

Received: October 25, 1982; accepted November 30, 1982

DIE REAKTIONEN VON ORGANOQUECKSILBER-VERBINDUNGEN MIT ELEMENTAREM FLUOR: EIN NEUES SYNTHESVERFAHREN FÜR ORGANOQUECKSILBERFLUORIDE RHgF

DIETER NAUMANN und HORST LANGE

Anorganische Chemie, Universität Dortmund, Postfach 500500,
4600 Dortmund 50 (BRD)

SUMMARY

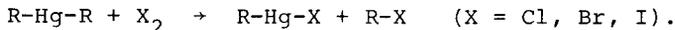
CH_3HgF and $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgF}$ can be prepared in good yield by low temperature fluorination of $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ and $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ in the liquid phase with elemental fluorine. The fluorinations of R_2Hg ($\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) and RHgX ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) give Hg or "HgXF" and RF as isolable products. With increasing temperature and fluorine concentration the organic group is fluorinated. The preparations and ^1H n.m.r. spectra are described.

ZUSAMMENFASSUNG

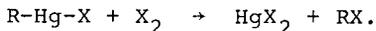
CH_3HgF und $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgF}$ können durch Tieftemperatur-Flüssigphase-Fluorierung von $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ mit elementarem Fluor in guten Ausbeuten dargestellt werden, während bei den Fluorierungsreaktionen von R_2Hg ($\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) und RHgX ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) als isolierbare Produkte Hg bzw. "HgXF" sowie RF entstehen. Erst bei höherer Temperatur und Fluorkonzentration wird auch der organische Rest durch Fluor angegriffen. Die Darstellungsverfahren und ^1H -NMR-Spektren werden beschrieben.

EINLEITUNG

Die Reaktionen von Diorganoquecksilber-Verbindungen mit den Halogenen Chlor, Brom und Iod verlaufen schon bei recht milden Bedingungen unter Spaltung einer Hg-C-Bindung [1,2,3]:



Mit überschüssigem Halogen wird auch die zweite Hg-C-Bindung gespalten:



Diese sog. Halodemercurierung ist hinsichtlich ihrer Kinetik, ihres Mechanismus und ihrer Stereochemie gründlich untersucht worden. Wie in vielen anderen Fällen von Organo-Element-Verbindungen sind dagegen Untersuchungen über die Umsetzungen von Organoquecksilber-Verbindungen mit elementarem Fluor kaum bekannt. Bisher beschrieben lediglich Eremenko et al., daß bei der Fluorierung von $[(\text{NO}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2]_2\text{Hg}$ [4] und $[(\text{NO}_2)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\text{Hg}$ [5] auch die entsprechenden Alkylquecksilberfluoride entstanden waren.

Liu und Lagow [6] wiesen nach, daß bei der Tieftemperaturfluorierung von $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ zwischen -78 und -90°C bei einer Fluorkonzentration von 1,67 % F_2 in Helium während 5 Tagen in 6,5 % Ausbeute $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ entstanden war. Bei höherer Temperatur reagierte $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ weiter zu CF_4 und HgF_2 .

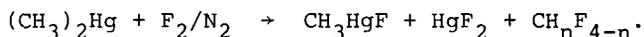
Im Rahmen unserer Untersuchungen haben wir die Methode der Tieftemperatur-Flüssigphase-Fluorierung schon mehrfach erfolgreich für die präparative Darstellung von Organo-Element-Fluoriden anwenden können [z.B.7]. In dieser Arbeit beschreiben wir die Fluorierungsreaktionen von R_2Hg ($\text{R} = \text{CH}_3, t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) und RHgX ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2; \text{X} = \text{Cl, Br, I}$).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Fluorierung von Methylquecksilber-Verbindungen und Darstellung von CH_3HgF

Bei den von Liu und Lagow [6] gewählten Fluorierungsbedingungen war $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ in geringen Mengen zu $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ umgesetzt

worden. Bei den von uns untersuchten Bedingungen der Tieftemperatur-Flüssigphase-Fluorierung von $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ konnten wir dagegen die Bildung von $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ nicht nachweisen. Stattdessen entstand bei der Reaktion in CCl_3F bei -110°C mit etwa 50 %igem molarem Überschuß an Fluor ($\text{F}_2:\text{N}_2 = 1:20$) als Hauptprodukt CH_3HgF neben HgF_2 und Fluormethanen. Es findet also die bei den Reaktionen mit Cl_2 , Br_2 und I_2 schon beobachtete Halodemerkurierung statt:



Im Verlauf der Umsetzung fällt CH_3HgF als weißer Festkörper aus der CCl_3F -Lösung aus und wird somit einer Weiterfluorierung entzogen. Die Isolierung gelingt durch Filtration; die Trennung von ebenfalls gebildetem HgF_2 kann leicht durch anschließende Sublimation erreicht werden. In einem typischen Ansatz betrug die Ausbeute an CH_3HgF nach Isolierung und Reinigung 26,2 % bezogen auf eingesetztes $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Die IR- und Raman-Spektren stimmen mit den schon beschriebenen Spektren [8] gut überein.

Diese Reaktion ist ein einfaches präparatives Verfahren zur Herstellung von analytisch reinem CH_3HgF und eine konkurrenzfähige Alternative zu den bisher bekannten Darstellungsverfahren. Nach Perret und Perrot [9] wird CH_3HgF in einer mehrstufigen Reaktion aus $\text{CH}_3\text{HgOCOCH}_3$ allerdings nur in verunreinigter Form erhalten. Nach Breitinger, Zober und Neubauer [8] entsteht CH_3HgF in 40 %iger Ausbeute neben elementarem Hg bei der Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ mit Hg_2F_2 . Die Trennung gelingt durch fraktionierte Sublimation.

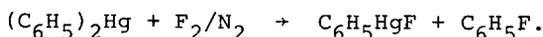
Bei den sehr milden Reaktionsbedingungen der Direktfluorierung erfolgt also bevorzugt die Spaltung einer Hg-C-Bindung, während die noch an Hg gebundene CH_3 -Gruppe von Fluor nicht angegriffen wird. Versuche, durch Erhöhung der Reaktionstemperatur bis -30°C und des $\text{F}_2:\text{N}_2$ -Verhältnisses bis 1:10 eine Fluorierung der Methylgruppe zu erreichen, ergaben lediglich eine Abnahme der Ausbeute an CH_3HgF und eine Zunahme der HgF_2 -Bildung. Erst bei hohem (ca. 8fachem) Überschuß an Fluor - bezogen auf die primäre Spaltreaktion - bei -30°C tritt neben der Spaltung der Hg-C-Bindungen auch die Fluorierung einer

CH₃-Gruppe zu CF₃HgF ein, das ¹⁹F-NMR-spektroskopisch identifiziert werden konnte [10]. Die Bildung von (CF₃)₂Hg konnten wir aber in keinem Fall nachweisen.

Die Tieftemperatur-Flüssigphase-Fluorierung der Methylquecksilberhalogenide CH₃HgX (X = Cl, Br, I) eignet sich weder für die präparative Darstellung von CF₃HgF noch von CH₃HgF. Stattdessen trat hierbei stets eine vollständige Fragmentierung des Moleküls ein; als Reaktionsprodukte entstanden HgF₂, HgX₂, Fluormethan und teilweise auch X₂.

Fluorierung von Phenylquecksilber-Verbindungen und Darstellung von C₆H₅HgF

Einen der Umsetzung von (CH₃)₂Hg mit Fluor analogen Reaktionsverlauf haben wir auch bei der Fluorierung von (C₆H₅)₂Hg gefunden. Wird (C₆H₅)₂Hg bei -78°C in CCl₃F mit Fluor (F₂:N₂ = 1:20) umgesetzt, so entstehen C₆H₅HgF und C₆H₅F gemäß:



Im Verlauf der Fluorierung fällt C₆H₅HgF als weißer Festkörper aus der CCl₃F-Lösung aus und wird dadurch der weiteren Fluorierung entzogen. Die Isolierung gelingt durch Filtration; die Ausbeute nach Isolierung und Trocknen beträgt etwa 40 % bezogen auf eingesetztes (C₆H₅)₂Hg. Die Schwingungsspektren stimmen mit den Literaturdaten gut überein [11].

Auch diese Reaktion ist eine einfache präparative Methode zur Herstellung von C₆H₅HgF, für das bisher zwei Verfahren bekannt sind. Nach Wright [12] entsteht C₆H₅HgF bei der Fluorierung von C₆H₅HgCl mit AgF in wässrigem Medium. Der angegebene Schmelzpunkt von 170°C deutet aber darauf hin, daß dabei nur das HF-Addukt entstanden war. Nach Seyferth und Hopper [11] wird C₆H₅HgF in einer mehrstufigen Umsetzung gebildet. Dabei wird ausgehend von (C₆H₅)₂Hg und Hg(OCOCH₃)₂ zunächst das Acetat C₆H₅Hg(OCOCH₃) hergestellt, das mit NaOH in das Hydroxid C₆H₅HgOH umgewandelt wird, welches dann in Ethanol mit HF zu dem Addukt C₆H₅HgF·HF fluoriert wird. Die solvatfreie Form entsteht entweder beim Schmelzen bei über 170°C oder durch Re-

aktion mit NaOH. Die over-all-Ausbeute an $C_6H_5HgF \cdot HF$ wird mit etwa 60 % angegeben; über die Ausbeute an solvatfreiem Produkt findet sich keine Angabe.

Die entsprechende Reaktion von C_6H_5HgX ($X = Cl, Br, I$) eignet sich nicht zur präparativen Darstellung von C_6H_5HgF , da die Halogenide in CCl_3F schwer löslich sind und somit keine saubere Reaktionsführung bei der Flüssigphase-Fluorierung möglich ist.

Fluorierung von t-Butyl- und Benzylquecksilber-Verbindungen

Während die Fluorierungen von $(CH_3)_2Hg$ und $(C_6H_5)_2Hg$ zu neuen Darstellungsverfahren für Organoquecksilberfluoride entwickelt werden konnten, sind bei der Tieftemperatur-Flüssigphase-Fluorierung von t- C_4H_9 - und $C_6H_5CH_2$ -Hg-Verbindungen keine Organoquecksilberfluoride nachweisbar. Auch eine Fluorierung der an Hg gebundenen organischen Reste konnte nicht beobachtet werden. Stattdessen tritt in allen Fällen eine vollständige Fragmentierung ein.

Bei der Fluorierung von $(t-C_4H_9)_2Hg$ entstehen ausschließlich elementares Hg und $(CH_3)_3CF$, das durch 1H - und ^{19}F -NMR-Spektren eindeutig identifiziert wurde. Weitgehend analog verläuft die Fluorierung von $(C_6H_5CH_2)_2Hg$. Auch hierbei wird elementares Hg gebildet; als organisches Fluorid entsteht hauptsächlich $C_6H_5CH_2F$, daneben aber noch als Folgeprodukte in geringen Mengen $C_6H_5CHF_2$ und $C_6H_5CF_3$.

Die Fluorierung von $C_6H_5CH_2HgX$ ($X = Cl, Br, I$) verläuft dagegen analog der Reaktion von CH_3HgX . Diese Umsetzungen sind bei $-78^\circ C$ sehr langsam, werden mit steigender Temperatur bis $0^\circ C$ schneller. Grund hierfür ist die schlechtere Löslichkeit der Benzylquecksilberhalogenide in CCl_3F . Bei der Fluorierung findet wieder eine Fragmentierung statt. Es entstehen $C_6H_5CH_2F$ und "HgXF" bzw. HgX_2 und HgF_2 , aber kein elementares Hg. Wie bei der Fluorierung von CH_3HgX werden auch hier bei einem Fluorüberschuß teilweise die freien Halogene X_2 gebildet, die mit Fluor zu niedervalenten Halogenfluoriden weiterreagieren können.

NMR-Untersuchungen von CH_3HgF und $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgF}$

CH_3HgF und $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgF}$ sind nur in polaren Lösungsmitteln so gut löslich, daß NMR-Spektren aufgenommen werden können. In polaren Lösungsmitteln liegt wie bei anderen Organoquecksilber-Verbindungen eine Dissoziation unter Bildung der solvatisierten Kationen CH_3HgL^+ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgL}^+$ vor. Daher lassen sich keine Kopplungen zwischen ^1H und ^{199}F beobachten.

Die ^1H -NMR-Spektren von CH_3HgF zeigen eine Lösungsmittel-abhängigkeit der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstante $J(^1\text{H}-^{199}\text{Hg})$:

Lösungsmittel	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$J(^1\text{H}-^{199}\text{Hg})$ [Hz]
D_2O	-	248
CF_3COOH	1,38	235
Pyridin	1,40	-x)
d^6 -Aceton	0,98	224

(x) wegen zu geringer Konzentration in Pyridin nicht meßbar.

Dies steht im Einklang mit den bei anderen Verbindungen des Typs CH_3HgX ($X = \text{OCOCH}_3, \text{ONO}_2, \text{OCLO}_3$) gefundenen Ergebnissen [13]; auch hierbei nimmt die Kopplungskonstante mit zunehmender Solvenspolarität zu. Scheffold [14] fand eine lineare Beziehung zwischen $J(^1\text{H}-^{199}\text{Hg})$ einiger Methylquecksilberkomplexe CH_3HgL und deren Komplexstabilität; dabei zeigte sich eine Zunahme der Kopplungskonstanten mit abnehmender Komplexstabilität. Über die von Schwarzenbach und Schellenberg [15] angegebene Stabilitätskonstante für CH_3HgF schätzte Scheffold die Kopplungskonstante für CH_3HgF auf 233 Hz. Die tatsächlich beobachteten Werte streuen um diesen vorhergesagten Wert.

Ebenfalls eine gute Übereinstimmung zeigt sich, wenn die für CH_3HgF gefundenen mit den für die schwereren Methylquecksilberhalogeniden gemessenen Werten (jeweils gesättigte Lösungen in d^6 -Aceton) verglichen werden:

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$J(^1\text{H}-^{199}\text{Hg})$ [Hz]
CH_3HgF	0,94	224
CH_3HgCl	1,02	212
CH_3HgBr	1,09	207
CH_3HgI	1,15	200

In gleicher Weise ordnet sich das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgF}$ sehr gut in die Reihe der anderen für $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgX}$ -Verbindungen gemessenen Spektren ein [16]. Die folgenden Werte gelten jeweils für die Ortho-Protonen in d^6 -DMSO-Lösung:

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$J(^1\text{H}-^{199}\text{Hg})$ [Hz]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgC}_6\text{H}_5$	7,73	105
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgI}$	7,63	-
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBr}$	7,63	202,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$	7,63	202,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgF}$	7,47	204
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOCOCH}_3$	7,63	205
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgONO}_2$	7,63	211
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOClO}_3$	7,63	238

EXPERIMENTELLES

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät R32 gegen TMS als innerem Standard gemessen. Die Raman-Spektren wurden mit dem Gerät der Fa. Coderg, Modell PHO, und dem Exciter (Kr-Laser, Erregerlinie 15453,5 und 17599,4 cm^{-1}) der Fa. Spectra-Physics, die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer-IR-Spektrometer 577 aufgenommen. Die Messung der Massenspektren erfolgte mit dem Gerät MATCH 5 der Fa. Varian.

Darstellung von CH_3HgF

Die Fluorierung wurde in der schon früher von uns beschriebenen Fluorierungsapparatur [17] durchgeführt. Hierzu wurden 5 g $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ in ca. 800 ml CCl_3F gelöst, auf -110°C gekühlt

und unter intensivem Rühren portionsweise während 30 Minuten ein F_2/N_2 -Gemisch (ca. 1:20) eingeleitet. Dabei bildete sich ein feiner, weißer Niederschlag von CH_3HgF . Anschließend wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, der Niederschlag abfiltriert und bei $90^\circ C$ im Ölpumpenvakuum sublimiert. Nach Aufarbeitung und Reinigung wurden $1,34 \text{ g} = 26,2\% \text{ d.Th.}$ reines CH_3HgF erhalten, das im abgeschmolzenen Röhrchen bei $180^\circ C$ sublimiert; über $210^\circ C$ erfolgt Zersetzung unter Hg-Abscheidung. CH-Analyse: $4,89\% \text{ C}$ (ber. $5,12\%$); $1,36\% \text{ H}$ (ber. $1,28\%$). Massenspektrum ($140^\circ C$, 70 eV , m/e): 236 (14% , CH_3HgF^+), 217 (100% , CH_3Hg^+), 202 (64% , Hg^+); angegebene Peaks für ^{202}Hg ; zusätzlich tritt das Isotopengatter des Hg auf. IR-Spektrum (KBr-Preßling, cm^{-1}): 3010 w , 2920 w , 1400 m , 1195 w , 790 vs , 575 s , 485 vs . Raman-Spektrum (Festkörper, cm^{-1}): 3015 (5), 2923 (22), 1425 (2), 1209 (56), 815 (2), 568 (100), 425 (14).

Darstellung von C_6H_5HgF

$3,60 \text{ g}$ $(C_6H_5)_2Hg$ wurden in ca. 750 ml CCl_3F bei $-78^\circ C$ unter analogen Bedingungen fluoriert. C_6H_5HgF fällt bei der Reaktion als feiner, weißer Festkörper aus, wird nach der Filtration zur vollständigen Abtrennung nicht umgesetzten $(C_6H_5)_2Hg$ mit CS_2 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute $1,20 \text{ g} = 40\% \text{ d.Th.}$ C_6H_5HgF schmilzt bis $300^\circ C$ nicht. CH-Analyse: $23,13\% \text{ C}$ (ber. $24,28\%$), $1,98\% \text{ H}$ (ber. $1,70\%$). IR-Spektrum (KBr-Preßling, cm^{-1}): 3075 w , 3050 m , 3020 w , 1950 w , 1875 w , 1575 m , 1478 s , 1433 s , 1330 w , 1260 w , 1160 w , 1060 w , 1024 m , 1000 m , 910 w , 726 s , 700 s , 675 w , 650 w , 620 w , 481 ms , 450 s , 260 m . Raman-Spektrum (Festkörper, cm^{-1}): 3060 (12), 1578 (12), 1483 (5), 1187 (21), 1160 (5), 1080 (8), 1025 (19), 1000 (100), 855 (1), 668 (34), 618 (8), 363 (3), 250 (30), 225 (9), 200 (25).

DANKSAGUNG

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 L.G. Makarova in E.I. Becker und M. Tsutsui (ed.), *Organometallic Reactions*, Wiley, New York, Vol. 1 (1970), Vol. 2 (1971).
- 2 O.A. Reutov und I.P. Beletskaya, *Reaction Mechanisms of Organometallic Compounds*, Wiley, New York, 1968.
- 3 F.R. Jensen und B. Rickborn, *Elektrophilic Substitution of Organomercurials*, Mc Graw-Hill, New York, 1968.
- 4 L.T. Eremenko, F.Ya. Natsibullin und G.N. Nesterenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1968, 1360.
- 5 L.T. Eremenko und G.N. Nesterenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1969, 1601.
- 6 E.K.S. Liu und R.J. Lagow, *J. Amer. Chem. Soc.* 98, 8270 (1976).
- 7 D. Naumann und G. Rüther, *J. Fluorine Chem.* 15, 213 (1980);
D. Naumann und H.R. Feist, *J. Fluorine Chem.* 15, 541 (1980);
D. Naumann und S. Herberg, *J. Fluorine Chem.* 19, 205 (1982).
- 8 D. Breitingner, A. Zober und M. Neubauer, *J. Organomet. Chem.* 30, C49 (1971).
- 9 A. Perret und R. Perrot, *Helv. Chim. Acta* 16, 848 (1933).
- 10 D. Naumann, R. Walter und H. Lange, unveröffentlicht.
- 11 D. Seyferth und S.P. Hopper, *J. Organomet. Chem.* 44, 97 (1972).
- 12 G.F. Wright, *J. Amer. Chem. Soc.* 58, 2653 (1936).
- 13 J.V. Hatton, W.G. Schneider und W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* 39, 1330 (1963).
- 14 R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* 50, 1419 (1967); 52, 56 (1969).
- 15 G. Schwarzenbach und M. Schellenberg, *Helv. Chim. Acta* 48, 28 (1965).
- 16 V.S. Petrosyan und O.A. Reutov, *J. Organomet. Chem.* 76, 123 (1974).
- 17 E. Lehmann, D. Naumann und M. Schmeißer, *Z. anorg. allg. Chem.* 388, 1 (1972).