

SYNTHESEN MIT VERBINDUNGEN $R_3M-Hg-MR_3$ UND $(R_2M-Hg)_n$
($M = C, Si, Ge, Sn$)

VIII*. ÜBER DIE EIGENSCHAFTEN VON VERBINDUNGEN
 $R_3M-Hg-M'R_3$: AUSTAUSCH VON TRIALKYLMETALL-
GRUPPEN AM QUECKSILBER**

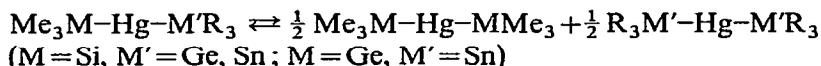
TERENCE N. MITCHELL

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund (BRD)

(Eingegangen den 23. November 1971)

SUMMARY

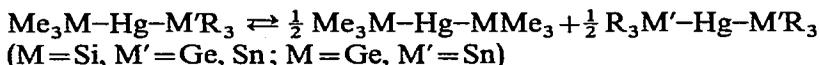
Reactions of $Me_3Si-Hg-SiMe_3$ (I) or $Me_3Ge-Hg-GeMe_3$ (II) with trialkylmetal methoxides R_3MOME yield compounds $Me_3Si-Hg-MR_3$ and $Me_3Ge-Hg-MR_3$; these are in equilibrium with the corresponding symmetrical mercurials:



Such equilibrium reactions have been investigated by NMR spectroscopy; in the case $M = Si, M' = Ge$, the mixed compound has been fully characterized, and the temperature dependence of the exchange reaction examined; catalytic effects are observed.

ZUSAMMENFASSUNG

Reaktionen zwischen den Verbindungen $Me_3Si-Hg-SiMe_3$ (I) oder $Me_3Ge-Hg-GeMe_3$ (II) und Trialkylmetall-methoxiden R_3MOME führen zu Verbindungen $Me_3Si-Hg-MR_3$ bzw. $Me_3Ge-Hg-MR_3$; diese stehen im Gleichgewicht mit den entsprechenden symmetrischen Quecksilberverbindungen:



Solche Gleichgewichtsreaktionen wurden mittels NMR-Spektroskopie untersucht; für $M = Si, M' = Ge$ ist die gemischte Verbindung eindeutig zu charakterisieren und die Temperaturabhängigkeit der Reaktion zu verfolgen; katalytische Effekte wurden beobachtet.

* Für VII. Mitteilung siehe Ref. 17.

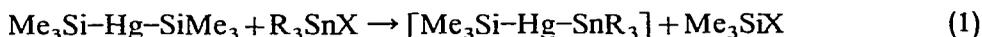
** z.T. vorgetragen bei der Vth International Conference on Organometallic Chemistry, Moskau, UdSSR, 16–21 August 1971.

EINLEITUNG

Obwohl Beispiele für einen Alkyltausch zwischen Dialkylquecksilber-Verbindungen¹, zwischen Dialkyl- und Bis(perfluoroalkyl)quecksilber-Verbindungen^{2,3} sowie zwischen (perfluorierten) Alkylquecksilber- und Alkylcadmium-Verbindungen^{1,4,5} beschrieben worden sind, waren zu Beginn dieser Arbeit solche Austauschreaktionen zwischen Trialkylmetall-Resten am Quecksilber nicht bekannt. Lee⁶ hat gezeigt, dass (I) und Me_2Hg keinen Austausch von Gruppen am Hg geben. Unsere Untersuchungen von Reaktionen zwischen (I) und Organozinn-Verbindungen⁷ führten uns zu der Annahme, dass dabei unsymmetrische Silyl-stannyl-quecksilber-Verbindungen $\text{Me}_3\text{Si-Hg-SnR}_3$ als Zwischenprodukte auftreten. Die Reaktionen von (I) mit Organogermanium-alkoxiden und von (II) mit Organozinn-alkoxiden sollten diese Annahme bestätigen.

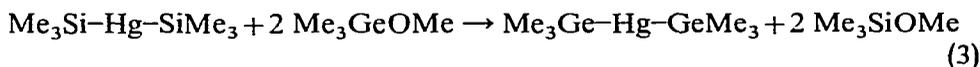
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Reaktionen zwischen (I) und Organozinnverbindungen R_3SnX finden stets im Molverhältnis 1/2 statt⁷. Wenn ein Molverhältnis 1/1 eingesetzt wird, bleibt die Hälfte der Verbindung (I) unverändert. Deshalb wurde folgender Mechanismus postuliert:

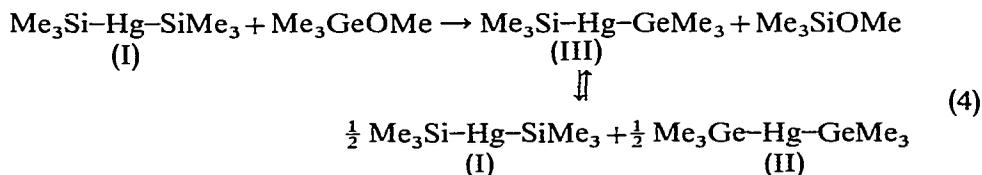


Das in Reaktion (2) gebildete (I) reagiert dann weiter mit noch vorhandenem R_3SnX . Das Bis-stannylquecksilber kann bei -25° isoliert werden.

Die Reaktion zwischen (I) und Trimethylgermanium-methoxid im Molverhältnis 1/2 bei 20° verlief analog zu der der Zinnverbindungen; innerhalb von 4 Std. wurde (I) in (II) überführt:



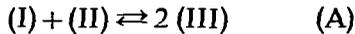
Wenn jedoch diese Reaktion im Molverhältnis 1/1 durchgeführt wurde, entstand ausser Me_3SiOMe ein Gemisch, dessen NMR-Spektrum aus vier Linien bestand: alle Linien zeigten $^{199}\text{Hg-}^1\text{H}$ Kopplungs-Trabanten. Zwei dieser Linien sind (I) und (II) zuzuschreiben; die anderen zwei stammen von der gemischten Verbindung $\text{Me}_3\text{Si-Hg-GeMe}_3$ (III). Die drei Verbindungen stehen im Gleichgewicht:



Inzwischen haben Bennett *et al.* berichtet, dass (I), (II) und (III) im Gleichgewicht stehen⁸: die Existenz dieser Wechselwirkung wurde jedoch nur anhand von Raman-spektroskopie und Produkten der Photolyse, Thermolyse und Oxidation festgestellt.

Die jetzige Untersuchung zeigte, dass das Gleichgewicht in (4) im Bereich

–30° bis +37° nicht temperaturabhängig ist (innerhalb der Fehlergrenze): für das Reaktionssystem (A) ist folglich $\Delta H \approx 0$.



Bei –30° liegen 21 % (I), 21 % (II) und 58 % (III) vor: Fig. 1 zeigt das NMR-Spektrum dieses Gemisches. Die Kopplungskonstanten betragen für (III) 31.0 Hz [$J(^{199}\text{Hg}-\text{Ge}-\text{C}-^1\text{H})$] und 48.0 Hz [$J(^{199}\text{Hg}-\text{Si}-\text{C}-^1\text{H})$]: in (I) liegt die Konstante bei 40.8 Hz, und in (II) bei 37.5 Hz. Die Kopplungskonstante nimmt in der Reihe (I) > [$\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_3$]⁻ > [$\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_4$]²⁻ ab⁹. Diese Abnahme soll mit der Hybridisierung

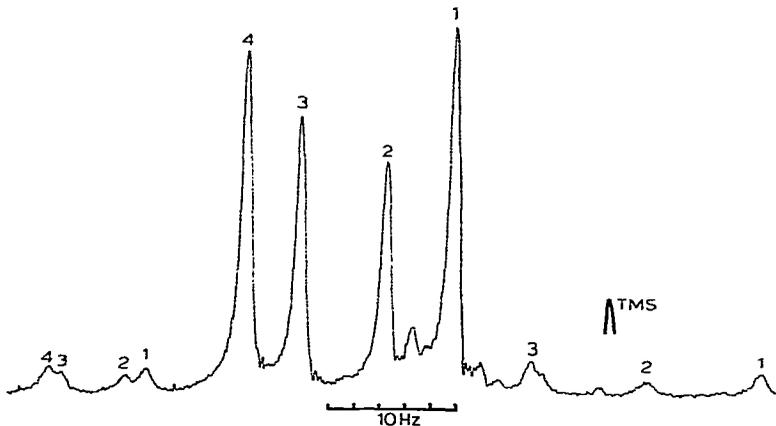


Fig. 1. NMR-Spektrum eines Gemisches von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{Hg}-\text{SiMe}_3$ (I), $\text{Me}_3\text{Ge}-\text{Hg}-\text{GeMe}_3$ (II) und $\text{Me}_3\text{Si}-\text{Hg}-\text{GeMe}_3$ (III) bei –30° in Toluol. Das Gemisch wurde aus (I) und (II) (Molverhältnis 1/1) hergestellt.

am Quecksilber zusammenhängen. Eigene Messungen zeigen, dass bei unsymmetrischen Quecksilberverbindungen $\text{R}-\text{Hg}-\text{SiMe}_3$ ($\text{R}=\text{Alkyl}$ oder Me_3Ge) eine Erhöhung der Kopplungskonstante $J(^{199}\text{Hg}-\text{Si}-\text{C}-\text{H})$ gegenüber (I) zu beobachten ist. In dem Maße, wie diese Konstante zunimmt, erniedrigt sich die Kopplung zwischen Quecksilber und Protonen in der Gruppe R (siehe Tabelle 1). Eine Erhöhung der Kopplungskonstante deutet auf eine Erhöhung des s-Charakters der Bindung zum Quecksilber¹⁰; offenbar ist bei den unsymmetrischen Verbindungen die Hybrid-

TABELLE 1

KOPPLUNGSKONSTANTEN DER VERBINDUNGEN $\text{R}-\text{Hg}-\text{SiMe}_3$

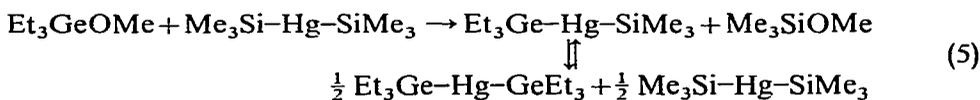
	<i>R</i> = Me	<i>Pr</i>	<i>t</i> -Bu	<i>GeMe</i> ₃
$J(^{199}\text{Hg}-\text{Si}-\text{C}-^1\text{H}) (= J^1)$ (Hz)	52.0	48.5	45.0	48.0
$J(^{199}\text{Hg}-\text{X}-^1\text{H}) (= J^2)$ (Hz)	74.0 ^a	91.0 ^b	93.0 ^b	31.0 ^c
Erhöhung von J^1 gegenüber				
J^1 in $\text{Me}_3\text{Si}-\text{Hg}-\text{SiMe}_3$ (%)	26.8	15.9	9.8	17.7
Erniedrigung von J^2 gegenüber				
J^2 in R_2Hg (%)	26.7	15.7	10.4	17.3

^a X=C. ^b X=C-C. ^c X=Ge-C.

sierung am Quecksilber anders als bei den symmetrischen, wobei die Hg-Si-Bindung immer erhöhten *s*-Charakter besitzt.

Der Austausch von Trimethylmetall-Gruppen am Quecksilber verläuft bei höherer Temperatur erwartungsgemäss schneller. So koaleszieren im System (A) die zwei Me₃Ge-Signale bei +58°, die zwei Me₃Si-Signale erst bei +90°. Die Koppungstrabanten in reinem (I) bzw. (II) verschwinden bei 130° bzw. 100°: der Austausch von Trimethylgermyl-Gruppen verläuft also viel schneller als der von Trimethylsilyl-Gruppen. Die Zugabe von 5 mol% HMPT beschleunigt den Trimethylmetall-Austausch so, dass in reinem (I) oder (II) selbst bei Raumtemperatur keine Trabanten sichtbar sind und dass im System (A) die zwei Me₃Ge-Signale und die zwei Me₃Si-Signale bereits bei -20° koalesziert sind. Diese Lockerung der Bindung spielt offensichtlich eine Rolle bei der erhöhten Reaktivität von (I) in HMPT.

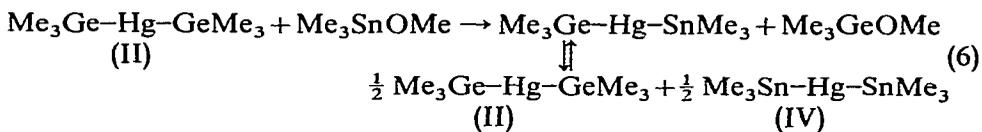
Die Reaktion von (I) mit Et₃GeOMe im Molverhältnis 1/1 führt ebenfalls zu einer Si-Hg-Ge-Verbindung, die im Gleichgewicht mit (I) und (Et₃Ge)₂Hg steht:



Bei 37° in benzolischer Lösung ist das Verhältnis Et₃Ge-Hg-SiMe₃/(I) ca. 2/1. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Verbindung, die früher als Et₃Ge-Hg-SiEt₃ beschrieben wurde¹¹, ebenfalls im Gleichgewicht mit den symmetrischen Quecksilberverbindungen steht. Zudem wird auch Ph₃Si-Hg-SiEt₃ nur als Zwischenstufe gebildet¹² und disproportioniert sofort in (Ph₃Si)₂Hg und (Et₃Si)₂Hg.

Vyazankin *et al.* haben berichtet¹³, dass die Reaktion von (Et₃Ge)₂Hg mit Et₃SnX bei 100° (Molverhältnis 1/1; X = Cl, NCO, OME, NEt₂) zu Et₃Ge-SnEt₃ führt. Nach Beendigung der Reaktion enthielten jedoch die Reaktionsgemische noch Quecksilberverbindungen¹⁴. Die Vermutung liegt also nahe, dass auch hier Gleichgewichtsprozesse stattfinden.

(II) wurde deshalb mit Me₃SnOMe bei Raumtemperatur umgesetzt (Molverhältnis 1/1). Die Reaktion war innerhalb von 20 Minuten zu Ende. Sie verlief mit minimaler Quecksilberabscheidung. Ausser Banden für Me₃SiOMe zeigte das NMR-Spektrum zwei weitere Linien; bei niedrigerem Feld eine breite Bande für die Me₃Ge-Protonen, bei höherem Feld eine scharfe Linie für die Me₃Sn-Protonen: ¹⁹⁹Hg-¹H Trabanten waren nicht sichtbar. Die Reaktion verläuft also analog zu den Reaktionen (4) und (5):



Das Gleichgewicht konnte mittels Temperaturänderung verschoben werden, da bei 0° (IV) aus dem Reaktionsgemisch (welches bei Raumtemperatur tief goldgelb ist; (II) ist in benzolischer Lösung hellgelb) kristallisierte. Bemerkenswert ist die hohe Stabilität von (IV) in diesem Gemisch (vgl. Ref. 15).

Das Reaktionsgemisch ist sehr lichtempfindlich; unter Bestrahlung mit einer Tageslichtlampe zerfällt es sofort unter Quecksilberabscheidung, im Dunkeln jedoch nur langsam. Als Hauptprodukt wird in beiden Fällen Me₃GeSnMe₃ gebildet, neben Me₆Sn₂, Hg und (II).

Die Reaktion von (II) mit Triäthylzinn-methoxid verläuft analog. Die Me_3Ge -Signale der Produktgemische gemäss Gl. (6) bzw. von (II) und Triäthylzinn-methoxid konnten selbst bei -30° nicht aufgelöst werden, während die R_3Sn -Protonensignale bei dieser Temperatur noch scharf waren: offensichtlich verläuft der Austausch von R_3Sn -Gruppen schneller als der von Me_3Ge -Gruppen, während beide sich viel schneller austauschen als die Gruppen im System (A).

Wegen der hohen Austauschgeschwindigkeit konnte nicht festgestellt werden, zu wieviel Prozent die Verbindungen $\text{Me}_3\text{Ge-Hg-SnR}_3$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$) in den Gemischen vorhanden sind. Bekanntlich ist es nicht möglich, die Lage eines Gleichgewichtes aus der Produktverteilung nach einer Reaktion zu ermitteln. Bei der Oxidation, Thermolyse und Photolyse von System (A), in dem (III) die Hauptkomponente ist, werden hauptsächlich gemischte Produkte gebildet. Das in Reaktion (6) beschriebene System gibt beim Zersetzen hauptsächlich $\text{Me}_3\text{GeSnMe}_3$, das in (2) beschriebene jedoch kaum $\text{Me}_3\text{SiSnMe}_3$. Daher kann man vermuten, dass $\text{Me}_3\text{Ge-Hg-SnMe}_3$ stabiler ist als $\text{Me}_3\text{Si-Hg-SnMe}_3$.

Gemischte Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{M-HgX}$ ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$), wobei X beliebig ist, können sich unter entsprechenden Bedingungen entweder symmetrisieren (zu $(\text{R}_3\text{M})_2\text{Hg}$ und HgX_2) oder zersetzen (zu R_3MX und Hg). Vyazankin *et al.*¹⁶ geben eine Übersicht über Verbindungen, die dem zweiten Weg folgen. Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet sind jedoch notwendig, bevor Kriterien dafür aufgestellt werden können, welchen Weg eine bestimmte Verbindung R_3MHgX nehmen wird.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Zur Aufnahme von NMR-Spektren diente ein Varian A 60-D Spektrometer.

Bis(trimethylgermyl)quecksilber (II)

tert-Bu₂Hg (15.8 g, 50 mMol) und Me_3GeH (12.3 g, 103.6 mMol) wurden 30 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Leichtflüchtige Komponenten wurden abgesaugt. [Wegen des tiefen Sdp. (26°) von Me_3GeH kann das Produkt etwas tert-Bu₂Hg enthalten: dies wird durch Sublimation bei 10^{-2} mm entfernt]. Ausbeute 19.6 g (90% d.Th.).

Reaktionen von (I) mit Me_3GeOMe

(a). *Molverhältnis* 1/2. Me_3GeOMe (10 mMol) wurde zu 5 mMol (I) in Benzol (ca. 1 M) gefügt; nach 4 Stdn. Rühren bei 25° war die Reaktion beendet (NMR-Spektrum). Benzol und Me_3SiOMe (100%) wurden abgesaugt, und das Me_3SiOMe zusätzlich mittels GLC identifiziert. (II) blieb als gelbes Kristallinat (100%), Schmp. 120° zurück.

(b). *Molverhältnis* 1/1. Me_3GeOMe (5 mMol) wurde zu 5 mMol (I) in Benzol zugegeben; nach 4 Stdn. Rühren bei 25° ist die Reaktion beendet (NMR-Spektrum). Benzol und Me_3SiOMe (95%) saugte man ab und löste die zurückbleibenden Kristalle in Toluol. NMR: Signale bei τ 9.80 [1, $\text{Me}_3\text{Si-Hg-GeMe}_3$, $J(^{199}\text{Hg-Si-C}^{-1}\text{H})$ 48.0 Hz], 9.72 [2, $\text{Me}_3\text{Si-Hg-SiMe}_3$, $J(^{199}\text{Hg-Si-C}^{-1}\text{H})$ 40.8 Hz], 9.60 [3, $\text{Me}_3\text{Ge-Hg-GeMe}_3$, $J(^{199}\text{Hg-Ge-C}^{-1}\text{H})$ 37.5 Hz], 9.54 [4, $\text{Me}_3\text{Ge-Hg-SiMe}_3$, $J(^{199}\text{Hg-Ge-C}^{-1}\text{H})$ 31.0 Hz]. Das Verhältnis (I)/(II)/(III) bei -30° war 21/21/58. Bei Zugabe von (I) wurden die Signale 1, 2 und 4 sofort grösser; 3 wurde kleiner.

Reaktion von (II) mit Me₃SnOMe

Zu Me₃SnOMe (5 mMol), suspendiert in Benzol (2 ml) wurde (II) (5 mMol, in benzolischer Lösung) gegeben. Innerhalb von 15 Min. bei 20° löste sich das Me₃SnOMe auf; die Lösung wurde tief goldgelb, Spuren an Hg (< 0.2 mmol) fielen aus. Das Reaktionsgemisch zeigte NMR-Signale bei τ 6.57 (3 H, Me₃GeOMe), 9.77 (9 H, Me₃GeOMe), 9.60 (9 H, Me₃Si-Hg-, Halbwertsbreite 5 Hz) und 9.71 (9 H, Me₃Sn-Hg-, Halbwertsbreite 1.7 Hz). Die beiden letzteren Signale zeigten keine Quecksilber-Protonen-Kopplungstrabanten. Beim Abkühlen des Gemisches auf 0° fiel (IV) in tiefroten Nadeln aus: Beim Erwärmen lösten sich diese wieder.

Die Lösung wurde geteilt: Ein Teil wurde mit einer Tageslichtlampe (Philips HPL, 125W) bestrahlt, wobei innerhalb 2 Min. Hg in hoher Ausbeute ausfiel. Die entstandene blassgelbe Lösung bestand aus (II), Me₆Sn₂ und Me₃GeSnMe₃. Der zweite Teil zersetzte sich bei Raumtemperatur ohne Lichteinwirkung (Kolben in Aluminiumfolie eingewickelt) innerhalb 2 Stdn. zu Hg (85%), (II) (15%), Me₆Sn₂ (15%) und Me₃GeSnMe₃ (69%); die drei Produkte wurden mittels NMR identifiziert.

DANK

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung meiner Arbeit an der Universität Dortmund. Weiterhin danke ich den Herren Prof. W. P. Neumann und N. S. Vyazankin (Gorki, UdSSR) für wertvolle Diskussionen, Herrn J. Kleffner für experimentelle Mitarbeit und Herrn M. A. Ardmandian für die Aufnahme von NMR-Spektren.

LITERATUR

- 1 R. E. Dessy, F. Kaplan, G. R. Coe und R. M. Salinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1191.
- 2 M. D. Rausch und J. R. van Wazer, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 761.
- 3 G. F. Reynolds und S. R. Daniel, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 480.
- 4 C. R. McCay und A. L. Alfred, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 912.
- 5 B. L. Dyatkin, B. I. Martynov, I. L. Knunyants, S. R. Sterlin, L. A. Fedorov und Z. A. Stumbrevichute, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 1345.
- 6 A. G. Lee, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 321.
- 7 T. N. Mitchell und W. P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) C25.
- 8 S. W. Bennett, H. J. Clase, C. Eaborn und R. A. Jackson, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 403.
- 9 T. F. Schaaf und J. P. Oliver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4327.
- 10 I. P. Beletskaya, E. I. Fedin, L. A. Fedorov, B. A. Kvasov und O. A. Reutov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1967) 221.
- 11 N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, E. N. Gladyshev und T. G. Gurikova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 155 (1964) 1108; G. A. Razuvaev und N. S. Vyazankin, *Pure Appl. Chem.*, 19 (1969) 353.
- 12 N. S. Vyazankin, O. A. Kruglaya, G. S. Kalinina und E. N. Gladyshev, *Zh. Obshch. Khim.*, 38 (1968) 1595.
- 13 O. A. Kruglaya, B. I. Petrov, G. N. Bortnikov und N. S. Vyazankin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1971) 2242.
- 14 N. S. Vyazankin, Privatmitteilung.
- 15 W. P. Neumann und U. Blaukat, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 625.
- 16 N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev und O. A. Kruglaya, *Z. Chem.*, 11 (1971) 53; siehe dort weitere Zitate.
- 17 H. P. Becker und W. P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 57.

J. Organometal. Chem., 38 (1972)