

Zur Reaktion von Quecksilber(II)-halogeniden mit sekundären Phosphanen

Johann Eichbichler und Paul Peringer*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck,
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck, Austria

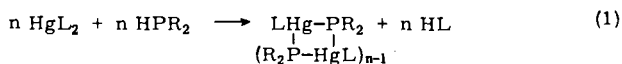
Eingegangen am 30. Mai 1983

Quecksilber(II)-halogenide bilden mit sekundären Phosphanen Koordinationsverbindungen $[\text{HgX}_2(\text{HPR}_2)_n]$ (1–3, X = Cl, Br, I; R = *t*Bu, Cyclohexyl; n = 1,2). Dehydrohalogenierung dieser Komplexe mit Et_3N ergibt die unsymmetrischen Phosphinoquecksilberverbindungen XHgPR_2 (4, 5), die auch aus HgX_2 und LiPR_2 bzw. durch Synproportionierung von $\text{Hg}(\text{PR}_2)_2$ (R = *t*Bu) und HgX_2 zugänglich sind. IHgPCy_2 (5c) koordiniert Iodid unter Bildung anionischer Komplexe mit $(\text{Hg}-\text{P})_4$ -8-Ring-Strukturen 6, 7, in denen erstmals Kopplungskonstanten $^2J(^{199}\text{Hg}, ^{199}\text{Hg})$ gemessen werden (2435–2959 Hz).

On the Reaction of Mercury(II) Halides with Secondary Phosphanes

Mercury(II) halides form coordination compounds $[\text{HgX}_2(\text{HPR}_2)_n]$ (X = Cl, Br, I; R = *t*Bu, cyclohexyl; n = 1,2). Deprotonation of these complexes with Et_3N yields phosphinomercury compounds XHgPR_2 which are also accessible from HgX_2 and LiPR_2 or $\text{Hg}(\text{PR}_2)_2$ (R = *t*Bu) and HgX_2 . IHgPCy_2 coordinates I^- leading to anionic complexes with an eight-membered $(\text{Hg}-\text{P})_4$ ring structure. The first reported $^2J(^{199}\text{Hg}, ^{199}\text{Hg})$ coupling constants amount between 2435 and 2959 Hz in these rings.

Sekundäre Phosphane reagieren mit Quecksilber(II)-Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen gemäß Gl. (1) zu unsymmetrischen Phosphidoquecksilberverbindungen:

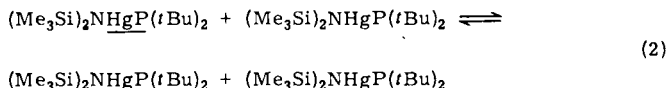


L	R	n	Lit.
(2-FC ₆ H ₄) ₂ N ₃ ^{a)}	<i>t</i> Bu	3	1)
	Cy ^{b)}	3,4	1)
	Ph	4	1)
(Me ₃ Si) ₂ N	<i>t</i> Bu	1	2)
	Cy	4	3)
AcO	Cy	4	3)
CF ₃ SO ₃	Cy	5	3)
1/2 SO ₄	Cy	5	3)

a) Bis(2-fluorphenyl)-1-triazenato-*N*¹,*N*³. – b) Cyclohexyl.

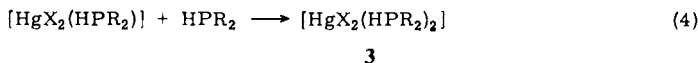
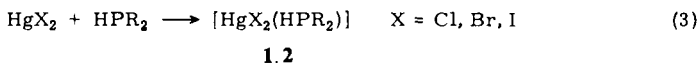
Je nach Akzeptorqualität des Quecksilbers oligomerisieren die Verbindungen LHgPR_2 in Lösung unter Ausbildung von Phosphido-Brücken zu Ringen oder sind

monomer. Die Ringgröße (6,8 oder 10) ist nicht kinetisch, sondern thermodynamisch bedingt und vom Substituenten R des sekundären Phosphans sowie von den σ -Donoreigenschaften des Substituenten L abhängig. Während die Hg – P-Bindungen der Ringe in Lösung gleichwertig und auf der NMR-Zeitskala kinetisch stabil sind, wird für die monomere Verbindung rascher Phosphidoaustausch gemäß Gl. (2) beobachtet.



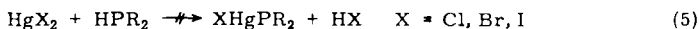
Ergebnisse und Diskussion

Im Gegensatz zu den in Gl. (1) angegebenen Verbindungen HgL_2 reagieren Quecksilberhalogenide mit sekundären Phosphanen in CH_2Cl_2 oder THF gemäß Gl. (3) und (4) zu Koordinationsverbindungen. Die Reaktionen (1) und (5) sind komplexe Lewis Säure-Base-Reaktionen, deren Gleichgewichtslage von der Acidität von HPR_2 bzw. HX sowie von der Affinität von PR_2 bzw. X zu Quecksilber bestimmt wird. Die gegenüber Gl. (1) veränderte Gleichgewichtslage von Gl. (5) spiegelt die höhere Affinität von Quecksilber für Halogenide im Vergleich zu N- und O-Liganden wider.



1	X	R	2, 3	X	R
a	Cl	tBu	a	Cl	Cy
b	Br	tBu	b	Br	Cy
c	I	tBu	c	I	Cy

Cy = Cyclohexyl



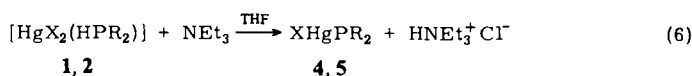
Tab. 1. NMR-Parameter von $[\text{HgX}_2(\text{HPCy}_2)_n]$ (2, 3)^{a)}

	X	n	$\delta(^{31}\text{P})$	$\delta(^{199}\text{Hg})$	$^1J(^{199}\text{Hg}, ^{31}\text{P})$	$^1J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$	T [K]
2a	Cl	1	22.6	1672 d	6978	394	300
2b	Br	1	18.1	1306 d	6078	388	300
2c	I	1	-2.4	427 d	4440	374	300
3a	Cl	2	15.8	2012 t	4646	358	253
3b	Br	2	9.7	1831 t	4219	354	253
3c	I	2	-6.3	1355 t	3616	344	233

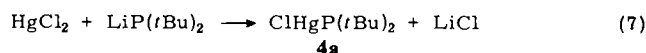
^{a)} 0.25 mmol/ml in CH_2Cl_2 ; Verschiebungen bezogen auf 85proz. H_3PO_4 - bzw. wässrige $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung (2 mmol HgO in 1 ml 60proz. HClO_4); Kopplungskonstanten in Hz.

Die Koordinationsverbindungen $[\text{HgX}_2(\text{HPR}_2)_n]$, $n = 1, 2 (1-3)$, wurden durch ^{31}P - und ^{199}Hg -NMR-Spektroskopie (Tab. 1) und Elementaranalyse charakterisiert. Die NMR-Daten lassen sich analog zu Quecksilberhalogenid-Komplexen mit tertiären Phosphanen interpretieren⁴⁾.

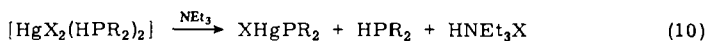
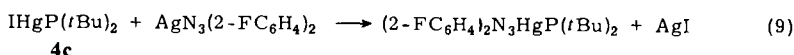
Die Dehydrohalogenierung der Mono-Komplexe gelingt mit Basen (Gl. 6) und führt zu unsymmetrischen Halogenophosphido-Quecksilberverbindungen **4a-c** und **5a-c**. Zu denselben Produkten gelangt man alternativ durch Umsetzung von HgX_2 mit LiPR_2 (Gl. 7) oder durch Synproportionierung von $\text{Hg}(\text{PR}_2)_2$ mit HgX_2 (Gl. 8).



	R	X		R	X
4a	<i>t</i> Bu	Cl		5a	Cy Cl
b	<i>t</i> Bu	Br		b	Cy Br
c	<i>t</i> Bu	I		c	Cy I



Reaktionsweg (8) ist nur für die *tert*-Butyl-Derivate gangbar, da alle anderen Verbindungen $\text{Hg}(\text{PR}_2)_2$ infolge ihrer Instabilität als Edukte ausscheiden⁵⁾. Die Verbindungen **4a-c** und **5a-c** sind kristallin, in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich und daher wahrscheinlich polymer. Bemerkenswert ist die thermische Stabilität der Cyclohexyl-derivate: ClHgPCy_2 (**5a**) schmilzt bei 213 °C, während $\text{Hg}(\text{PCy}_2)_2$ schon bei Raumtemperatur zu Hg und $(\text{PCy}_2)_2$ zerfällt. In den Massenspektren der neuen Verbindungen werden neben dem Molekülpeak in sehr geringer Intensität auch die durch Quecksilberabspaltung gebildeten Produkte XPR_2 und Folgefragmente beobachtet. Das Halogen läßt sich mit Silbersalzen gegen andere Liganden austauschen (z. B. Gl. 9).



Die Deprotonierung von $[\text{HgX}_2(\text{HPR}_2)_2]$ führt selbst mit einem Überschuß von NEt_3 nicht zu $\text{Hg}(\text{PR}_2)_2$ (Gl. 10). Das entstehende sekundäre Phosphan bildet keine Koordinationsverbindungen mit XHgPR_2 .

5c löst sich nur spurenweise in Pyridin. Die Löslichkeit in Pyridin wird aber durch die Anwesenheit von Iodid-Ionen, vermutlich infolge Bildung anionischer Iodophosphidomercurate, markant erhöht: Wenn die Reaktion (6) statt in THF in Pyridin als Lösungsmittel durchgeführt wird, resultiert eine klare Lösung. ^{31}P - und ^{199}Hg -NMR-Spektren zeigen das typische Muster^{1,3)} eines $\text{Hg}^{\text{PHgPHgPHgP}}$ -8-Ringes (Tab. 2). **5c** löst sich auch in Gegenwart verschiedener anderer Iodide (z. B. $[\text{I}^-, \text{K}^+]$, $[\text{I}^-, \text{Na}^+]$ =

4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan), Et_4N , $n\text{-Bu}_4\text{N}$, $\text{Et}_2\text{H}_2\text{N}$, Ph_4P) in Pyridin unter Bildung von $(\text{Hg}-\text{P})_4$ -Ringstrukturen (Tab. 2).

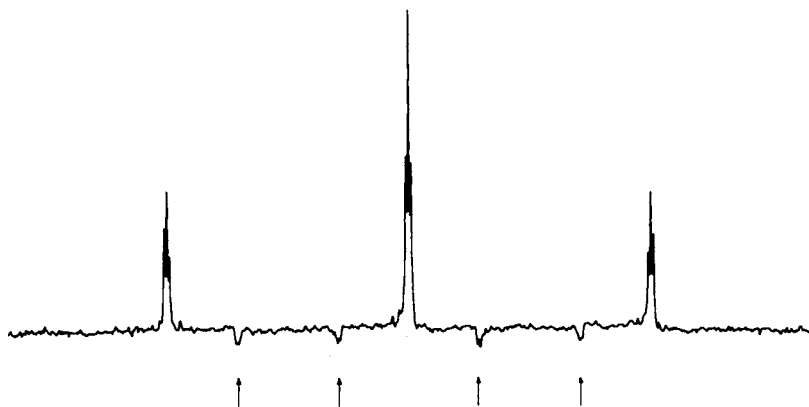


Abb. 1. Experimentelles $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung der Stöchiometrie $\text{IHgPCy}_2(222, \text{KI})_{0,5}$ in Pyridin

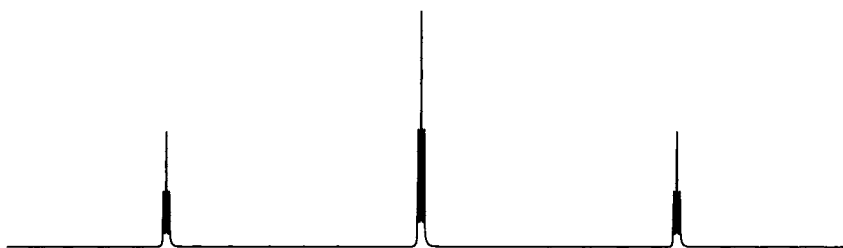


Abb. 2. Berechnetes ^{199}Hg -NMR-Spektrum eines $[^{199}\text{Hg}_1]\text{-(Hg-P)}_4$ -Rings (6) (Parameter laut Tab. 2)

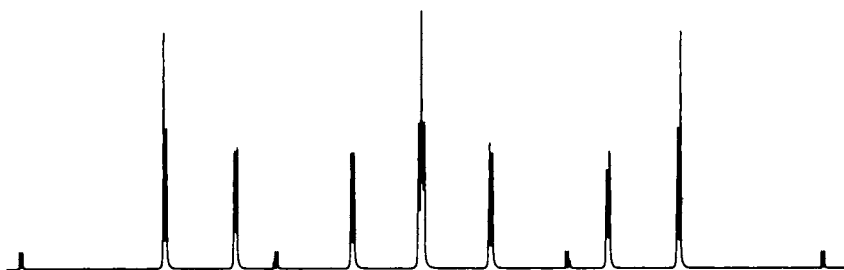


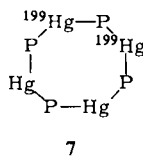
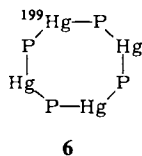
Abb. 3. Berechnetes ^{199}Hg -NMR-Spektrum eines $[1,3\text{-}^{199}\text{Hg}_2]\text{-(Hg-P)}_4$ -Rings (7) (Parameter laut Tab. 2)

Tab. 2. NMR-Parameter von $(\text{Hg}-\text{P})_4$ -Ringstrukturen der Stöchiometrie IHgPCy_2 (Kation I)_n in Lösungen^{a)}

Kation	[222, K]	[222, K]	NBu ₄	NEt ₃ H
n	1	0.5	1	1
$\delta(^{31}\text{P})$	46.1	49.3	49.2	49.4
$\delta(^{199}\text{Hg})$	1869	1880	1878	1878
$^1J(^{199}\text{Hg}, ^{31}\text{P})$	3120	3085	3095	3055
$^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$	82	82	82	83
$^3J(^{199}\text{Hg}, ^{31}\text{P})$	35	35	36	35
$^4J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0
$^2J(^{199}\text{Hg}, ^{199}\text{Hg})$	2959	2590	2595	2435

a) 0.125 mmol/ml Pyridin (übersättigt).

Die ^{199}Hg -NMR-Spektren ergaben die ersten Kopplungskonstanten $^2J(^{199}\text{Hg}, ^{199}\text{Hg})$ unter den wenigen bisher bekannten⁶⁾ Homo-Metall-Metall-Kopplungen über zwei Bindungen: Abb. 1 zeigt das experimentelle ^{199}Hg -NMR-Spektrum einer Lösung der Stöchiometrie $\text{Cy}_2\text{PHgI}(222, \text{KI})_{0.5}$ in Pyridin; Abb. 2 gibt das für das $(\text{Hg}-\text{P})_4$ -Ringisotopomere mit einem ^{199}Hg -Atom (**6**) berechnete Spektrum wieder (Isotopomerenhäufigkeit 38.7%). Die schwachen, im experimentellen Spektrum mit Pfeilen gekennzeichneten Banden (aus gerätetechnischen Gründen in anderer Phasenlage) wie auch die Intensitätsabweichungen der äußeren Tripletbanden im experimentellen Spektrum gegenüber dem berechneten sind auf $(\text{Hg}-\text{P})_4$ -Ringisotopomere mit zwei ^{199}Hg -Atomen zurückzuführen. Abb. 3 zeigt das berechnete NMR-Spektrum für das $(\text{Hg}-\text{P})_4$ -Ringisotopomere mit zwei ^{199}Hg -Atomen in 1,3-Position (**7**, Isotopomerenhäufigkeit 7.9%). In dieses Spektrum geht die Kopplungskonstante $^2J(^{199}\text{Hg}, ^{199}\text{Hg})$ als Parameter ein (2570 Hz, entsprechend einer absoluten Kopplungskonstante $K = 678.4 \times 10^2 \text{ cm}^{-3}$).



Die Ringstrukturen scheinen nur in Lösung stabil zu sein. Bei Isolierungsversuchen wurde jeweils IHgPCy_2 bzw. das eingesetzte Iodid erhalten.

Wir danken dem *Fonds zur Förderung der Wissenschaft*, Wien, für die Bereitstellung des NMR-Spektrometers.

Experimenteller Teil

Geräte: NMR: Bruker WP-80, Spektrensimulation: Programm PANIC auf Bruker Aspect 2000 Computer. – Massenspektren: Varian MAT CH 7 (70 eV). – CHN-Analysen: Heraeus EA 415.

Sämtliche Umsetzungen wurden unter N_2 in getrockneten und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Namen und Analysen der dargestellten Verbindungen s. Tab. 3.

Tab. 3. Charakterisierung der neuen Komplexe

Komplex	Name	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
			C	H	
1a	Dichloro(di- <i>tert</i> -butylphosphan)quecksilber	C ₈ H ₁₉ Cl ₂ HgP (417.7)	Ber.	23.0	4.6
			Gef.	22.9	4.2
1b	Dibromo(di- <i>tert</i> -butylphosphan)quecksilber	C ₈ H ₁₉ Br ₂ HgP (506.6)	Ber.	19.0	3.8
			Gef.	19.3	3.5
1c	(Di- <i>tert</i> -butylphosphan)-diiodoquecksilber	C ₈ H ₁₉ HgI ₂ P (600.6)	Ber.	16.0	3.2
			Gef.	16.0	3.0
2a	Dichloro(dicyclohexylphosphan)quecksilber	C ₁₂ H ₂₃ Cl ₂ HgP (469.8)	Ber.	30.7	4.9
			Gef.	30.5	4.8
2b	Dibromo(dicyclohexylphosphan)quecksilber	C ₁₂ H ₂₃ Br ₂ HgP (558.7)	Ber.	25.8	4.1
			Gef.	26.0	4.2
2c	(Dicyclohexylphosphan)-diiodoquecksilber	C ₁₂ H ₂₃ HgI ₂ P (652.7)	Ber.	22.1	3.6
			Gef.	22.0	3.6
3a	Dichlorobis(dicyclohexylphosphan)quecksilber	C ₂₄ H ₄₆ Cl ₂ HgP ₂ (668.1)	Ber.	43.1	6.9
			Gef.	43.4	7.0
3b	Dibromobis(dicyclohexylphosphan)quecksilber	C ₂₄ H ₄₆ Br ₂ HgP ₂ (757.0)	Ber.	38.1	6.1
			Gef.	38.3	6.3
3c	Bis(dicyclohexylphosphan)diiodoquecksilber	C ₂₄ H ₄₆ HgI ₂ P ₂ (851.0)	Ber.	33.9	5.4
			Gef.	34.1	5.5
4a	Chloro(di- <i>tert</i> -butylphosphino)quecksilber	C ₈ H ₁₈ ClHgP (381.2)	Ber.	25.2	4.8
			Gef.	25.3	4.8
4b	Bromo(di- <i>tert</i> -butylphosphino)quecksilber	C ₈ H ₁₈ BrHgP (425.7)	Ber.	22.6	4.3
			Gef.	22.5	4.2
4c	(Di- <i>tert</i> -butylphosphino)-iodoquecksilber	C ₈ H ₁₈ HgIP (472.7)	Ber.	20.3	3.8
			Gef.	20.3	3.9
5a	Chloro(dicyclohexylphosphino)quecksilber	C ₁₂ H ₂₂ ClHgP (433.3)	Ber.	33.3	5.1
			Gef.	33.6	5.0
5b	Bromo(dicyclohexylphosphino)quecksilber	C ₁₂ H ₂₂ BrHgP (477.8)	Ber.	30.2	4.6
			Gef.	30.2	4.6
5c	(Dicyclohexylphosphino)-iodoquecksilber	C ₁₂ H ₂₂ HgIP (524.8)	Ber.	27.5	4.2
			Gef.	27.5	4.2

1a: Die Lösung von 272 mg (1.00 mmol) HgCl₂ in 2 ml THF wird mit 146 mg (1.00 mmol) HP(*t*Bu)₂ versetzt. Der ausgefallene weiße kristalline Niederschlag wird abgetrennt und aus Toluol umkristallisiert; Ausb. 376 mg (90%), Schmp. 280 °C (Zers.). – NMR (gesättigte Lösungen in CH₂Cl₂): δ(¹H, *t*Bu) = 1.59, δ(¹H, PH) = 5.46, ¹J(³¹P, ¹H) = 381 Hz. – δ(³¹P) = 58.2, ¹J(¹⁹⁹Hg, ³¹P) = 6694 Hz.

1b: Wie **1a**, Ausb. 456 mg (90%), Schmp. 120 °C (Zers.).

1c: Wie **1a**, Ausb. 540 mg (90%), Schmp. 166 °C, (Zers.).

2a: 272 mg (1.00 mmol) HgCl₂ und 198 mg (1.00 mmol) HPCy₂ werden in 2 ml CH₂Cl₂ gelöst. Der Komplex wird beim langsamen Einengen der Lösung kristallin erhalten. Die Verbindung ist in THF leichtlöslich. Ausb. 469 mg (100%), Schmp. 235 °C (unter Subl.).

2b: Wie **2a**, Ausb. 558 mg (100%), Schmp. 126 °C.

2c: Wie **2a**, Ausb. 650 mg (100%), Schmp. 104 °C. Der Komplex zersetzt sich bei Raumtemp. zu einem gelbbraunen Festkörper.

3a: Wie **2a**, Ausb. 668 mg (100%), farbloses Öl, leichtlöslich in CH₂Cl₂ und THF.

3b: Wie **3a**, Ausb. 756 mg (100%), farbloses Öl.

3c: Wie **3a**, Ausb. 850 mg (100%), farbloses Öl. Beim Versuch, **3a** – c durch Zugabe von Methanol zu kristallisieren, entstanden **2a** – c.

4a durch Dehydrohalogenierung von 1a: Eine Suspension von 418 mg (1.00 mmol) **1a** in 3 ml Aceton wird mit 202 mg (2.00 mmol) Et_3N versetzt. Nach 3 h unter Rühren werden 380 mg (100%) **4a** als weißer mikrokristalliner Niederschlag erhalten. Schmp. 280 °C (Subl.).

4b: Wie **4a**, Ausb. 425 mg (100%), Schmp. 180 °C (Zers.).

4c: Wie **4a**, Ausb. 472 mg (100%), Schmp. 155 °C (Zers.). – MS: $m/e = 472$ (0.3%, M^+), 272 (5, $\text{M} - \text{Hg}^+$), 57 (100, $t\text{Bu}$), bezogen auf ^{200}Hg .

4a durch Synproportionierung: Die Lösung von 272 mg (1.00 mmol) HgCl_2 in 5 ml THF wird unter Rühren mit 491 mg (1.00 mmol) $\text{Hg}[\text{P}(t\text{Bu})_2]_2$ versetzt. Das Produkt fällt in quantitativer Ausb. aus.

4a aus HgCl_2 und $\text{LiP}(t\text{Bu})_2$: Zu einer Lösung von 1 mmol $\text{LiP}(t\text{Bu})_2$ in 5 ml THF⁷⁾ wird unter Rühren eine Lösung von 272 mg (1.00 mmol) HgCl_2 in 2 ml THF getropft. Unter Entfärbung der gelbgrünen Lösung fällt das Produkt als weißer Niederschlag aus. Ausb. 342 mg (90%).

Reaktion von 4c mit $\text{AgN}_3(2\text{-FC}_6\text{H}_4)_2$, Gl. (9): Die Lösung von 236 mg (0.50 mmol) **4c** und 170 mg (0.50 mmol) $\text{AgN}_3(2\text{-FC}_6\text{H}_4)_2$ in 3 ml CH_2Cl_2 wird 1 d gerührt. Das entstandene AgI wird abgetrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden 268 mg (93%) $t\text{Bu}_2\text{PHgN}_3(2\text{-FC}_6\text{H}_4)_2$ erhalten. Schmp. 183 – 187 °C (Lit. ¹⁾ 182 – 187 °C).

5a: Eine Lösung von 235 mg (0.50 mmol) **2a** in 2.5 ml THF wird mit 56 mg (0.55 mmol) Et_3N versetzt. Nach exothermer Reaktion kristallisiert **5a** aus. Nach 3 h wird der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ausb. 172 mg (80%), Schmp. 213 °C.

Statt **2a** kann auch **3a** verwendet werden: Eine Lösung von 334 mg (0.50 mmol) **3a** in 2.5 ml THF wird mit 152 mg (1.50 mmol) Et_3N versetzt. Ausb. 189 mg (85%).

5b: Wie **5a**, Ausb. 203 mg (85%), Schmp. 181 °C.

5c: Wie **5a**, Ausb. 236 mg (90%), Schmp. 174 °C.

¹⁾ J. Eichbichler und P. Peringer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 193.

²⁾ J. Eichbichler und P. Peringer, Transition Met. Chem. **6**, 313 (1981).

³⁾ P. Peringer und J. Eichbichler, J. Organomet. Chem. **241**, 281 (1983).

⁴⁾ H. Schmidbaur und K. H. Rätthlein, Chem. Ber. **106**, 2491 (1973); N. A. Bell, T. D. Dee, P. L. Goggin, M. Goldstein, R. J. Goodfellow, T. Jones, K. Kessler, D. M. McEwan und I. W. Nowell, J. Chem. Res. (M) **1981**, 201; R. Colton und D. Dakternieks, Aust. J. Chem. **33**, 955 (1980).

⁵⁾ M. Baudler und A. Zarkadas, Chem. Ber. **105**, 3844 (1972).

⁶⁾ M. Moriyama, T. Aoki, S. Shinoda und Y. Saito, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 500.

⁷⁾ H. Schumann und H. Jarosch, Z. Anorg. Allg. Chem. **426**, 127 (1976).