

Extrem kurze Quecksilber-Quecksilber-Kontakte in *peri*-dimercurierten Naphthalinverbindungen

Hubert Schmidbaur*, Hans-Jürgen Öller, Dallas L. Wilkinson, Brigitte Huber und Gerhard Müller

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 24. Juni 1988

Keywords: Mercury—mercury contacts / Naphthalenediylmercury compounds / Organomercury compounds

1-Naphthylquecksilberchlorid (**1**) und 1,8-Naphthalindiylbis(quecksilberchlorid) (**2**) werden aus den zugehörigen Naphthyllithium-Verbindungen und HgCl_2 mit ca. 80% Ausbeute erhalten. Alternativ kann **2** auch aus 1,8-Naphthalenediylidiborsäureanhydrid und HgCl_2 gewonnen werden (Ausbeute 85%). Von **2**·DMSO wurde die Kristallstruktur bestimmt. Es liegen diskrete Addukte vor, in denen die beiden Hg-Atome durch das O-Atom des DMSO überbrückt werden. Die HgCl-Einheiten sind durch Verzerrungen im Naphthalingerüst, durch Winkelung der Achsen C—Hg—Cl und durch deren Auslenkung aus der Naphthalinebene voneinander weggebogen, so daß ein Hg··Hg-Kontakt von 3.102(1) Å resultiert. — **2** symmetrisiert sich bei der Einwirkung von NaI in wäßrigem Ethanol unter Bildung von Bis(μ -1,8-naphthalindiyl)diquecksilber (**3**). Bei der Strukturanalyse dieser im Kristall zentrosymmetrischen Verbindung wurde der bisher kürzeste „nichtbindende“ Hg··Hg-Kontakt von 2.797(1) Å gefunden. Auch in **3** sind die C—Hg—C-Achsen abgewinkelt [C—Hg—C = 173.3(5)°], und das Naphthalingerüst ist verzerrt.

Während die aus leichten Elementen des Periodensystems aufgebauten Moleküle bei Kontakten in kondensierter Phase in aller Regel die nichtbindenden van-der-Waals-Abstände nicht signifikant unterschreiten, werden mit Elementen aus der letzten Periode, insbesondere aus der Sequenz Ir bis Pb, häufig ganz erhebliche Verletzungen der van-der-Waals-Barriere beobachtet. Bei Gold und Platin in niedrigen Oxidationsstufen kehren sich die Verhältnisse sogar insofern um, als es ohne erkennbaren äußeren Zwang zur Aggregation über Kontakte zwischen Metall-Zentren mit abgeschlossenen Elektronenschalen kommt, deren Abstände fast an die kovalent aneinander gebundener Atome heranreichen. Hierüber liegt inzwischen umfangreiches Material vor^{1–4}. Spektakuläre Beispiele aus jüngster Zeit sind auch die heterometallischen Kontakte in der scheinbar einfachen Verbindung $\text{Ti}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{5)}$ oder im Komplexkation $[\text{TIr}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{AsPhCH}_2\text{PPh}_2)_2]^+ 6)$. Viele dieser Verbindungen zeigen überraschende optische und elektrische Effekte, wofür am Beispiel der einschlägig interessierenden Kolumnar-Verbindungen (Pt··Pt) auch bereits überzeugende theoretische Modelle existieren⁷. Entscheidend sind vielfach die durch relativistische Effekte stark verringerten Energieabstände zwischen 5d-, 6s- und 6p-Zuständen^{8,9}.

Quecksilber zeigt in seinen Verbindungen bisher nur wenige Ansätze für vergleichbare Phänomene, was angesichts seiner Mittelstellung zwischen Gold und Thallium verwun-

Extremely Short Mercury-Mercury Contacts in *peri*-Dimercurated Naphthalene Compounds

1-Naphthylmercury chloride (**1**) and 1,8-naphthalenediylbis(mercury chloride) (**2**) were prepared from the corresponding naphthyllithium precursors and HgCl_2 in ca. 80% yield. In an alternative route, **2** can be obtained from 1,8-naphthalenediylidiboric acid anhydride and HgCl_2 in 85% yield. The structure of **2**·DMSO has been determined by X-ray diffraction methods. The lattice contains discrete adducts in which the two mercury atoms are bridged by the DMSO oxygen atom. The HgCl moieties are bent away from each other through distortions of the naphthalene framework and of the C—Hg—Cl axes, which results in a Hg··Hg distance of 3.102(1) Å. — Symmetrization of **2**, induced by treatment with NaI in aqueous ethanol, affords bis(μ -1,8-naphthalenediyl)dimercury (**3**). In the X-ray structure determination of this compound the shortest “non-bonding” Hg··Hg contact reported in the literature has been detected: Hg1··Hg2 = 2.797(1) Å. The molecule also shows distortions in the naphthalene framework and in the C—Hg—C axes [C—Hg—C = 173.3(5)°].

dern muß. Die bisher gesammelten Fakten sind mit Hg··Hg-Abständen von 3.27 Å nicht sehr überzeugend¹⁰.

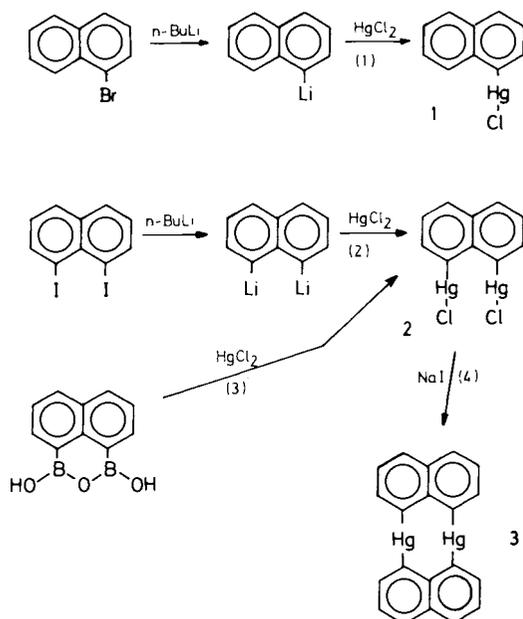
Wir haben deshalb nach Modellen gesucht, in denen durch Selbstaggregation zustandegekommene oder durch Liganden erzwungene enge Hg··Hg-Kontakte vorliegen. Diese Wechselwirkungen könnten die Metallbindung im metallischen Quecksilber, die Hg—Hg-Kovalenz in Hg(I)-Verbindungen und die van-der-Waals-Anziehung um eine weitere Bindungsvariante ergänzen. Als Ligand wurde das 1,8-Naphthalindiyl-System gewählt, in dem die *peri*-Positionen nur 2.44 Å voneinander entfernt sind¹¹. Die Verhältnisse gleichen damit denen im 8-Chinolylderüst¹², in 1,8-Naphthyridin¹³ oder in 2-Pyridiylphosphanen¹⁴, wo die bisher engsten Au··Au-Kontakte verifiziert werden konnten. Bezüglich der reichhaltigen Literatur kann auf kürzlich erschienene Zusammenfassungen verwiesen werden^{15,16}.

Synthese und Eigenschaften der Naphthylquecksilberverbindungen

Als Vergleichssubstanz für die anschließend zu synthetisierenden dimercurierten Verbindungen wurde zunächst 1-Naphthylquecksilber(*II*)-chlorid (**1**) hergestellt. Dafür wurde in Abweichung von den bisher praktizierten Verfahren¹⁷ 1-Bromnaphthalin mit *n*-Butyllithium in 1-Naphthyllithium übergeführt und dieses mit HgCl_2 zu **1** umgesetzt.

Die Ausbeute beträgt 80%. Die mit Schmp. 191 °C anfallende Substanz wurde spektroskopisch charakterisiert (vgl. Exp. Teil). In den Massenspektren fällt auf, daß u. a. auch das Molekül-Ion von Bis(1-naphthyl)quecksilber auftritt, was die hohe Bereitschaft zur Symmetrisierung andeutet.

1,8-Naphthalindiylbis[quecksilber(II)-chlorid] (2) wurde nach dem bei 1 erprobten Verfahren aus 1,8-Diiodonaphthalin hergestellt [Ausbeute fast 80% (Gl. 2)]. Eine Synthesalternative bietet sich in der Mercurierung des 1,8-Naphthalindiylidiborsäureanhydrids mit HgCl_2 an, wofür in der Literatur Modellreaktionen vorlagen^{17,18)}. Das in Gl. (3) formulierte Verfahren liefert über 85% Ausbeute.



Verbindung 2 fällt beim völligen Entfernen der Lösungsmittel als farbloses Pulver an, das sich erst bei 345 °C zersetzt und sich nur in stark polaren Solventien etwas löst (Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid). Die Identifizierung gelingt leicht über analytische und spektroskopische Daten (Exp. Teil).

Im Massenspektrum zeigt sich wie bei 1 das Molekül-Ion des Symmetrisierungsprodukts Bis(μ-1,8-naphthalindiyl)diquicksilber(II) (3). Gefundene und berechnete Isotopenverteilung des M^+ -Peaks von 2 stimmen gut überein (Abb. 1a). Die ¹⁹⁹Hg-Resonanz liegt mit $\delta = -958.9$ (rel. zu Me_2Hg) nahe an dem für 1 gefundenen Wert (-1096 ppm). Beim

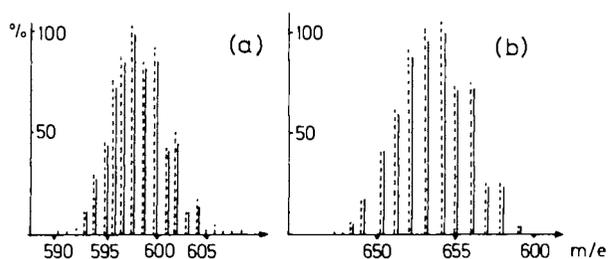


Abb. 1. Gefundene und berechnete Isotopenverteilung der Molekül-Ionen M^+ in den Massenspektren von (a) 2 und (b) 3

H. Schmidbaur, H.-J. Öller, D. L. Wilkinson, B. Huber, G. Müller

vorsichtigen Kristallisieren aus Dimethylsulfoxid bilden sich klare dünne Nadeln, die ein Äquivalent Kristall-DMSO enthalten. Von diesem Solvat wurde die Kristallstruktur bestimmt (s. u.).

Bis(μ-1,8-naphthalindiyl)diquicksilber(II) (3): Die schon unter den Bedingungen der Massenspektrometrie beobachtete Symmetrisierung von 2 kann durch Behandeln von 2 mit NaI in siedendem wäßrigem Ethanol auch in präparativem Maßstab verwirklicht werden¹⁹⁾. Die Reaktion liefert als Nebenprodukte Natriumtetraiodomercurat(II) und Natriumchlorid (Gl. 4). Die Ausbeute an 3 beträgt 75%. Das feinkristalline beige Pulver zersetzt sich erst bei 440 °C und löst sich nur wenig in DMSO und Acetonitril.

Die Löslichkeit reicht zur Aufnahme von NMR-Spektren der Kerne mit geringer Empfindlichkeit (¹⁹⁹Hg) nicht aus. Auch die ¹³C-NMR-Spektren sind von schlechter Qualität. Das Massenspektrum von 3 zeigt das Molekül-Ion M^+ , dessen Isotopenverteilung auch schon im Massenspektrum von 2 vertreten war (Abb. 1b). Basispeak ist das Ion des Perylens, also des quecksilberfreien Aromaten.

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zur Strukturlösung von 2 · DMSO und 3

	2 · DMSO	3
Kristallgröße [mm]	0.05 × 0.08 × 0.55	0.05 × 0.06 × 0.45
Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{Hg}_2\text{OS}$	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Hg}_2$
M_r	676.38	653.50
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Zellparameter a [Å]	7.180(1)	10.116(1)
b [Å]	9.354(1)	5.541(1)
c [Å]	22.513(4)	13.112(1)
β [°]	92.88(1)	94.12(1)
V [Å ³]	1510.1	733.1
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	2.975	2.960
Z	4	2
F(000) [e]	1208	584
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [cm ⁻¹]	207.8	209.0
T [°C]	-35	22
$\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$ [Å]	0.71069, Graphitmonochromator	
Diffraktometer	Syntex P2	Enraf Nonius CAD4
Scan	ω	0-20
Scanbreite [° in ω]	0.8	0.9 + 0.35 tan θ
Scan-geschw. [° min ⁻¹]	0.7 - 29.3	1 - 10
hkl	+9, +11, ±28	+10, ±7, ±16
$(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$ [Å ⁻¹]	0.639	0.641
Reflexe gemessen	3843	3433
Reflexe unabhängig	3272	1494
R_{int}	0.03	0.01
Reflexe beobachtet	2919 [$I \geq 10(I)$]	1494 [$I \geq \sigma(I)$]
Relat. Transmission	0.52 - 1.00	0.48 - 1.00
Verfeinerte Parameter	163	100
R^a	0.036	0.029
R_w^b	0.032	0.019
(shift/error) _{max}	0.014	0.029
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min) [e Å ⁻³]	+1.39/-1.68	+1.14/-1.60

a) $R = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o|$. - b) $R_w = [\sum_w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum_w F_o^2]^{1/2}$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$.

Vorsichtige Kristallisation von **3** liefert klare, stäbchenförmige, farblose Einkristalle, die im Gegensatz zu **2** (s. o.) keine Solvatmoleküle enthalten. An diesem Material wurde die Kristallstruktur bestimmt.

Kristall- und Molekülstrukturen der Verbindungen 2·DMSO und 3

Angaben zur Strukturbestimmung und die kristallographischen Parameter sind in den Tabellen 1–3 und im Exp. Teil zusammengefaßt. Ergänzendes Material wurde hinterlegt²⁰⁾.

Tab. 2. Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°] in den Strukturen von 2·DMSO und 3 (Atomnumerierungen in Abb. 2 und 4)

	2·DMSO	3		2·DMSO	3
C1-C2	1.377(11)	1.367(8)	Hg1-C11	2.334(2)	
C2-C3	1.434(12)	1.430(7)	Hg2-C12	2.340(2)	
C3-C4	1.342(14)	1.371(8)	Hg1-O1	2.793(6)	
C4-C10	1.418(12)	1.405(8)	Hg2-O1	2.804(6)	
C10-C5	1.405(13)	1.417(8)	S1-O1	1.513(6)	
C5-C6	1.386(12)	1.346(9)	S1-C11	1.811(9)	
C6-C7	1.386(12)	1.463(8)	S1-C12	1.808(11)	
C7-C8	1.391(13)	1.358(7)	C9-C10	1.461(10)	1.445(7)
C8-C9	1.415(11)	1.433(8)	C9-C1	1.437(11)	1.451(7)
Hg1-C1	2.056(7)		Hg-C1'		2.092(5)
Hg2-C8	2.071(8)		Hg-C8		2.099(5)
Hg1···Hg2	3.102(1)		Hg'···Hg'		2.797(1)
C1-C2-C3	120.4(8)	122.0(5)	C5-C6-C7	121.1(8)	120.0(5)
C2-C3-C4	121.5(8)	119.3(6)	C6-C7-C8	120.8(8)	120.4(6)
C3-C4-C10	120.0(8)	120.9(5)	C7-C8-C9	120.9(7)	120.5(5)
C4-C10-C9	120.5(8)	120.7(5)	C8-C9-C10	116.9(7)	118.5(5)
C4-C10-C5	119.1(8)	119.9(5)	C8-C9-C1	126.2(7)	124.3(5)
C10-C5-C6	119.6(8)	121.2(5)	C9-C1-C2	120.6(7)	119.8(5)
C5-C10-C9	120.4(8)	119.4(5)	C1-C9-C10	116.9(7)	117.2(5)
C1-Hg1-C8'		173.3(5)	Hg1-C1-C9		120.6(5)
Hg-C8-C9		121.8(4)	Hg1-C1-C2		119.6(5)
Hg-C8-C7		117.8(5)			
Hg1-C1-C9	124.3(5)		Hg2-C8-C9	124.6(6)	
Hg1-C1-C2	115.1(6)		Hg2-C8-C7	114.4(6)	
C1-Hg1-C11	172.2(2)		C8-Hg2-C12	176.4(2)	
C1-Hg1-O1	93.9(3)		C8-Hg2-O1	98.6(2)	
C11-Hg1-O1	93.1(1)		C12-Hg2-O1	85.0(1)	
Hg1-O1-S1	127.0(4)		Hg2-O1-S1	122.6(3)	
Hg1-O1-Hg2	67.3(1)		C11-S1-C12	97.3(5)	
C11-S1-O1	103.7(4)		C12-S1-O1	105.6(4)	

2·DMSO kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Eine der diskreten Einheiten ist in Abb. 2 dargestellt, ihre Packung wird in Abb. 3 wiedergegeben. Man erkennt, daß die beiden HgCl-Funktionen in erster Näherung in der Ebene der Naphthalin-C-Atome liegen. Bei genauer Berechnung der Ebenen (Tab. 3) zeigt sich allerdings, daß die beiden Hg-Atome leicht nach oben bzw. unten aus der Ideallage herausgebogen sind: -0.201 und $+0.185$ Å für Hg1 bzw. Hg2. Auch die C-Hg-Cl-Winkel weichen deutlich von der 180° -Norm ab und betragen $172.2(2)$ und $176.4(2)^\circ$ für Hg1 bzw. Hg2. Weitere Verzerrungen der Standardgeometrie des Naphthalins und seiner *peri*-Substituenten kommen in den

Tab. 3. Abweichungen der Atome [Å] von den besten Ebenen durch die Naphthalinringe (C1 bis C10) in 2·DMSO und 3

	2·DMSO	3		2·DMSO	3
C1	-0.033	-0.010	Hg1 (Hg)	-0.201	-0.123
C2	-0.032	0.005	Hg2 (Hg')	0.185	-0.106
C3	-0.005	0.018	C11	-0.575	
C4	0.029	-0.004	C12	0.219	
C5	0.010	-0.006			
C6	-0.053	-0.002			
C7	-0.024	0.025			
C8	0.062	-0.009			
C9	0.029	-0.008			
C10	0.016	-0.011			

Winkeln $Hg1-C1-C9 = 124.3(5)$ und $Hg2-C8-C9 = 124.6(6)^\circ$ zum Ausdruck. Selbst $C1-C9-C8$ ist mit $126.2(7)^\circ$ noch stark von 120° verschieden, was eine entsprechende Verkleinerung von $C1-C9-C10$ und $C8-C9-C10$ auf jeweils $116.9(7)$ bedingt.

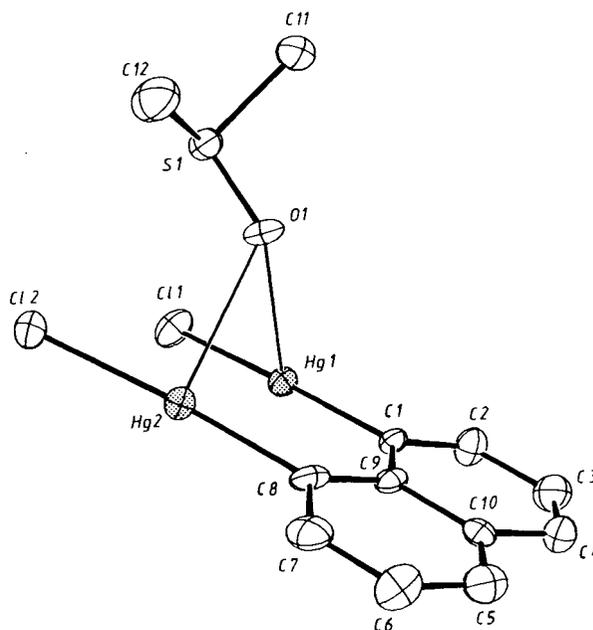


Abb. 2. Strukturbild der Einheit 2·DMSO im Kristallgitter (ORTEP, 50%)

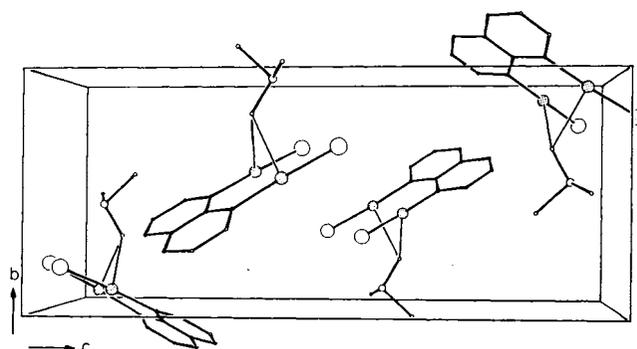


Abb. 3. Packung der vier Einheiten 2·DMSO in der Elementarzelle (willkürliche Radien)

Die genannten Strukturmerkmale bewirken gemeinsam eine Vergrößerung der Entfernung zwischen den beiden Metallatomen, die sich gegenseitig geradezu sichtlich auszuweichen scheinen. Es wäre jedoch verfehlt, diesen Befund allein auf eine $\text{Hg} \cdots \text{Hg}$ -Abstoßung zurückzuführen, da auf diese Weise die Rolle des Solvatmoleküls DMSO außer Betracht bleibt. Letzteres ist über sein Sauerstoffatom an beide Hg-Atome etwa gleich stark koordiniert [$\text{Hg}1-\text{O}1 = 2.793(6)$, $\text{Hg}2-\text{O}1 = 2.804(6)$ Å] und kann somit durchaus zum Auseinanderspreizen der C–Hg–Cl-Einheiten führen. Insgesamt resultiert ein $\text{Hg} \cdots \text{Hg}$ -Abstand von $3.102(1)$ Å, der nicht als ungewöhnlich eingestuft werden kann¹⁰⁾. Dazu tragen vermutlich auch Kontakte der Hg-Atome mit Cl-Atomen von Nachbarmolekülen bei. Der kürzeste intermolekulare $\text{Hg} \cdots \text{Cl}$ -Abstand beträgt 3.26 Å ($\text{Hg}1 \cdots \text{Cl}2$). Obwohl die Kristalle von $2 \cdot \text{DMSO}$ also prinzipiell die gesuchte Information über $\text{Hg} \cdots \text{Hg}$ -Kontakte am *peri*-mercurierten Naphthalin hätten liefern können, wird die Aussagekraft durch die spezifische Wechselwirkung mit dem Solvatmolekül so verringert, daß sich eine detaillierte Auswertung verbietet.

3 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Moleküle besitzen ein kristallographisches Inversionszentrum, sind aber nicht völlig planar gebaut, da die Quecksilberatome 0.123 bzw. 0.106 Å außerhalb der Naphthalinebenen zu liegen kommen. Dadurch entsteht eine leicht stufenartige Struktur (Abb. 4–6).

Wichtigstes und in der Tat höchst ungewöhnliches Merkmal der Struktur von **3** ist der kurze $\text{Hg} \cdots \text{Hg}$ -Abstand von nur $2.797(1)$ Å. Dieser ist damit nicht nur kürzer als die bei allen bisher durchgeführten Strukturanalysen aufgefundenen nicht-bindenden Kontakte, sondern liegt auch noch unter dem $\text{Hg}-\text{Hg}$ -Abstand von 3.000 Å im metallischen Quecksilber und nur wenig über dem bindenden $\text{Hg}-\text{Hg}$ -Abstand von ca. 2.55 Å in den $(\text{Hg}_2)^{2+}$ -Verbindungen.

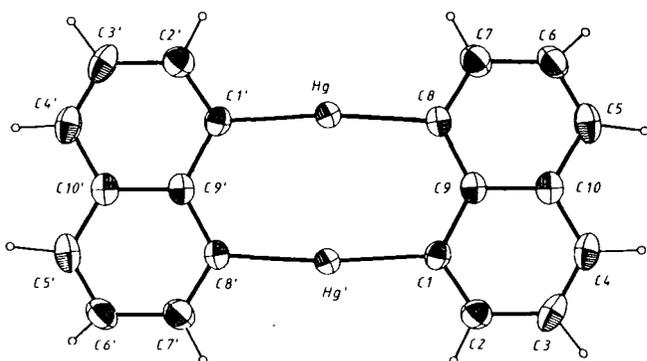


Abb. 4. Molekulare Einheit **3** (ORTEP, 50%) senkrecht zur Ausgleichsebene

Für den van-der-Waals-Radius des Quecksilbers sind je nach dem verwendeten Näherungsansatz Werte von 1.50 bis 1.73 Å vorgeschlagen worden^{21–24)}. In **3** ergibt sich dieser Radius zu nur noch 1.39 Å, was schon in den Bereich bindender Metallradien fällt, so daß erhebliche Wechselwirkungen zwischen den Metall-Zentren zu veranschlagen sind.

H. Schmidbaur, H.-J. Öller, D. L. Wilkinson, B. Huber, G. Müller

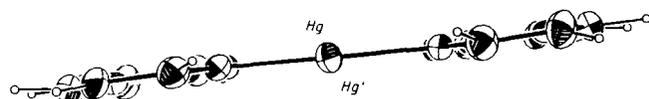
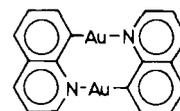


Abb. 5. Molekulare Einheit **3** (ORTEP, 50%) parallel zur Ausgleichsebene

Geometrische Details von **3** zeigen (Tab. 4), daß zwar auch hier durch Deformation des Naphthalingerüsts und Abwinkeln der C–Hg–C-Achsen nach außen die offensichtlich vorhandenen $\text{Hg} \cdots \text{Hg}$ -Abstoßungen reduziert werden müssen, doch weicht das System trotzdem nicht zu größeren Oligomeren aus, wie das bei anderen Arylquecksilberverbindungen der Fall ist^{25,26)}. Für den Abstandsbe- reich von 3.00 bis 2.80 Å sind demnach die Abstoßungskräfte nicht unüberwindlich, so daß entsprechende Strukturen zwar nicht bevorzugt, aber tolerierbar sind.

Dem vermutlich dimeren 8-Auriochinolin, das zu **3** isoelektronisch ist, wurde ohne weitere experimentelle Belege eine analoge Struktur zugeschrieben¹²⁾. Diese Annahme ist nach der Strukturbestimmung des isosteren **3** noch wahrscheinlicher geworden, zumal bei Gold(I) kurze $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Kontakte noch weiter verbreitet sind und sogar spontan aufgebaut werden^{3,4)}.



Die Packung der Einheiten von **3** im Kristall entspricht derjenigen, die bei vielen aromatischen Kohlenwasserstoffen angetroffen wird²⁷⁾. Die Moleküle sind versetzt übereinander gestapelt (Ring-Ring-Abstand 3.40 Å), und die Ringe verschiedener Stapel bilden einen Winkel von 76.2° (Abb. 6). Es ist erstaunlich, daß dieses Gitter selbst bei der sehr hohen Zersetzungstemperatur von 440°C noch nicht seinen Schmelzpunkt erreicht. Offenbar ist die Packung außeror-

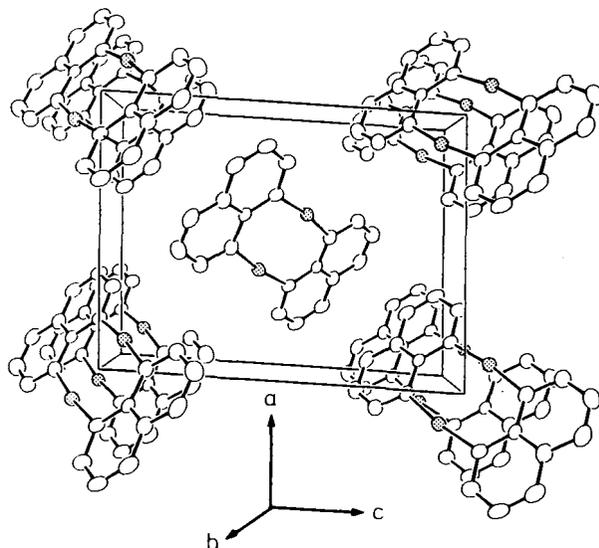


Abb. 6. Packung der Moleküle in der Elementarzelle von **3**

dentlich effizient und bedeutet ein Maximum an zwischenmolekularer Anziehung. Die intermolekularen Hg...Hg-Kontakte mit Abständen von 5.54 Å sollten dabei allerdings keine Rolle spielen.

Abschließend sei kurz vergleichend auf die Strukturverhältnisse anderer *peri*-substituierter Naphthaline eingegangen. Schon in 1,8-Dimethylnaphthalin führt die Abstoßung der beiden Methylgruppen zu einer Verzerrung des Aromaten, die im unsubstituierten Grundkörper nicht vorhanden ist. Der Winkel C1–C9–C8 ist bereits auf 125° vergrößert²⁸⁾ und dem in **2** und **3** vergleichbar.

Noch drastischer sind die Verzerrungen bei den *tert*-Butyl-, Trimethylsilyl-, -germanyl- und -stannyl-Analoga, wo auch weit stärkere Auslenkungen der Metalle aus der Aromatenebene beobachtet werden. Der Winkel C1–C9–C8 ist im ersteren Fall (*tert*-Butyl) auf 129.9° aufgeweitet^{29,30)}. Weitere Referenzmoleküle sind 1,8-Bis(dimethylamino)-³¹⁾ und -(dimethylphosphino)naphthalin³²⁾ sowie der „Hydride Sponge“ 1,8-Bis(dimethylboryl)naphthalin³³⁾.

Gemessen an den dort vertretenen Gruppen ist der Quecksilbersubstituent in **2** und **3** offenbar von relativ geringem Raumanspruch, da die relativistische Radienkontraktion des Metalls^{8,9)} und das Fehlen von seitlich ausgreifenden Substituenten die sterische Belastung in Grenzen hält. **3** stellt ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Übertragung des 1,8-Naphthalindiyl-Restes auf andere Metalle und Substrate dar.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm und SPP), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der A.-v.-Humboldt-Stiftung (D. E. W.). Herrn J. Riede danken wir für die sorgfältige Erstellung der kristallographischen Datensätze.

Experimenteller Teil

Die Experimente wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter trockenem Reinstickstoff und in entsprechend vorbehandelten Lösungsmitteln und Geräten vorgenommen. – NMR-Geräte: Jeol JNM-PMX 60, FX 60, GX 270 und GX 400. – IR-Geräte: Perkin Elmer 577 und Nicolet 5 DX. – Massenspektren: Varian MAT CH 7.

1-Naphthylquecksilber(II)-chlorid (1): Zu einer Lösung von 5.00 g (24.1 mmol) 1-Bromnaphthalin in 80 ml Diethylether werden unter Eiskühlung langsam 6 ml 5 M *n*-Butyllithium-Lösung (30.0 mmol) in Hexan, verdünnt mit 20 ml Et₂O, gegeben. Anschließend wird 20 min ohne Kühlung gerührt und dann bei 20°C eine Lösung von 7.72 g HgCl₂ (28.4 mmol) in 15 ml Tetrahydrofuran tropfenweise hinzugefügt. Nach 2 h wird der Niederschlag abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Nach Umkristallisieren aus heißem Benzol werden perlmuttgänzende dünne Plättchen vom Schmp. 190°C (Lit.¹⁷⁾ 191°C erhalten, Ausb. 6.94 g (80%). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 25°C): δ = 7.92 (d, *J* = 8.1 Hz, 8-H), 7.89 (d, *J* = 8.1 Hz, 5-H), 7.84 (d, *J* = 8.1 Hz, 4-H), 7.73 (d, *J* = 7.0 Hz, 2-H), 7.55–7.47 (m, 3-, 6-, 7-H). – ¹³C-NMR (wie ¹H): δ = 154.5 (C-1), 137.4 (C-9), 134.8 (C-2), 134.0 (C-10), 131.5 (C-8), 128.1 (C-4), 127.7 (C-5), 125.9, 125.7, 125.6 (C-3, -6, -7). – ¹⁹⁹Hg-NMR (wie ¹H): δ = –1096, rel. 37.4 Mol-% (CH₃)₂Hg in C₆D₆. – IR (KBr): 3042 cm⁻¹, 1585, 1554, 1499, 1383, 1329, 1248, 1212, 1018, 958, 855, 791, 768, 737, 650, 516, 406. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) =

456 (1.3, C₂₀H₁₄Hg), 408 (2.4), 364 (13.1, M⁺), 202 (1.6, Hg⁺), 162 (11.6, C₁₀H₇Cl), 127 (100.0, C₁₀H₇), 101 (10.8, Hg²⁺), 77 (18.7, C₆H₅), C₁₀H₇ClHg (363.2) Ber. C 33.07 H 1.94
Gef. C 32.80 H 1.91

1,8-Naphthalindiylbis[quecksilber(II)-chlorid] (2)

a) Die Lösung von 2.00 g (5.3 mmol) 1,8-Diiodnaphthalin in 25 ml Et₂O wird bei Raumtemp. tropfenweise, aber zügig, mit einer Lösung von 2.8 ml 5 M *n*-BuLi in Hexan (14.0 mmol), verdünnt mit 10 ml Et₂O, versetzt. Nach 15 min Rühren wird eine Lösung von 7.68 g (28.3 mmol) HgCl₂ in 15 ml THF zugetropft. Anschließend wird 16 h bei Raumtemp. und 6 h in der Siedehitze gerührt. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen, filtriert den grauen Niederschlag ab, wäscht mit THF und trocknet i. Vak., Ausb. 2.46 g (78%), Schmp. 345–350°C (Zers.).

b) Die Suspension von 0.83 g (4.2 mmol) 1,8-Naphthalindiyl-diborsäureanhydrid in 70 ml Wasser wird auf 70°C erwärmt und unter kräftigem Rühren mit einer heißen, konzentrierten wäßrigen Lösung von 4.20 g (15.5 mmol) HgCl₂ versetzt. Nach 3 h Rühren in der Hitze und Abkühlen beim Stehenlassen (ca. 12 h) wird der weiße Niederschlag abfiltriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.14 g (85%), Schmp. 345°C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 20°C): δ = 7.87 (d, *J* = 7.3 Hz, 4/5-H), 7.84 (d, *J* = 7.3 Hz, 2/7-H), 7.45 (t, *J* = 7.3 Hz, 3/6-H). – ¹³C-NMR (wie ¹H): δ = 157.95 (C-1/8), 136.1 (C-2/7), 128.8 (C-4/5), 125.05 (C-3/6). – ¹⁹⁹Hg-NMR ([D₆]DMSO, 35°C): δ = –958.9 (s). – IR (Nujol): 3041 cm⁻¹, 1933, 1875, 1810, 1600, 1547, 1484, 1438, 1355, 1318, 1223, 973, 911, 808, 768, 442. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 654 (13.2, C₂₀H₁₀Hg₂), 598 (5.1, M⁺), 364 (3.6, C₁₀H₇ClHg), 328 (4.8, C₁₀H₆Hg), 272 (8.5, HgCl₂), 252 (14.0, C₂₀H₁₂), 202 (11.6, Hg⁺), 161 (16.5, C₁₀H₆Cl), 126 (100, C₁₀H₆⁺ und C₂₀H₁₂²⁺), 101 (1.6, Hg²⁺), 76 (13.0, C₆H₄).

C₁₀H₆Cl₂Hg₂ (598.3) Ber. C 20.08 H 1.01
Gef. C 20.31 H 1.12

Bis(μ-1,8-naphthalindiyl)diquecksilber(II) (3): 1.95 g (3.3 mmol) **2** werden zusammen mit 3.45 g NaI in 150 ml 96proz. wäßrigem Ethanol 50 h bei Siedehitze gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird der entstandene beigefarbene Feststoff abfiltriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.81 g (75%), Schmp. 440°C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 25°C): δ = 7.92 (dd, *J* = 6.6 und 1.5 Hz, 4/5-H), 7.80 (dd, *J* = 8.3 und 1.5 Hz, 2/7-H), 7.49 (dd, *J* = 8.3 und 6.6 Hz, 3/6-H). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 150°C): δ = 143.3 (C-1/8), 134.4 (C-2/7), 127.2 (C-4/5), 123.6 (C-3/6). – IR (KBr): 3032 cm⁻¹, 1926, 1868, 1801, 1661, 1536, 1483, 1334, 1310, 1204, 1142, 1094, 969, 911, 838, 809. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 654 (17.8, M⁺); 456 (1.1, C₂₀H₁₄Hg); 327 (1.9, M⁺/2 und M²⁺); 252 (100.0, C₂₀H₁₂), 126 (79.8, C₁₀H₆ und C₂₀H₁₂²⁺); 101 (3.8, Hg²⁺); 76 (25.8, C₆H₄).

C₂₀H₁₂Hg₂ (653.5) Ber. C 36.76 H 1.85
Gef. C 36.50 H 1.90

Röntgenstrukturanalysen von 2·DMSO und 3: Beide Substanzen wurden durch vorsichtiges Abkühlen von Lösungen der Rohprodukte in heißem DMSO kristallisiert. Sie bilden leicht bräunliche Nadeln bzw. Plättchen. Nur **2** zersetzt sich an Luft im Laufe weniger Tage. **3** kann dagegen an Luft getrocknet werden.

Die Kristalldaten und Angaben zur Datensammlung sind in Tab. 1 zusammengestellt. Während der Datensammlung wurden jeweils drei Standardreflexe nach bestimmten regelmäßigen Zeitintervallen gemessen (**2**·DMSO: 200, 020, 006; **3**: 600, 040, 008). **2**·DMSO zeigte keine nennenswerte Zersetzung, doch bei **3** wurde eine Abnahme der Intensitäten von 1.5% beobachtet, die linear korrigiert wurde, gefolgt von Lp- und empirischer Absorptions-

korrektur. Die Strukturen wurden durch automatisierte Patterson-Methoden gelöst (SHELXS-86) und mit der vollen Matrix verfeinert (SHELX-76). Bei **2**·DMSO wurden mit Ausnahme von dreien alle H-Atome gefunden, bei **3** alle H-Atome. Die Positionen wurden aber nicht verfeinert, sondern mit fixierten isotropen thermischen Parametern berücksichtigt ($U_{iso} = 0.05$). Nicht gefundene H-Atome wurden nach idealisierter Geometrie berechnet. Die Atomkoordinaten sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt, ausgewählte Atomabstände und Winkel in der Tab. 2 aufgelistet. Die thermischen Parameter und weitere Abstände und Winkel sowie die berechneten und gefundenen Strukturparameter wurden hinterlegt²⁰⁾.

Tab. 4. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für **2**·DMSO [$U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$], wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind]

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
HG1	0.6925(1)	0.0892(1)	0.1215(1)	0.021
HG2	0.3009(1)	0.0589(1)	0.0581(1)	0.022
CL1	0.8758(3)	0.1919(2)	0.0502(1)	0.032
CL2	0.3489(3)	0.1811(2)	-0.0306(1)	0.029
S1	0.4477(3)	0.4503(2)	0.0810(1)	0.026
O1	0.4309(10)	0.3103(6)	0.1139(2)	0.028
C1	0.5639(12)	-0.0142(8)	0.1889(3)	0.018
C2	0.6716(12)	-0.0306(9)	0.2408(3)	0.026
C3	0.6019(15)	-0.1089(10)	0.2897(4)	0.033
C4	0.4308(15)	-0.1672(10)	0.2867(4)	0.031
C5	0.1395(13)	-0.2199(9)	0.2311(4)	0.029
C6	0.0287(12)	-0.2123(10)	0.1790(4)	0.029
C7	0.0837(13)	-0.1333(9)	0.1308(4)	0.029
C8	0.2525(12)	-0.0600(8)	0.1333(3)	0.021
C9	0.3783(11)	-0.0719(6)	0.1835(3)	0.017
C10	0.3158(13)	-0.1542(8)	0.2340(3)	0.019
C11	0.4696(16)	0.5821(9)	0.1399(4)	0.035
C12	0.2132(17)	0.4955(11)	0.0545(5)	0.042

Tab. 5. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für **3** (vgl. Tab. 4)

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
HG	0.1119(1)	-0.0156(1)	0.0688(1)	0.029
C1	-0.1729(6)	0.3050(9)	0.0189(4)	0.028
C2	-0.2887(6)	0.4218(10)	-0.0097(4)	0.037
C3	-0.3323(6)	0.6277(10)	0.0445(5)	0.037
C4	-0.2553(6)	0.7136(9)	0.1268(5)	0.034
C5	-0.0591(8)	0.6885(9)	0.2463(5)	0.037
C6	0.0552(5)	0.5815(11)	0.2802(4)	0.041
C7	0.1010(6)	0.3662(10)	0.2285(5)	0.040
C8	0.0316(6)	0.2788(8)	0.1439(4)	0.027
C9	-0.0907(6)	0.3893(8)	0.1069(4)	0.026
C10	-0.1358(6)	0.5993(9)	0.1597(4)	0.029

CAS-Registry-Nummern

1: 1802-41-1 / **2**: 1730-02-5 / **2**·DMSO: 115960-34-4 / **3**: 1730-01-4 / 1-Bromnaphthalin: 90-11-9 / 1,8-Diidonaphthalin: 1730-04-7 / 1,8-Naphthalindiyldiborsäureanhydrid: 1730-05-8

H. Schmidbaur, H.-J. Öller, D. L. Wilkinson, B. Huber, G. Müller

- ²⁾ H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* **100** (1988) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 417; H. Schmidbaur, F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, *ibid.* **100** (1988) 441 bzw. **27** (1988) 419; H. Schmidbaur, C. Hartmann, G. Reber, G. Müller, *ibid.* **99** (1987) 1188 bzw. **26** (1987) 1146.
- ³⁾ H. Schmidbaur, G. Reber, A. Schier, G. Müller, *Inorg. Chim. Acta* **147** (1988) 143.
- ⁴⁾ J. Kozelka, H. R. Oswald, E. Dubler, *Acta Cryst. C* **42** (1986) 1007; W. Bensch, M. Prelati, W. Ludwig, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1762; W. Ludwig, W. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **65** (1982) 934.
- ⁵⁾ J. K. Nagle, A. L. Balch, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 319; A. L. Balch, J. K. Nagle, M. M. Olmstead, P. E. Reedy, *ibid.* **109** (1987) 4123.
- ⁶⁾ N. Blom, A. Ludi, H. B. Bürgi, K. Tichy, *Acta Cryst., Sect. C*, **40** (1984) 1767.
- ⁷⁾ A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2074; P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2187; R. Hoffmann, Y. Jiang, S. Alvarez, *ibid.* **24** (1985) 749.
- ⁸⁾ P. Pyykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 276; K. S. Pitzer, *ibid.* **12** (1979) 271.
- ⁹⁾ H. Schmidbaur, T. Pollok, R. Herr, F. E. Wagner, R. Bau, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **5** (1986) 566.
- ¹⁰⁾ J. Bravo, J. S. Casas, Y. P. Mascarenhas, A. Sanchez, C. de O. P. Santos, J. Sordo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1100.
- ¹¹⁾ D. W. J. Cruickshank, *Acta Cryst.* **10** (1957) 504.
- ¹²⁾ L. G. Vaughan, *J. Organomet. Chem. C* **56** (1980) 190.
- ¹³⁾ H. Schmidbaur, K. C. Dash, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4855.
- ¹⁴⁾ M. A. Bennett, S. K. Bhargava, K. D. Griffith, G. B. Robertson, W. A. Wickramasinghe, A. C. Willis, *Angew. Chem.* **99** (1987) 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 258.
- ¹⁵⁾ R. Uson, A. Laguna, *Coord. Chem. Rev.* **70** (1986) 1.
- ¹⁶⁾ S. Wang, J. P. Fackler, C. King, J. C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3308.
- ¹⁷⁾ A. N. Nesmeyanov, L. G. Makarova, J. V. Polovnyuk, *Zh. Obshch. Khim.* **35** (1965) 681.
- ¹⁸⁾ A. Michaelis, P. Becker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **15** (1882) 180.
- ¹⁹⁾ R. L. Letsinger, J. M. Smith, J. Gilpin, D. B. MacLean, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 807.
- ²⁰⁾ Weitere Angaben zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53245, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ²¹⁾ J. P. Charland, M. Sinord, A. L. Beauchamp, *Inorg. Chim. Acta* **80** (1983) L 57.
- ²²⁾ J. L. Wardell, Mercury, in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Eds.), Bd. 2, S. 863, Pergamon, Oxford 1982.
- ²³⁾ A. J. Carty, G. B. Deacon, *Inorg. Chim. Acta* **45** (1980) L 225.
- ²⁴⁾ L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. 1967.
- ²⁵⁾ D. Grdenic, *Chem. Ber.* **92** (1959) 231.
- ²⁶⁾ G. Wittig, G. Lehmann, *Chem. Ber.* **90** (1957) 875.
- ²⁷⁾ A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York 1973.
- ²⁸⁾ D. Bright, J. E. Maxwell, J. de Boer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1973**, 2101.
- ²⁹⁾ J. Handal, J. G. White, R. W. Franck, Y. H. Yuh, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3345.
- ³⁰⁾ R. Sooriyakumaran, P. Boudjouk, R. G. Garvey, *Acta Cryst., Sect. C* **41** (1985) 1348.
- ³¹⁾ H. Einspahr, J. B. Roberts, R. E. Marsh, J. D. Roberts, *Acta Cryst., Sect. B*, **29** (1973) 1611.
- ³²⁾ H. Schmidbaur, T. Costa, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1374.
- ³³⁾ H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 5072; *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1420.

[171/88]

¹⁾ H. Schmidbaur, *Gold 100*, SAIMM, Johannesburg 1986, S. 83ff.; P. G. Jones, *Gold Bull.* **14** (1981) 102 und 159; **16** (1983) 114; **19** (1986) 46.