

Klaus Brodersen, Roland Palmer und Dietrich Breitinger

## 1:1-Komplexe von Quecksilber(II)-halogeniden mit Methyl-diphenylstibin

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 12. Oktober 1970)



Die Komplexe  $[\text{HgX}_2 \cdot \text{SbCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$  (5),  $\text{Br}$  (6),  $\text{J}$  (7) fallen bei der Vereinigung äquimolarer Mengen der Komponenten in Methanol- oder Aceton-Lösung aus. Dimere, halogenverbrückte Strukturen dieser Komplexe werden aus Infrarotspektren (300–33/cm) abgeleitet. Der Ligand Methyl-diphenylstibin (4) wird durch Reaktion von Dijodmethylstibin (3) mit Phenylmagnesiumbromid in 89proz. Ausbeute erhalten.

### 1:1-Complexes of Mercuric Halides with Methyl-diphenylstibine

The complexes  $[\text{HgX}_2 \cdot \text{SbCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$  with  $\text{X} = \text{Cl}$  (5),  $\text{Br}$  (6),  $\text{J}$  (7) precipitated on combination of equimolar amounts of the components in methanol or acetone solution. Dimeric, halogen-bridged structures for these complexes have been derived from infrared spectra (300–33/cm). The ligand methyl-diphenylstibine (4) has been obtained in 89% yield by reaction of diiodomethylstibine (3) with phenylmagnesium bromide.



Komplexe von Quecksilber(II)-halogeniden mit Triorganyl-phosphinen und -arsinen sind bekannt<sup>1)</sup> und IR-spektrometrisch bis in den niederfrequenten Bereich ( $\nu \geq 40/\text{cm}$ ) untersucht<sup>2,3)</sup>. Erst kürzlich wurden Komplexe  $\text{HgX}_2 \cdot \text{SbR}_3$  mit Triarylstibinen als Liganden erwähnt, die monomere Einheiten mit Quecksilber der Koordinationszahl 3 enthalten sollen<sup>4)</sup>. Komplexe mit Alkyl-aryl-stibinen sind bisher nicht beschrieben. Daher sei hier über präparative und infrarotspektrometrische Untersuchungen an Komplexen von Quecksilber(II)-halogeniden mit Methyl-diphenyl-stibin, berichtet ausgeführt im Rahmen einer Arbeit über Reaktionen von Quecksilber(II)-halogeniden und -pseudohalogeniden mit Triorganylpniktiden<sup>5)</sup>.

### 1. Darstellung des Liganden

(Unter Mitarbeit von Gert Arnold<sup>6)</sup>)

Der von Grüttner und Wiernik<sup>7)</sup> vorgeschlagene Syntheseweg für Methyl-diphenylstibin liefert nach unserer Erfahrung geringe Ausbeuten an unreinem Produkt.

<sup>1)</sup> R. C. Evans, F. G. Mann, H. S. Peiser und D. Purdie, J. chem. Soc. [London] 1940, 1209.

<sup>2)</sup> G. B. Deacon und J. H. S. Green, Spectrochim. Acta 24 A, 845 (1968).

<sup>3)</sup> G. B. Deacon, J. H. S. Green und D. J. Harrison, Spectrochim. Acta 24 A, 1921 (1968).

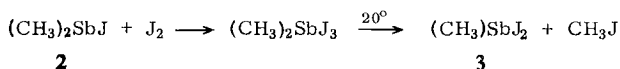
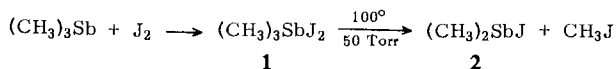
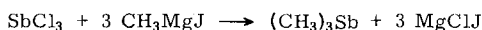
<sup>4)</sup> G. Deganello, G. Dolcetti, M. Giustiniani und U. Belluco, J. chem. Soc. [London] A 1969, 2138.

<sup>5)</sup> R. Palmer, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1970.

<sup>6)</sup> G. Arnold, Staatsexamenszulassungsarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1970.

<sup>7)</sup> G. Grüttner und M. Wiernik, Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 1762 (1915).

Wir stellten daher zunächst über Trimethylstibin das Dijodtrimethylstiban (**1**) dar; daraus entstand nach *Morgan* und *Davies*<sup>8)</sup> durch Thermolyse unter Abspaltung von Methyljodid Joddimethylstiban (**2**), das bei Umsetzung mit Jod über das instabile Trijoddimethylstiban schließlich Dijodmethylstiban (**3**) lieferte:

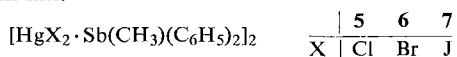


Grignard-Synthese führte zum Methyl-diphenylstiban (**4**):



## 2. Darstellung und Eigenschaften der 1:1-Komplexe

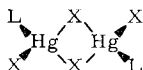
Die Komplexe  $[\text{HgX}_2 \cdot \text{Sb}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$  ließen sich durch Umsetzung äquimolarer Mengen der Komponenten, gelöst in Methanol oder Aceton, gewinnen. Nach Einengen schieden sich die Verbindungen als farblose ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) (**5**, **6**) und hellgelbe ( $\text{X} = \text{J}$ ) (**7**) Pulver ab. Sie schmelzen unter Zersetzung (**5**:  $81^\circ$ ; **6**:  $105^\circ$ ; **7**:  $91^\circ$ ) und lösen sich in keinem der üblichen Lösungsmittel. Dimethylformamid und Acetonitril lösen die Verbindungen zwar, dampfdruckosmometrische Molekulargewichtsbestimmungen weisen jedoch auf weitgehenden Zerfall der Komplexe in diesen Lösungsmitteln hin.



1:2-Komplexe  $\text{HgX}_2 \cdot 2\text{Sb}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  konnten nach der angegebenen Darstellungsmethode nicht erhalten werden.

## 3. Spektren der Komplexe im Fernen Infrarot (FIR-Spektren)

Die Spektren im strukturspezifische Informationen liefernden Bereich  $33-300/\text{cm}$  lassen sich interpretieren unter der Annahme halogenverbrückter dimerer Einheiten (Punktgruppe  $\text{C}_{2h}$ ), wie sie für analoge Triphenylphosphin-Komplexe postuliert wurden<sup>1,9)</sup>:



<sup>8)</sup> G. T. Morgan und G. R. Davies, Proc. Roy. Soc. [London] **110 A**, 523 (1926).

<sup>9)</sup> G. B. Deacon und B. O. West, J. inorg. nuclear Chem. **24**, 169 (1962).

Beobachtete Absorptionen und Zuordnungsvorschläge sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Bezeichnung der Schwingungen in Stibin-Liganden erfolgt nach Whiffen<sup>10)</sup>, die der Schwingungen im Gerüst der schweren Atome wird aus einem für Moleküle  $A_2B_6$  ( $D_{2h}$ ) üblichen System<sup>11)</sup> abgeleitet (vgl. l. c.<sup>3)</sup>).

Tab. 1. FIR-Spektren von Methyl-diphenylstibin und Komplexen mit Quecksilber(II)-halogeniden

$SbCH_3(C_6H_5)_2$	$[HgX_2 \cdot SbCH_3(C_6H_5)_2]_2$ X = Cl	Br	J	Zuordnung
264 sst } 251 sst }	260 m } 252 m }	260 m	269 st	t X-sens.
233 m } 209 m }	237 st } 224 s }	241 st } 229 m }	244 st } 209 m }	u X-sens.
	(260 m)	186 st	173 sst } 160 m }	$\nu$ -Hg - X-term. $b_u$
	202 st	148 m	118 m	Brückenschw. $a_u(\nu_{13}$ in $A_2B_6$ )
	88 st	63 m, br	51 sst	Brückenschw. $b_u(\nu_{17})$
	69 st, br	47 m } 49 m }		$\delta$ -X - Hg - Sb $b_u(\nu_{18})$
	53 m, br	55 s	(51)	$\nu$ -Hg - Sb $b_u$

Der angenommenen Struktur entsprechend erwartet man im IR-Spektrum eine höherfrequente Valenzschwingung der terminal an Quecksilber gebundenen X-Atome (Rasse  $b_u$ ) und zwei niederfrequente Valenzschwingungen der verbrückenden X-Atome (Rassen  $a_u$  und  $b_u$ ), die sich von  $\nu_{13}$  ( $b_{1u}$ ) und  $\nu_{17}$  ( $b_{3u}$ ) in Molekülen  $A_2B_6$  ableiten. Von den prinzipiell IR-aktiven Schwingungen des Deformations-, Rocking-, Wagging- und Twisting-Typs fallen günstigstenfalls  $\nu_{18}$ -analoge  $\delta$ -Frequenzen in den untersuchten Bereich. Alle derartigen Schwingungen sollten eine ausgeprägte Abhängigkeit von den Massen der Halogenatome zeigen. Demgegenüber sollte sich die Hg-Sb-Valenzschwingung als relativ lagekonstant erweisen. Auf dieser Basis wurden die Zuordnungsvorschläge getroffen. In Lage und relativen Intensitäten nahezu konstante Absorptionen der Komplexe **5**–**7** im Bereich 200–300/cm stimmen mit Absorptionen des freien Stibins weitgehend überein; sie werden daher inneren Schwingungen des Stibin-Liganden zugeordnet.

Im IR-Spektrum des Komplexes **5** überlagern sich offenbar Absorptionen durch Schwingungen der terminalen Hg-Cl-Valenzen und der Liganden bei 260/cm. Bei analogen Komplexen von  $HgCl_2$  mit anderen Triorganylpniktiden wurden die terminalen Hg-Cl-Schwingungen im Bereich 280–306/cm beobachtet<sup>5)</sup>.

Die Abhängigkeit der Absorptionen unter 200/cm von der Art des Halogens liegt den Zuordnungsvorschlägen der Tab. 1 zugrunde. Problematisch werden die Zuordnungen dadurch, daß in diesem Spektralbereich Deformations- und Torsions-

<sup>10)</sup> D. H. Whiffen, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1350.

<sup>11)</sup> K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2. Aufl., S. 124, Wiley-Interscience, New York 1970.

schwingungen des koordinierten Liganden sowie Gitterschwingungen auftreten können; erstere sollten jedoch bei Variation von X lagekonstant bleiben, letztere bei extrem niedrigen Wellenzahlen erscheinen.

Aufspaltung der  $\nu$ -Hg–J-Schwingung und eine zusätzliche Bande bei 71/cm (ms, br) im Spektrum des Komplexes **7** können als Argument für das Vorliegen eines Gemisches von *trans*- und *cis*-Form (Punktgruppen  $C_{2h}$  und  $C_{2v}$ ) gewertet werden. Die zusätzliche Absorption könnte von einer Brückenvaleanzschwingung ( $a_1$ ) der *cis*-Form herrühren, die  $\nu_2$  ( $a_g$ ) in  $A_2B_6$  entspricht.

Nach diesen Zuordnungsvorschlägen ergeben sich Verhältnisse der Wellenzahlen für entsprechende Schwingungen in **5**, **6** und **7**  $\nu_{Br}/\nu_{Cl} = 0.71 \pm 0.02$  und  $\nu_J/\nu_{Cl} = 0.61 \pm 0.03$ . Diese Zahlenwerte liegen höher als die in l. c.<sup>3)</sup> angegebenen Quotienten für analoge Komplexe  $[HgX_2 \cdot P(C_6H_5)_3]_2$  mit Triphenylphosphin als Liganden ( $\nu_{Br}/\nu_{Cl} = 0.68 \pm 0.02$  und  $\nu_J/\nu_{Cl} = 0.55 \pm 0.01$ ).

Eine Interpretationsmöglichkeit dieser Beobachtung ergibt sich aus dem Pearson-Konzept der harten und weichen Säuren und Basen<sup>12)</sup>. Das Donatoratom in Phosphinen hat sehr weichen, in Stibinen wesentlich härteren Basencharakter (vgl. l. c.<sup>13)</sup>). Bei Bildung der Komplexe  $[HgX_2 \cdot YR_3]_2$  wird demnach das Akzeptor-Verhalten des ursprünglich sehr weichen Quecksilbers für  $Y = P$  stärker, für  $Y = Sb$  weniger stark nach hart verschoben (vgl. l. c.<sup>13)</sup>). Als Folge wird in Phosphin-Komplexen ein Halogenid mit härterem Donator-Charakter relativ stärker, mit weichem Donator-Charakter dagegen relativ schwächer gebunden als in Stibin-Komplexen. Dies äußert sich unmittelbar z. B. in den Valenzschwingungsfrequenzen der terminal an Quecksilber gebundenen Halogene, wie die Gegenüberstellung in Tab. 2 zeigt.

Tab. 2. Terminale Hg–X-Schwingungen ( $cm^{-1}$ ) in Komplexen  $[HgX_2 \cdot P(C_6H_5)_3]_2$  und  $[HgX_2 \cdot SbCH_3(C_6H_5)_2]_2$

X	Cl	Br	J	
$[HgX_2 \cdot P(C_6H_5)_3]_2$	287	198, 189	156	nach l. c. <sup>3)</sup>
$[HgX_2 \cdot SbCH_3(C_6H_5)_2]_2$	(260)	186	173, 160	

Insgesamt ergeben sich damit die oben angeführten höheren Wellenzahlenquotienten der Schwingungen mit überwiegender Halogenbeteiligung in den Stibin-Komplexen.

Herrn Prof. Dr. W. Sawodny, Universität Ulm, danken wir für die Möglichkeit FIR-Spektren messen zu können.

Dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie* – und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sind wir zu Dank verpflichtet für Unterstützung unserer Arbeiten.

<sup>12)</sup> R. G. Pearson, J. chem. Educat **45**, 581, 643 (1968), und dort zitierte frühere Arbeiten.

<sup>13)</sup> S. Ahrland, Structure and Bonding [Berlin] **1**, 207 (1966).

## Beschreibung der Versuche

Die C- und H-Gehalte der Komplex-Verbindungen wurden nach den bekannten Verfahren der organischen Mikro-Elementar-Analyse bestimmt. Die Quecksilber-Bestimmung erfolgte nach einer von *Kruse*<sup>14)</sup> angegebenen Variante gravimetrisch als HgS. Antimon wurde jodometrisch titriert<sup>15)</sup>, nachdem die Substanzen mit konz. Salpetersäure/Schwefelsäure in Gegenwart von NaCl und NaHSO<sub>4</sub> oxydativ aufgeschlossen worden waren.

IR-Spektren der Verbindungen wurden an Nujol-Dispersionen mit den Gitterspektrometern Perkin-Elmer 621 und Beckman IR 11 gemessen.

### Methyldiphenylstibin (4)

Sofern nicht anders angegeben, wurden die Operationen unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt.

*Dijodtrimethylstiban (1)*: Zum Grignard-Reagens aus 22.5 g (925 mg-Atom) *Mg-Spänen* und 121 g (853 mMol) *Methyljodid* in Äther wurde unter Kühlung eine Ätherlösung von 65 g (280 mMol) *Antimon(III)-chlorid* getropft. Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurden alle bis 70° übergehenden Komponenten des Reaktionsgemischs abdestilliert. Zu dem in der Vorlage sich sammelnden Destillat wurde eine ätherische *Jod-Lösung* getropft, bis die Farbe des Jods bestehen blieb. Dabei fiel farbloses, luftbeständiges **1** aus, das nach Filtration ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen aus Methanol umkristallisiert wurde. Ausb. 61 g (0.14 Mol) = 51%, bez. auf SbCl<sub>3</sub>.

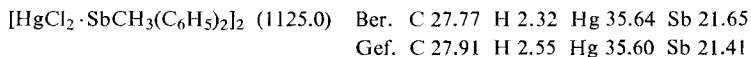
*Dijodmethylstibin (3)*: 61 g (140 mMol) **1** wurden bei 50 Torr und Badtemperaturen von 100°, später bis 140°, thermisch zersetzt. Dabei destillierte gelbes *Joddimethylstibin (2)* über, das nach Abschluß der Zersetzung mit *Jod* in absol. Kohlenstoffdisulfid zur Reaktion gebracht wurde. Nach Abfiltrieren von einem braun-schwarzen Bodensatz erfolgte die Spaltung des entstandenen *Trijoddimethylstibans* bei Raumtemperatur, rascher beim Erwärmen bis zum Sieden. Aus der erkaltenden CS<sub>2</sub>-Lösung kristallisierten 10 g (0.026 Mol = 18% Ausb.) orangegelbes, luftbeständiges **3** (Schmp. 110°).

*Methyldiphenylstibin (4)*: 10 g (26 mMol) **3**, in Tetrahydrofuran gelöst, wurden zum Grignard-Reagens aus 1.24 g (51 mg-Atom) *Mg* und 8.04 g (51 mMol) *Brombenzol* getropft. Nach 1stdg. Erwärmen unter Rückfluß wurde abgekühlt und mit eiskalter wäßr. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt. Aus der abgetrennten und mit MgSO<sub>4</sub> getrockneten organischen Phase wurden die Lösungsmittel abdestilliert. Durch Hochvakuumdestillation des Rückstands (98–105°/5·10<sup>-5</sup> Torr) wurden 6.7 g (0.023 Mol = 89% Ausb.) farbloses **4** (Schmp. ca. 30°) erhalten.

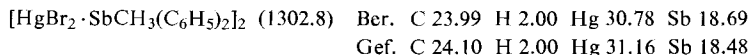
### Darstellung der Komplexe

Die Komplexe **5**–**7** wurden durch Zusammentropfen äquivalenter Mengen der Komponenten in Methanol- oder Aceton-Lösung erhalten. Die Niederschläge wurden abfiltriert, mit eiskaltem Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet.

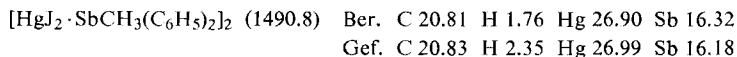
**5**: Farbloses Pulver, Schmp. 81° (Zers.).



**6**: Farbloses Pulver, Schmp. 105° (Zers.).



**7**: Hellgelbes Pulver, Schmp. 91° (Zers.).



<sup>14)</sup> E. Kruse, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Aachen 1964.

<sup>15)</sup> M. Rohmer, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 1565 (1901).