntersuchungsergebnissen^{10,11)} als Polymere erkannt wurden. Die bei Betätigung zweier Kovalenzbindungen des Quecksilberatoms zustandekommende sp-Hybridisierung verlangt am Hg-Atom einen Bindungswinkel von 180° mit nur geringer Toleranz. Orientierende Betrachtungen an Stuart-Briegleb- bzw. an Dreiding-Modellen von **3** und **4** zeigten, daß die Eingliederung des Hg-Atoms in die nichtebenen Elfringe einen gestreckten Bindungswinkel am Hg zuläßt¹²⁾. Zur Entscheidung wurden an **3** und **4** vollständige Strukturbestimmungen nach der röntgenometrischen Methode vorgenommen, die noch nicht völlig abgeschlossen sind und über die gesondert berichtet wird. Doch seien einige Befunde schon hier kurz mitgeteilt:

Verb.	Elementarzelle	Gitterkonstante (Å)			Winkel	Raumgruppe
		a	b	c		
3	orthorhombisch	23.21	11.68	5.25	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Pbn2 ₁
4	monoklin	15.44	10.10	11.68	$\alpha = \gamma = 90^\circ,$ $\beta = 109.27^\circ$	P2 ₁ /a

Herrn Professor *E. Wölfel* sprechen wir unseren herzlichsten Dank dafür aus, daß er die Ausführung der Strukturbestimmungen — unter der dankenswerten, ausgezeichneten Mitarbeit von Herrn *H. J. Lindner* — an seinem Lehrstuhl für Strukturforschung ermöglicht und gefördert hat.

Ferner sind wir zu Dank verpflichtet Frau *Ursula Polzer* für fleißige und zuverlässige analytische Mitarbeit, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für großzügige Forschungsbeihilfen und der *Vereinigung von Freunden der TH Darmstadt* für die Stiftung von apparativen Hilfsmitteln.

4) *J. Sand*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2913 (1901).

5) *S. Hilpert* und *G. Grüttner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 186 (1914).

6) *L. Vecchiotti*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2275 (1930).

7) *G. Wittig* und *W. Herwig*, Chem. Ber. **87**, 1511 (1954).

8) *G. Wittig* und *G. Lehmann*, Chem. Ber. **90**, 875 (1957).

9) *G. Wittig* und *F. Bickelhaupt*, Chem. Ber. **91**, 883 (1958).

10) *D. Grdenić*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **5**, 367 (1952).

11) *D. Grdenić*, Chem. Ber. **92**, 231 (1959).

12) Die Ausbildung zusätzlicher Bindungen des Hg-Atoms an die Heteroatome (O bzw. N) der Liganden war — trotz deren ringünstiger Stellung zum Hg-Atom — in Anbetracht der schwachen Polarität der Hg—C-Bindungen im Einklang mit allen bisherigen Beobachtungen an Diorganoquecksilberverbindungen nicht anzunehmen.

Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen erfolgten unter gereinigtem und getrocknetem Stickstoff.

1) *1.2-Bis-[2-brom-benzyloxy]-äthan (1)*: In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und Stickstoff-Einleitungsrohr wurden 300 ccm Diäthylenglykoldimethyläther (über Benzophenon-natrium destilliert) vorgelegt. Hierzu gab man 11.5 g (0.5 g-Atom) feingeschnittenes *Natrium*, ließ unter Rühren bei 160° 15.5 g (0.25 Mol) absol. *Äthylenglykol* in 45 ccm Diäthylenglykoldimethyläther langsam zutropfen und bei 175° noch 18 Stdn. weiterrühren, wonach ein Teil des entstandenen Natriumglykolates als weiße Suspension in der Lösung vorlag. Nach Abkühlen auf Raumtemp. tropfte man binnen 2 Stdn. die Lösung von 125 g (0.5 Mol) *2-Brom-benzylbromid*¹³⁾ in 60 ccm Diäthylenglykoldimethyläther zu und rührte nun 20 Stdn. bei 70°. Danach destillierte man das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. ab, versetzte den Rückstand mit Wasser und trennte die sich bildenden Schichten. Man zog die wäßr. Phase mehrfach mit Äther aus, trocknete die vereinigten Ätherextrakte über Calciumchlorid, verjagte den Äther und fraktionierte das verbleibende Öl i. Vak. Die Hauptfraktion ging unter 0.001 Torr bei 155–158°, unter 0.1–0.15 Torr bei 184–186° über und erstarrte nach längerer Zeit oder durch Animpfen zu farblosen Kristallen vom Schmp. 46–47.5° (aus Methanol); n_{22}^{22} 1.5870. Ausb. 58%.

$C_{16}H_{16}Br_2O_2$ (400.1) Ber. C 48.04 H 4.03
 Gef. C 47.90 H 3.95
 Mol.-Gew. 397 ± 5 (kryoskop. in Benzol)

2) *ω.ω'-Äthylendioxy-di-o-tolyl-quecksilber (3)*: 0.6 g mit Jod aktivierte Magnesiumspäne in 20 ccm Tetrahydrofuran wurden mit 3.4 g 1, gelöst in 35 ccm Tetrahydrofuran, umgesetzt; die Lösung der Grignard-Verbindung tropfte man zur Lösung von 7.5 g *Quecksilber(II)-bromid* in 30 ccm Tetrahydrofuran. Hierbei entstand ein Niederschlag, von dem abfiltriert wurde (er enthielt kleine Mengen Arylquecksilberbromid und interessiert hier nicht). Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels aus dem Filtrat wurde der Rückstand zur Entfernung von nicht umgesetztem Quecksilberbromid und Magnesiumbromid 5mal mit heißem Wasser ausgewaschen, dann getrocknet und aus Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert: Lange, glänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 110–111°; Ausb. 38%.

$C_{16}H_{16}HgO_2$ (440.9) Ber. C 43.60 H 3.66 Hg 45.50
 Gef. C 43.53 H 3.65 Hg 44.90
 Mol.-Gew. 450 ± 2 (kryoskop. in Benzol)

3 ist gut löslich in Tetrahydrofuran, Benzol, Schwefelkohlenstoff, etwas weniger gut in Äthanol oder Methanol.

3) *1.2-Bis-[methyl-(2-brom-benzyl)-amino]-äthan (2)*: Zu 125 g (0.5 Mol) *2-Brom-benzylbromid* in 60 ccm absol. Äther tropfte man unter Rühren binnen 75 Min. 44 g (0.5 Mol) *N.N'-Dimethyl-äthylendiamin*¹⁴⁾, gelöst in 100 ccm absol. Äther, und erhitze unter Rühren noch 2 Stdn. unter Rückfluß. Ausgeschiedenes *N.N'-Dimethyl-äthylendiamin-dihydrobromid* wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und gewogen. Nach Verjagen des Äthers aus dem Filtrat gab man zu dem verbleibenden Öl vorsichtig 25 ccm konz. Salzsäure und ätherte zur Beseitigung von 2-Brom-benzylbromid-Resten 2mal aus. Man machte nun die Lösung alkalisch, zog sie mehrfach mit Äther aus, trocknete die vereinigten äther. Extrakte mit festem Kaliumhydroxid, vertrieb den Äther aus dem Filtrat und fraktionierte das verbleibende

¹³⁾ Hergestellt nach *J. Kenner* und *J. Wilson*, *J. chem. Soc.* [London] **1927**, 1110.

¹⁴⁾ Anfänglich hergestellt nach *W. R. Boon*, *J. chem. Soc.* [London] **1947**, 311, später bezogen von Fa. Fluka, Buchs (Schweiz).

gelbe Öl. Die Hauptfraktion ging unter 0.025 Torr bei 162°, unter 0.1 Torr bei 180° über und erstarrte in der Kälte zu farblosen Kristallen vom Schmp. 42–43° (aus Äthanol); Reinausb. 70%.

$C_{18}H_{22}Br_2N_2$ (426.2) Ber. C 50.73 H 5.20 N 6.57
Gef. C 50.69 H 5.11 N 6.67
Mol.-Gew. 425 ● 12 (kryoskop. in Benzol)

4) ω . ω' -[*N,N'*-Dimethyl-äthylendiamino]-*di-o-tolyl-quecksilber* (4): 0.6 g mit Jod aktivierte Magnesiumspäne in 15 ccm Tetrahydrofuran wurden mit 3.5 g **2**, gelöst in 30 ccm Tetrahydrofuran, zur Grignard-Verbindung umgesetzt, die Lösung dann unter Rühren zu 7.0 g *Quecksilber(II)-bromid* in 30 ccm Tetrahydrofuran zugetropft. Der hierbei entstehende Niederschlag (Arylquecksilberbromid und nicht umgesetztes Quecksilber(II)-bromid) wurde nach mehrstdg. Rühren abfiltriert (vgl. bei 2)). Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels aus dem Filtrat wusch man den Rückstand zur Entfernung von Quecksilber(II)-bromid und Magnesiumbromid mehrfach mit heißem Wasser aus und kristallisierte ihn nach dem Trocknen aus Äthanol um. Farblose Säulen und Platten vom Schmp. 109–111° (aus Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle); Ausb. 43%.

$C_{18}H_{22}HgN_2$ (467.0) Ber. C 46.30 H 4.75 N 6.00 Hg 42.95
Gef. C 46.20 H 4.50 N 5.91 Hg 42.40
Mol.-Gew. 466 ± 8 (kryoskop. in Benzol)

[290/67]