

Jochen Ellermann und Detlef Schirmacher

Spiroheterocyclische Quecksilber(II)-halogenid-Komplexe. Die Reaktion von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan- octahalogeniden mit elementarem Quecksilber¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 31. Juli 1968)

Die Octahalogenderivate des Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methans, $C[CH_2P(X)_2R_2]_4$ ($R=C_6H_5$; $X=Cl, Br, J$), bilden mit elementarem Quecksilber Quecksilber(I)-halogenide und die spiroheterocyclischen Quecksilber(II)-halogenid-Komplexe $C[CH_2P(C_6H_5)_2] \cdot 2HgX_2$, die auch durch direkte Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit Quecksilber(II)-halogeniden zugänglich sind. Die Reaktionsabläufe werden mitgeteilt, die Strukturen der neuen Verbindungen diskutiert.

In früheren Arbeiten²⁻⁴⁾ wurde bereits verschiedentlich über Reduktionen von Trialkyl- und Triarylphosphindihalogeniden mit *Alkalimetallen* und über die *präparative* Bedeutung⁵⁾ dieser Methode zur Darstellung tertiärer Phosphine berichtet. Wie nun an Hand der Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-octahalogenide gezeigt werden soll, ist die Reduktion mit *Schwermetallen*, wie z. B. Quecksilber, *komplexchemisch* von besonderem Interesse.

I) Präparative Ergebnisse

Setzt man Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-octachlorid (**1a**) bzw. -bromid (**1b**) oder -jodid (**1c**) in Dichlormethan mit überschüssigem Quecksilber bei Raumtemperatur um, so fällt aus den mehr oder minder intensiv gelben Lösungen von **1a** und **1b** ein grauer und aus der rotbraunen Lösung von **1c** ein olivgrüner Niederschlag neben unumgesetztem Quecksilber aus.

Dabei handelt es sich um Gemische, die vorwiegend aus den farblosen, spiroheterocyclischen Quecksilber(II)-halogenid-Komplexen **2a–c** und den jeweiligen Quecksilber(I)-halogeniden bestehen. Sie enthalten noch etwas fein verteiltes Quecksilber und nicht komplexgebundene Quecksilber(II)-halogenide. Letztere lassen sich aus den **2a** bzw. **2b** enthaltenden Gemischen durch siedendes, aus dem **2c**-haltigen Gemisch bereits durch kaltes Aceton herauslösen und in den Filtraten nach Abdampfen des

1) 21. Mitteil. über spiroheterocyclische und hetero-bicyclische Verbindungen; – 20. Mitteil.: J. Ellermann und D. Schirmacher, Chem. Ber. 102, 289 (1969), vorstehend.

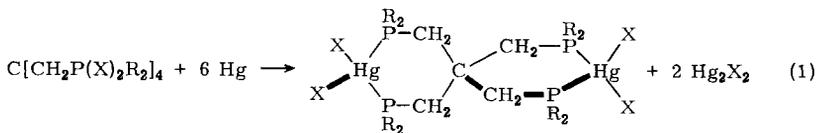
2) J. N. Collie und F. Reynolds, J. chem. Soc. [London] 107, 367 (1915).

3) L. Horner, H. Hoffmann und P. Beck, Chem. Ber. 91, 1583 (1958).

4) L. Horner, P. Beck und H. Hoffmann, Chem. Ber. 92, 2088 (1959).

5) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 56, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1963.

Lösungsmittels nachweisen. Das feinverteilte Quecksilber verleiht den **2a** und **2b** enthaltenden Niederschlägen die Graufärbung und dem **2c**-haltigen Niederschlag den olivgrünen Farbton. Dies stimmt mit der Beobachtung⁶⁾ überein, daß reines Hg_2J_2 gelb ist und lediglich bei Verunreinigung mit feinverteiltem Quecksilber eine gelbgrüne bis olivgrüne Färbung annimmt.

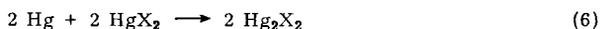
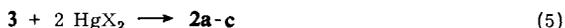
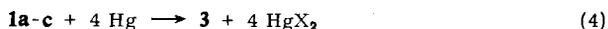
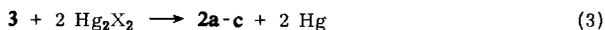
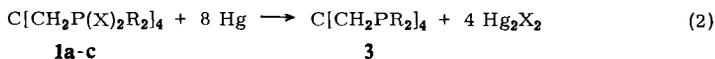


	X
1a	Cl
1b	Br
1c	J

R = C₆H₅

	X
2a	Cl
2b	Br
2c	J

Daß neben **2a** – **c** Quecksilber(I)-halogenide vorliegen, kann durch Umsetzung der Gemische mit Pyridin nachgewiesen werden. In Gegenwart dieser *N*-Base disproportioniert nämlich Hg_2X_2 unter Abscheidung von metallischem Quecksilber und Bildung von pyridinhaltigen Quecksilber(II)-halogenid-Komplexen. Gleichzeitig in Lösung gehendes **2a** – **c** läßt sich nach Abfiltrieren des Quecksilbers aus der farblosen Pyridinlösung durch Zugabe von Petroläther erneut ausfällen und durch Umkristallisation aus Aceton analysenrein erhalten. Die Bildung irgendwelcher Quecksilber(I)-halogenid-Phosphin-Komplexe bei der Reduktion von **1a** – **c** mit Hg (Gl. 1) kann ausgeschlossen werden. Denn, wie Blindversuche gezeigt haben, reagieren die Quecksilber(I)-halogenide mit Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan (**3**) in Dichlormethan oder Aceton sofort unter Disproportionierung. Demnach wäre es denkbar, daß bei der Reaktion (1) zunächst **3** und Hg_2X_2 (Gl. 2) gebildet werden, und daß sich dann die Quecksilber(I)-halogenide teilweise mit **3** zu **2a** – **c** unter Rückbildung von Hg (Gl. 3) umsetzen. Da das unumgesetzte Hg_2X_2 teilweise in Hg und HgX_2 zersetzt wird, erscheint es verständlich, daß nach Gl. (1) dargestelltes **2a** – **c** weiterhin nicht komplexgebundenes HgX_2 und elementares Quecksilber enthält.



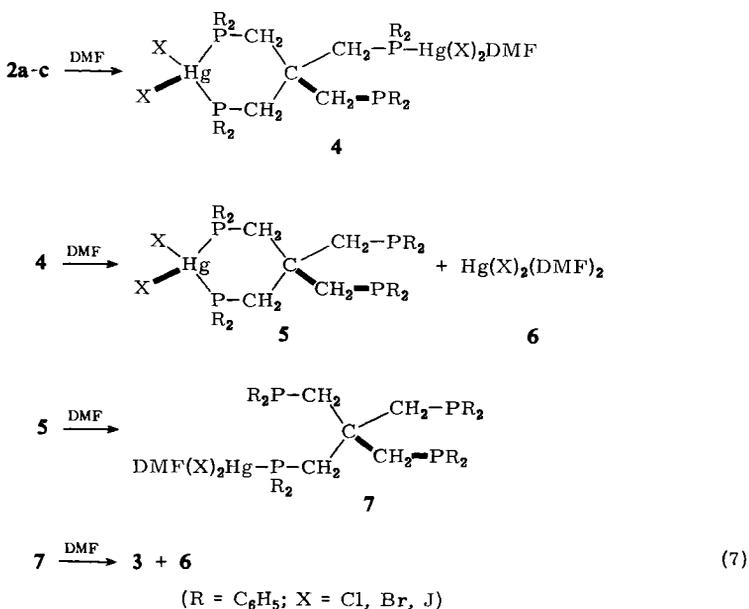
(R = C₆H₅; X = Cl, Br, J)

⁶⁾ R. F. Rolsten, Iodide Metals and Metal Iodides, S. 222, John Wiley and Sons, Inc., New York, London 1961, und die dort zit. Lit.

Da die Quecksilber(II)-halogenide in Aceton oder Dichlormethan durch überschüssiges Quecksilber zu Quecksilber(I)-halogeniden reduziert werden, muß für die Bildung von **2a–c** auch noch ein zweiter Reaktionsweg in Betracht gezogen werden, bei dem primär an Stelle der Quecksilber(I)-halogenide (Gl. 2) als Oxydationsprodukte Quecksilber(II)-halogenide gebildet werden (Gl. 4), die sich dann sekundär mit **3** zu **2a–c** umsetzen (Gl. 5). Durch das überschüssige Quecksilber werden schließlich die restlichen Mengen an nicht komplexgebundenem HgX_2 in Hg_2X_2 übergeführt (Gl. 6).

Am einfachsten lassen sich die nach (1) zugänglichen Vertreter **2a–c** durch direkte Umsetzung von **3** mit HgX_2 im Molverhältnis 1:2 (Gl. 5) in siedendem Aceton darstellen, aus dem sie bereits nach wenigen Minuten auskristallisieren. Die Reaktion (1) kann allerdings nicht in Aceton ausgeführt werden, da insbesondere **1a** und **1b** auf Aceton halogenierend (Chloraceton, Bromaceton) einwirken⁷⁾.

Die spiroheterocyclischen Quecksilber(II)-halogenid-Komplexe **2a–c** sind in unpolaren und schwach polaren Lösungsmitteln anfänglich noch geringfügig löslich, nach längerem Aufbewahren allgemein unlöslich. Lediglich in Lösungsmitteln mit ausgeprägten Donoreigenschaften, wie z. B. Pyridin, Dimethylformamid (DMF) und Nitrobenzol, lösen sie sich gut. Da Molekulargewichtsbestimmungen in DMF nur etwa den fünften Teil der Werte ergeben, die für kovalente, monomere Komplexe **2a–c** zu erwarten sind, erschien es denkbar, daß **2a–c** unter Abdissoziieren der Halogene 1:4-Elektrolyte bilden. Nachdem jedoch diese Lösungen nur geringfügige Leitfähigkeiten zeigen, dürfte der Zerfall *vorwiegend* darin bestehen, daß in den Quecksilberhalogenkomplexen der schwächere *P*-Donator $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ durch



⁷⁾ J. Ellermann und D. Schirmacher, unveröffentl. Ergebnisse.

den stärkeren *N*-Donator DMF teilweise oder sogar vollständig verdrängt wird (Gl. 7) und hierbei neben dem Phosphin **3** vier *neutrale* Komplexe (**4–7**) gebildet werden.

II) IR-Spektren, Struktur- und Bindungsfragen

Die für Strukturaussagen wesentlichen IR-Absorptionen von **2a–c** sind in der Tab. denen des Liganden gegenübergestellt.

Charakteristische IR-Absorptionen der spiroheterocyclischen Quecksilber(II)-halogenid-Komplexe^{a)} in cm^{-1}

Zuordnung	3	2a	2b	2c
νCO (Aceton)		1709 m–st		
δCH_2	1412 m 1403 st	1406 m 1398 m	1406 m 1399 Sch	1404 m
$\nu_{\text{as}}\text{CC}_2$ (Aceton)		1222 s–m		
$\nu_1\text{P–C}_6\text{H}_5$	1093 st	1099 st	1098 st	1097 m–st
$\nu\text{CC}_4/\rho\text{CH}_2$	1050 s–m	1050 s 1041 s–m	1056 s 1039 s 977 m	1055 s 1039 s 984 m
	823 st	851 m 825 s–m	846 m–st 835 Sch 824 Sch	850 Sch 840 m 821 m
$\nu_2\text{P–C}_6\text{H}_5$	693 sst	703 m–st	716 m	700 m
$\delta\text{H–C–P}$ und $\nu\text{P–CH}_2$	569 s 548 s–m	556 m 533 s–m	580 m 556 s–m	562 s–m
$\nu\text{Hg–X}$ (B_2) (A_1)		267 m–st 252 Sch	<200 <200	<200 <200

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter.

^{a)} Die unzersetzt nicht löslichen Verbindungen wurden oberhalb 700/cm fest in KBr, unterhalb 700/cm fest in Nujol suspendiert aufgenommen.

Im Gegensatz zu **2b** und **2c** kristallisiert **2a** aus acetonischer Lösung mit einem Mol Kristallaceton aus, das selbst durch längeres Trocknen im Hochvakuum nicht entfernt werden kann. Durch die Bindung im Kristall werden, wie ein Vergleich mit dem IR-Spektrum des flüssigen Acetons zeigt (νCO : 1707; $\nu_{\text{as}}\text{CC}_2$: 1225/cm), die CO- und CC_2 -Valenzschwingungen praktisch nicht verändert. Daraus kann gefolgert werden, daß das Aceton an keinem der beiden Hg-Atome eine fünfte Koordinationsstelle besetzt; wahrscheinlich liegt es im Kristall als Clathrat in Räumen zwischen den großen Komplexmolekülen. Für den mit einem Mol Dichlormethan auskristallisierenden Komplex $[\text{HgBr}_2(\text{QAS})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (QAS = Tris(*o*-diphenylarsino-phenyl)-arsin) konnten Venanzi et al.⁸⁾ eine derartige Struktur durch Röntgenstrukturanalyse belegen. Eine Mercurierung des Acetons unter Protonenakzeptorwirkung der schwachen *P*-Base **3** kann ausgeschlossen werden, da sich im IR-Spektrum des acetonhaltigen **2a** keinerlei Hinweise für das Vorliegen von P–H-Bindungen finden.

Die Schwingungen des Neopentangerüsts (δCH_2 , νCC_4 , ρCH_2 und $\delta\text{H–C–P}$) sind für **2a–c** häufig in zwei, meist sogar in drei Banden aufgespalten. Solche Banden-

⁸⁾ G. Dyer, D. C. Goodall, R. H. B. Mais, H. M. Powell und L. M. Venanzi, J. chem. Soc. [London] A 1966, 1110.

aufspaltungen treten bei den Schwingungen $\nu_{CC_4/\rho CH_2}$ ⁹⁾ immer dann auf, wenn **3** als Chelatbildner wirkt. Durch die zweimal zweizählige Wirkungsweise und die damit verbundene Ausbildung spirocyclischer Ringsysteme werden die Winkel am zentralen (tetraedrischen) Verknüpfungszentrum verzerrt, so daß eine Erniedrigung seiner T_d -Symmetrie resultiert; sie ist besonders dann groß, wenn großvolumige Metallkationen (z. B. Hg^{2+}) in das spirocyclische Ringsystem eingebaut werden und es hierbei zu Ringaufweitungen kommt.

ν_1 - und $\nu_2P-C_6H_5$ ^{10, 11)} sind, wie ein Vergleich mit den entsprechenden Ligandenschwingungen zeigt, durch die Koordination der P-Atome am Hg nach kurzen Wellen verschoben. Die beobachteten Frequenzen stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Werten, wie sie *Deacon* und *Green*¹²⁾ für die Komplexe $[(C_6H_5)_3P]_2HgX_2$ ($X = Cl, Br, J$) gefunden haben. Daraus folgt, daß sämtliche P-Donatoren koordinativ am Quecksilber gebunden sind. In keinem Falle waren nämlich noch zusätzlich Banden bei 1093 und 693/cm zu beobachten, wie sie für ein nicht koordinativ gebundenes **3** charakteristisch sind.

In früheren Arbeiten¹³⁻¹⁶⁾ hatten wir gezeigt, daß die *zwei* in ein spiroheterocyclisches Undecansystem eingebauten Metallkoordinationspolyeder weder Bindungs- noch Massen-Kopplung miteinander eingehen. Dementsprechend geben diese beiden Metallkoordinationspolyeder IR-Absorptionen, wie sie nur für *ein einzelnes* Koordinationspolyeder zu erwarten sind. Da Quecksilber(II) vierfach nur tetraedrisch koordiniert sein kann, besitzen die Koordinationspolyeder des Quecksilbers in den spiroheterocyclischen Komplexen **2a-c** eine Symmetrie der Punktgruppe C_{2v} . Im IR-Spektrum sollten folglich zwei Hg-X-Valenzschwingungen der Rassen A_1 und B_2 auftreten. Wie aus der Tab. ersichtlich, wurden diese lediglich für **2a** beobachtet. Die Lage der Absorptionen entspricht der des Komplexes $[(C_6H_5)_3P]_2HgCl_2$ ¹⁷⁾. Von den beiden Banden wird die intensitätsstärkere bei 267/cm der antisymmetrischen, die schwächere bei 252/cm der symmetrischen Valenzschwingung zugeordnet. Für die brom- und jodhaltigen Spiroheterocyclen sind die Hg-Br- und Hg-J-Valenzschwingungen unter 200/cm zu erwarten¹⁷⁾.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß auf Grund der IR-Spektren für die Quecksilberhalogenderivate des tetratertiären Phosphins $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ hochpolymere spiroheterocyclische Strukturen **2'a-c**, wie sie infolge der Unlöslichkeit der Verbindungen in nicht koordinierenden Lösungsmitteln denkbar wären, nicht ausgeschlossen werden können. Nachdem jedoch $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ (**3**) seinen

9) Da die CC_4 -Valenzschwingungen und CH_2 -Rockingschwingungen in einem sehr engen Frequenzbereich auftreten, kann eine eindeutige Zuordnung zur einen oder anderen Schwingungsart nicht gegeben werden. Sie werden daher als $\nu_{CC_4/\rho CH_2}$ bezeichnet.

10) *J. Goubeau* und *G. Wenzel*, Z. physik. Chem. N. F. **45**, 31 (1965).

11) *J. Goubeau* und *D. Langhardt*, Z. anorg. allg. Chem. **338**, 163 (1965).

12) *G. B. Deacon* und *J. H. S. Green*, Chem. and Ind. **1965**, 1031.

13) *J. Ellermann* und *K. Dorn*, Z. Naturforsch. **20b**, 920 (1965).

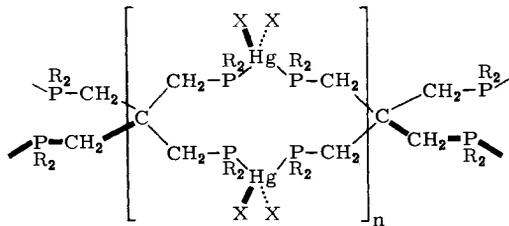
14) *J. Ellermann* und *K. Dorn*, J. organomet. Chem. **6**, 157 (1966).

15) *J. Ellermann* und *K. Dorn*, Angew. Chem. **78**, 547 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 516 (1966).

16) *J. Ellermann* und *K. Dorn*, Chem. Ber. **101**, 643 (1968).

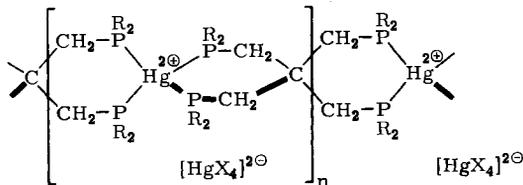
17) *G. B. Deacon* und *J. H. S. Green*, Chem. Commun. **1966**, 629.

stärksten Chelateffekt¹⁸⁾ nur als zweimal zweizähliger Komplexlignand erreicht und zahlreiche Untersuchungen^{13-16, 19-22)} noch keinerlei Hinweise für eine partielle, oder viermal einzählige Wirkungsweise ergeben haben, muß angenommen werden,



2'a: X = Cl, **b:** X = Br, **c:** X = J; R = C₆H₅

daß derartige zwölfgliedrige spirocyclisch verknüpfte Ringsysteme weder thermodynamisch begünstigt, noch stabil sind. Eine weitere hochpolymere Struktur **2''a-c** mit zweimal zweizähligem **3** und [HgX₄]^{2⊖}-Ionen, die auf Grund der analytischen Zusammensetzung ebenfalls möglich wäre, läßt sich mit dem IR-Spektrum nur dann in Einklang bringen, wenn man annimmt, daß die zweite für **2a** gefundene Bande bei 252/cm einem Kristalleffekt entstammt, oder die [HgX₄]^{2⊖}-Ionen keine strenge Tetraedersymmetrie²³⁾ mehr besitzen.



2''a: X = Cl, **b:** X = Br, **c:** X = J; R = C₆H₅

Da jedoch die Quecksilber(II)-halogenid-Komplexe beim Lösen in DMF oder Pyridin praktisch keine oder nur sehr geringfügige Leitfähigkeiten zeigen, geben wir den monomeren, kovalenten Strukturen **2a-c** den Vorzug. Die Unlöslichkeit der Komplexe dürfte somit wohl weniger in hochpolymeren Anordnungen, als vielmehr in den hohen Molekulargewichten der Verbindungen begründet sein.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Behrens danken wir für die großzügige Förderung unserer Arbeiten. Weiterhin gilt unser Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung des IR-Gerätes.

18) F. A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, S. 145, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., Interscience Publishers (1967).

19) J. Ellermann und W. H. Gruber, Z. Naturforsch. **22b**, 1248 (1967).

20) J. Ellermann und W. H. Gruber, Chem. Ber. **101**, 3234 (1968).

21) J. Ellermann und W. H. Gruber, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

22) J. Ellermann und D. Schirmacher, Z. anorg. allg. Chem. **360**, 191 (1968).

23) G. E. Coates und D. Ridley, J. chem. Soc. [London] **1964**, 166.

Beschreibung der Versuche

1) 2.2.4.4.8.8.10.10-Octaphenyl-3.3.9.9-tetrachloro-2.4.8.10-tetraphospha-3.9-dimercura(II)-spiro[5.5]undecan · Aceton (**2a** · CH₃COCH₃)

a) *Durch Reduktion von 1a mit Hg*: Zu der leicht gelb gefärbten Lösung von 440 mg (0.4 mMol) **1a** in 40 ccm CH₂Cl₂ gibt man unter Rühren ca. 9.1 g (44 mg-Atom) Hg. Bereits nach etwa 30 Min. entfärbt sich die Lösung und scheidet einen grauen Niederschlag ab. Nach 12 Stdn. wird das Lösungsmittel durch Gefriertrocknung entfernt, das zurückbleibende Reaktionsgemisch mit 30 ccm Aceton versetzt und unter Rühren 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Dann dekantiert man den Niederschlag von unumgesetztem Hg, filtriert ihn (G3) und wäscht ihn anschließend noch mit 10 ccm Aceton. Sodann behandelt man diesen auf der Fritte mit 3 ccm Pyridin, wobei sich sofort elementares Quecksilber abscheidet, von dem abfiltriert wird. Aus dem Filtrat scheidet sich auf Zugabe von 75 ccm Petroläther eine farblose, kristalline Substanz aus, die abfiltriert (G 3) und erneut in 75 ccm Aceton gelöst wird, um das stark anhaftende Pyridin zu entfernen. Auf Zugabe von 75 ccm Petroläther fällt schließlich die pyridinfreie Verbindung **2a** aus. Sie wird filtriert, kurz mit 5 ccm Aceton und mehrmals mit 5 ccm Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die Verbindung ist gut löslich in koordinierenden Lösungsmitteln wie Pyridin, DMF und Nitrobenzol und nur mäßig in Aceton. In allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂, CHCl₃, CH₃CN, CS₂, Alkoholen, aromat. und aliphat. Kohlenwasserstoffen ist sie vollkommen unlöslich. Schmp. ca. 270°, Ausb. 65%.

C₅₃H₄₈Cl₄Hg₂P₄ · CH₃COCH₃ (1409.9) Ber. C 47.71 H 3.86 Cl 10.06 Hg 28.45 P 8.79
Gef. C 48.09 H 3.84 Cl 9.95 Hg 28.02 P 8.98
Mol.-Gew. 240 (osmometr. in DMF)

Leitfähigkeit in DMF (20°): $\mu = 9.4 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$, $\nu = 4.83 \cdot 10^3 [l \cdot \text{Mol}^{-1}]$; in Nitrobenzol: $\mu = 3 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$, $\nu = 2.87 \cdot 10^3 [l \cdot \text{Mol}^{-1}]$.

b) *Durch Umsetzung von 3 mit HgCl₂*: Die Verbindung ist auch durch einstdg. Rühren und Erhitzen unter Rückfluß von 800 mg (1 mMol) **3** mit 540 mg (2 mMol) HgCl₂ in 30 ccm Aceton zugänglich. Aus der anfangs klaren, farblosen Reaktionslösung beginnt schon nach 1–2 Min. die farblose Verbindung auszukristallisieren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird sie abfiltriert (G 3), kurz mit 5 ccm Aceton und dreimal mit 5 ccm Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Schmp. ca. 270°, Ausb. ca. 85%.

Gef. C 47.41 H 4.17 Cl 10.13 P 8.55

2) 2.2.4.4.8.8.10.10-Octaphenyl-3.3.9.9-tetrabromo-2.4.8.10-tetraphospha-3.9-dimercura(II)-spiro[5.5]undecan (**2b**)

a) *Durch Reduktion von 1b mit Hg*: Zu der gelben Lösung von 800 mg (0.55 mMol) **1b** in 40 ccm CH₂Cl₂ gibt man unter Rühren ca. 7.0 g (35 mg-Atom) Hg. Nach 30 Min. tritt Entfärbung der Lösung ein. Der gebildete graue Niederschlag wird aufgearbeitet, wie für **2a** beschrieben. Die farblose, kristalline Substanz schmilzt bei ca. 250° und zeigt gleiche Löslichkeitseigenschaften wie **2a**. Ausb. ca. 80%.

C₅₃H₄₈Br₄Hg₂P₄ (1529.7) Ber. C 41.62 H 3.16 Br 20.89 Hg 26.23 P 8.10
Gef. C 42.04 H 3.43 Br 21.08 Hg 26.10 P 8.36
Mol.-Gew. 264 (osmometr. in DMF)

Leitfähigkeit in DMF (20°): $\mu = 20 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$, $\nu = 4.43 \cdot 10^3 [l \cdot \text{Mol}^{-1}]$; in Nitrobenzol: $\mu = 4.4 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$, $\nu = 3.69 \cdot 10^3 [l \cdot \text{Mol}^{-1}]$.

b) *Durch Umsetzung von 3 mit HgBr₂*: 800 mg (1 mMol) **3** und 720 mg (2 mMol) HgBr₂ werden in 30 ccm Aceton 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Aus der klaren Lösung scheidet sich alsbald der spirocyclische Komplex in farblosen Kristallen aus. Aufarbeitung wie unter 1b). Schmp. ca. 250°, Ausb. ca. 85%.

Gef. C 41.73 H 3.23 Br 21.02 Hg 25.60 P 7.98

3) *2.2.4.4.8.8.10.10-Octaphenyl-3.3.9.9-tetrajodo-2.4.8.10-tetrapropyl-3.9-dimercura(II)-spiro[5.5]undecan (2c)*

a) *Durch Reduktion von 1c mit Hg*: Zu der rotbraunen Lösung von 1.055 g (0.63 mMol) **1c** in 40 ccm CH₂Cl₂ werden unter Rühren ca. 8.6 g (43 mg-Atom) Hg gegeben. Nach wenigen Minuten wird die Lösung grünlich gelb und es beginnt eine olivgrüne Substanz auszufallen, die ca. 12 Stdn. später von unumgesetztem Quecksilber dekantiert und filtriert wird (G3). Man wäscht die Substanz mit 10 ccm Aceton und behandelt sie auf der Fritte mit 3 ccm Pyridin, wobei sich sofort elementares Quecksilber abscheidet. Von diesem wird abfiltriert (G 3) und das Filtrat mit 75 ccm Petroläther versetzt. Das dabei ausfallende farblose, kristalline **2c** wird abfiltriert und zur Reinigung von anhaftendem Pyridin in 75 ccm Aceton gelöst und erneut mit 75 ccm Petroläther gefällt. Nach dem Filtrieren (G3) wird kurz mit 5 ccm Aceton und viermal mit je 5 ccm Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Schmp. ca. 220°, Ausb. ca. 65%. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen der Chlor- und Bromverbindungen weitgehend. In Aceton nimmt jedoch die Löslichkeit von der Chlor- zur Jodverbindung stark zu. Außerdem ist allgemein zu beobachten, daß die frisch filtrierten, noch nicht getrockneten Substanzen in Aceton wesentlich besser löslich sind als diejenigen, die bereits i. Hochvak. getrocknet wurden.

C₅₃H₄₈Hg₂J₄P₄ (1717.7) Ber. C 37.06 H 2.81 Hg 23.36 J 29.55 P 7.21

Gef. C 37.06 H 3.00 Hg 22.90 J 29.60 P 6.91

Mol.-Gew. 390 (osmometr. in DMF)

Leitfähigkeit in DMF (20°): $\mu = 47$ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$], $\nu = 7.2 \cdot 10^3$ [$l \cdot \text{Mol}^{-1}$]; in Nitrobenzol: $\mu = 27$ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$], $\nu = 6.75 \cdot 10^3$ [$l \cdot \text{Mol}^{-1}$].

Analytische Untersuchungen des olivgrünen Niederschlages der vermutlichen Zusammensetzung: **2c** + 2Hg₂J₂:

C₅₃H₄₈Hg₆J₈P₄ (3027.8) Ber. C 21.02 H 1.60 Hg 39.74 J 33.53

Gef. C 16.52 H 1.52 Hg 40.60, 41.60 J 32.00, 29.50

b) *Durch Umsetzung von 3 mit HgJ₂*: Auch dieser spiroheterocyclische Komplex ist durch direkte Umsetzung von 800 mg (1 mMol) **3** mit 910 mg (2 mMol) HgJ₂ zugänglich. Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie bei **1b**. Schmp. ca. 220°, Ausb. ca. 85%.

Gef. C 36.73 H 2.96 J 29.60 P 6.88

Für die Schmp. von **2a—c** können nur ungefähre Werte angegeben werden, da diese in einem Intervall von etwa 10° schmelzen.

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-7-Spektralphotometer aufgenommen (für den langwelligen Bereich CsJ-Austauschoptik). Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem Lyotest der Fa. Lautenschläger (München) bei 50 Hz durchgeführt.

[329/68]