

QUECKSILBER—STICKSTOFFVERBINDUNGEN

III *. *N*-(CYCLOPENTADIENYLQUECKSILBER)HEXAMETHYLDISILAZAN (¹*h*-)C₅H₅HgN(SiMe₃)₂ UND CYCLOPENTADIENYLQUECKSILBERAZID (¹*h*-)C₅H₅HgN₃

ISMAIL SARRAJE und JÖRG LORBERTH *

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn (B.R.D.)
 (Eingegangen den 23. September 1977)

Summary

Comproportionation of HgCp₂ with Hg[N(SiMe₃)₂]₂ and reaction of CpHgCl with LiN(SiMe₃)₂ in THF yields ¹*h*-CpHgN(SiMe₃)₂ (I). By cleavage of either the mercury—carbon bond in HgCp₂ or of the mercury—nitrogen bond in CpHgN(SiMe₃)₂ with ethereal HN₃ ¹*h*-CpHgN₃ (II) is obtained. The interpretation of the vibrational spectra of compounds I and II showed that the cyclopentadienyl rings are *monohapto*-bonded to the metal atom. The mass spectra of the two new compounds are reported.

Zusammenfassung

Komproportionierung von HgCp₂ mit Hg[N(SiMe₃)₂]₂ sowie Umsetzung von CpHgCl mit LiN(SiMe₃)₂ in THF ergibt (¹*h*-)CpHgN(SiMe₃)₂ (I). Durch Spaltung sowohl der Quecksilber—Kohlenstoffbindung in HgCp₂ als auch der Quecksilber—Stickstoffbindung in CpHgN(SiMe₃)₂ mit ätherischer HN₃ erhält man (¹*h*-)CpHgN₃ (II). Nach Aussage der Schwingungsspektren von I und II sind die Cyclopentadienylringe *monohapto* an das Metallatom gebunden. Die Massenspektren der beiden neuen Verbindungen werden mitgeteilt.

Einführung und Diskussion der Ergebnisse

In einer früheren Arbeit [1] beschrieben wir die Darstellung und einige Reaktionen kovalenter Alkylquecksilberamine RHgNR₂, die u.a. als wertvolle Ausgangssubstanzen zur Gewinnung von Alkylquecksilberaziden dienen. Aryl-,

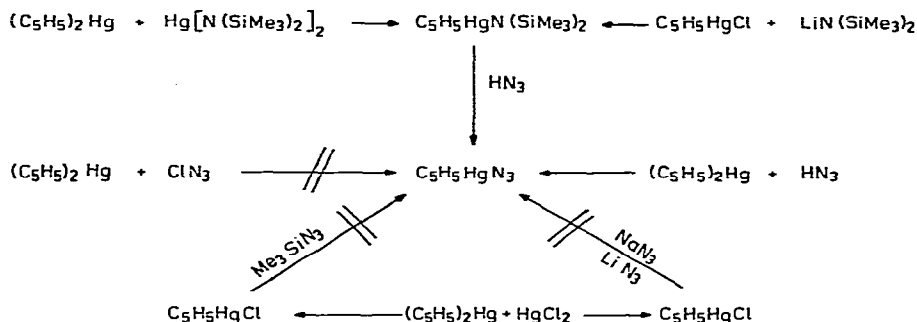
* II. Mitteilung: siehe Ref. 10.

Alkyl- und Cycloalkyl-quecksilberazide [2,3] sind bisher auf folgenden Wegen zugänglich gemacht worden (Gl. 1–4).



Die Azidolyse kovalenter Quecksilberstickstoffderivate hat sich dabei als optimales Verfahren herausgestellt; versucht man Rkt. 1–3 auf die thermolabilen, lichtempfindlichen Cyclopentadienylverbindungen des Quecksilbers, C_5H_5HgX bzw. $(C_5H_5)_2Hg$, auszudehnen, so stösst man praktisch bald an die Grenzen des theoretisch Möglichen: im nachstehenden Reaktionsschema haben wir Versuche aufgezeigt, mit denen die Synthese eines Cyclopentadienylquecksilberazids, $C_5H_5HgN_3$, angestrebt wurde.

SCHEMA 1. REAKTIONSSCHEMA ZUR DARSTELLUNG VON CYCLOPENTADIENYLQUECKSILBERAZID, $C_5H_5HgN_3$

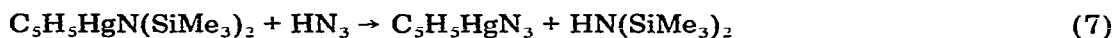


Ausgehend von C_5H_5HgCl führt weder die Alkalihalogenidabscheidung mittels LiN_3 noch die Spaltungsreaktion an einer Silizium–Stickstoffbindung — hier an Me_3SiN_3 — zum gewünschten Erfolg. Elektrophile Spaltung der relativ schwachen Quecksilber–Kohlenstoffbindung in $Hg(C_5H_5)_2$ mit Chlorazid gelingt unter teilweiser Zersetzung ($Hg(C_5H_5)_2$ ist in Lösung extrem licht- und temperaturempfindlich!) und Bildung von explosivem $Hg(N_3)_2$; hingegen führt Azidolyse von $Hg(C_5H_5)_2$ mit ätherischer HN_3 in mässig langen Reaktionszeiten schliesslich zum gewünschten $C_5H_5HgN_3$ mit nur wenig $Hg(N_3)_2$ als Nebenprodukt.

Aus diesen Erfahrungen heraus erschien es uns wünschenswert, eine den Alkylquecksilberaminen analoge, mit protonenaktiven Substanzen leicht reagierende Cyclopentadienylverbindung $C_5H_5HgNR_2$ zu synthetisieren: Sowohl durch Komproportionierung von $Hg(C_5H_5)_2$ [4] mit stöchiometrischen Mengen $Hg[N(SiMe_3)_2]_2$ [5] als auch durch $LiCl$ -Abscheidung aus der Reaktion von C_5H_5HgCl mit *N*-Lithiohexamethyldisilazan gelingt die Isolierung von $C_5H_5HgN(SiMe_3)_2$ als Ausgangsverbindung zur Synthese von $C_5H_5HgN_3$ (Gl. 5–7).



(I)



(II)

Cyclopentadienylquecksilberazid, ein cremefarbenes Pulver, löst sich nur in THF, aus dem es in hellbraunen Kristallen erhalten werden kann. Die Substanz ist nicht schlagempfindlich, verpufft aber heftig in der Bunsenflamme unter Ausstossung von Russwölkchen. Bei längerem Lichtzutritt wird die Farbe zusehends dunkler, auch scheint nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur Polymerisation einzutreten, denn das Produkt löst sich dann nur noch teilweise in THF.

Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ von $(^1h\text{-})\text{C}_5\text{H}_5\text{HgN}(\text{SiMe}_3)_2$ (I) und $(^1h\text{-})\text{C}_5\text{H}_5\text{HgN}_3$ (II), aufgenommen in THF bei Raumtemperatur, sind einfach zu interpretieren: bei beiden Molekülen handelt es sich um nicht-starre Moleküle, d.h. die Protonen der Cyclopentadienylringe erscheinen äquivalent und ergeben nur ein Singulett im Spektrum. Symmetrisch zu diesem Signal treten noch durch Kopplung des magnetisch aktiven Quecksilberisotops ^{199}Hg (natürliche Häufigkeit 16.86%, Spin $I 1/2$) mit den Protonen des Rings Satellitensignale auf; typische Werte für diese Art der Kopplung in Quecksilbercyclopentadienylen sind aufgeführt in Tabelle 1.

Die $IR\text{-Spektren}$ beider Verbindungen I und II (vgl. Tabelle 2) sind in manchen Teilen vergleichbar und werden durch zahlreiche Schwingungen des Cyclopentadienylrestes bestimmt. Eine Aufnahme von Raman-Spektren war wegen der Zeretzlichkeit der Substanzen im Laserstrahl des Geräts nicht mög-

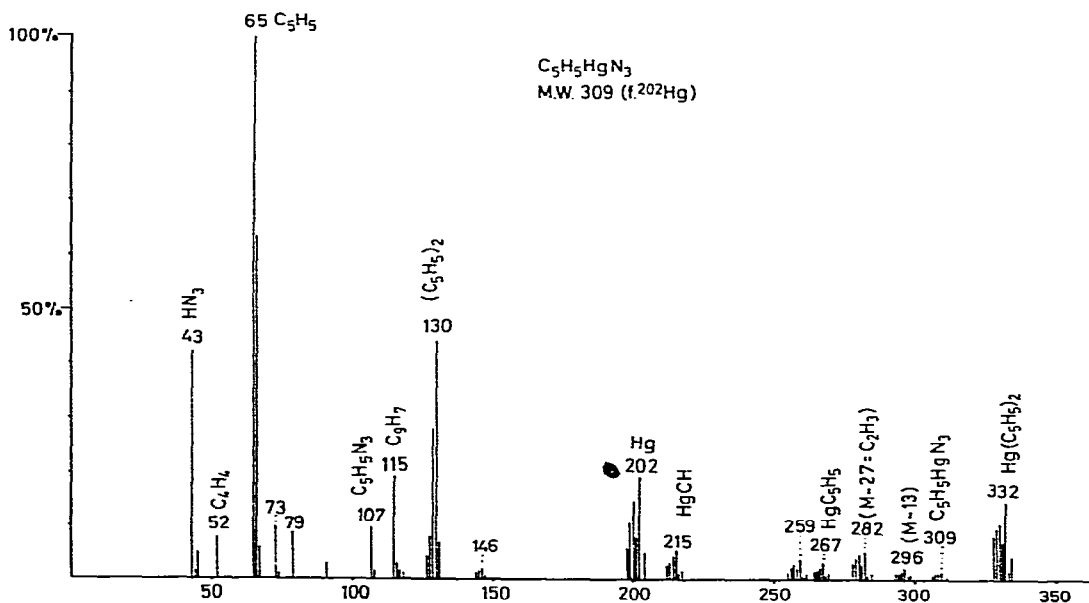


Fig. 1. Massenspektrum von $(^1h\text{-})\text{C}_5\text{H}_5\text{HgN}_3$, Ionenstoss-Ionisierung bei 70 eV.

TABELLE 1

¹H-NMR WERTE FÜR EINIGE QUECKSILBERCYCLOPENTADIENYLE

Verbindungen	Lösgs. Mittel	δ (C ₅ H ₅) (ppm)	² J(¹⁹⁹ HgC ₅ H ₅) (Hz)	Lit.
R-HgC ₅ H ₅				
C ₅ H ₅ -HgC ₅ H ₅	Benzol	5.84	66	4
C ₅ H ₅ -HgC ₅ H ₅	THF	5.95	71	6
CH ₃ -HgC ₅ H ₅	Benzol	6.00	48	1
C ₂ H ₅ -HgC ₅ H ₅	Benzol	6.00	41	1
Cl-HgC ₅ H ₅	THF	6.12	116	6
Br-HgC ₅ H ₅	THF	6.12	116	6
I-HgC ₅ H ₅	THF	6.12	114	6
N ₃ -HgC ₅ H ₅ (II)	THF	6.13	110	(Diese Arbeit)
(Me ₃ Si) ₂ N-HgC ₅ H ₅ (I)	THF	6.43	114	(Diese Arbeit)

lich, so dass eine wichtige Information zur Festlegung der genauen Molekülsymmetrie fehlt. Für *pentahapto*-gebundene Cyclopentadienylringe mit lokaler Symmetrie C_{5v} wären jedoch auch in den IR-Spektren schwache Absorptionen für eine totalsymmetrische C-H-Schwingung bei ca. 3100 cm⁻¹ sowie eine Ring-Pulsationsbewegung bei 1120 cm⁻¹ zu erwarten; letztere wird als ziemlich lagekonstant angesehen [7,8] und ist in unseren Spektren nicht zu finden.

Wir schlagen daher eine *monohapto*-Struktur (¹*h*-)C₅H₅HgX vor, wie sie auch in anderen Quecksilbercyclopentadienylen festgestellt wurde. Für C₅H₅HgN₃ werden noch zusätzliche, der kovalent gebundenen Azidgruppe zuzuordnende typische IR-Frequenzen beobachtet: die durch Fermi-Resonanz auftretenden Absorptionen $\nu_{as}(N_3) + 2x\delta(N_3)$ sowie $\nu_{as}(N_3) + \nu_s(N_3)$ erlauben eine sichere Zuordnung der Azid-Schwingungsmoden; man findet in (¹*h*-)C₅H₅HgN₃ $\nu_{as}(N_3)$ bei 2025 cm⁻¹, $\nu_s(N_3)$ bei 1257 cm⁻¹; im Vergleich zur HN₃ oder zu organischen Aziden findet sich ein deutlicher "Schwermetalleffekt" auf die Resonanzlage dieser Molekülschwingungen.

Das *Massenspektrum* von I zeigt einen relativ schwachen Molekülpeak mit einem für quecksilberhaltige Fragmente typischen Isotopenmuster; Abbaureaktionen und Bildung von Folgeprodukten durch Ionen-Molekülreaktionen bzw. H-Abstraktionen können anhand des Spektrums verfolgt werden, z.B. durch das Auftreten von C₅H₅N₃, (C₅H₅)₂, HN₃, C₅H₆ etc. [Hg(C₅H₅)₂]⁺-Ionen treten im Spektrum noch auf durch geringfügige Verunreinigungen von C₅H₅HgN₃ mit dem Ausgangsprodukt Hg(C₅H₅)₂, das nur dank seiner viel grösseren Flüchtigkeit mit messbarer Intensität zu sehen ist. Fig. 1 gibt das Massenspektrum von II wieder.

Ergebnis

Durch Komproportionierung von Hg(C₅H₅)₂ mit Hg[N(SiMe₃)₂]₂ erhält man eine neue, mit protonenaktiven Substanzen reagierende Cyclopentadienylquecksilberstickstoffverbindung (¹*h*-)C₅H₅HgN(SiMe₃)₂ (I). Reaktion von I bzw. von Hg(C₅H₅)₂ mit ätherischer HN₃ führen zu einem neuen Cyclopentadienylquecksilber-pseudohalogenid, (¹*h*-)C₅H₅HgN₃ (II). Beide Derivate besitzen hinsichtlich des Cyclopentadienyl ringes geringere Symmetrie als (lokale) C_{5v}; es wird eine *monohapto*-Struktur mit σ -gebundenen Cp-Liganden vorgeschlagen.

TABELLE 2

IR-SPEKTREN VON $C_5H_5HgN(SiMe_3)_2$ und $C_5H_5HgN_3$ ^a (KBr-Presslinge und Nujol-Spektren)

(a) $C_5H_5HgN(SiMe_3)_2$ (I)		(b) $C_5H_5HgN_3$ (II)	
Wellenzahl (cm^{-1}) und rel. Intensitäten	Versuchsweise Zuordnungen	Wellenzahl (cm^{-1}) und rel. Intensitäten	Versuchsweise Zuordnungen
3043m-s	$\nu(C-H)$	3340w 3285vw 3050w(br) 2950m	$\nu_{as}(N_3) + 2x\delta(N_3)$ $\nu_{as} + \nu_s(N_3)$ $\nu(C-H)$
2936m		2900w(sh) 2850w(sh) 2025vs	$\nu_{as}(N_3)$
1775w(br)		1630m-w(br)	$\nu(C=C)$
1618m-s(br) 1490w(br)	$\nu(C=C)$	1427m	$\delta(C-H)$
1395s	$\delta(CH_3)$	1372w-m	$\delta(C-H)$
1370s	(δCH)	1315w-m 1257s-vs	$2x\delta(N_3)$ $\nu_s(N_3)$
1272w 1248s		1224w(sh)	$\delta(C-H) + \delta(Ring)$
1180m-s 1115w	$\delta(CH_3)$ $\delta(Ring)$	1085m	$\delta(C-H)$
1061m 1025s	$\delta(C-H)$ $\delta(H-Ring)$	1015m	
972vs	$\delta(Ring) + \delta(C-H)$	962w	$\delta(Ring) + \delta(C-H)$
931m	$\delta(Ring)$	930w-m 895w-m	$\delta(Ring)$
880w 838s 825w(sh)	$\delta(Ring)$ $\rho(CH_3)$	815w(sh) 799s	$\delta(Ring)$
768vs	$\delta(Ring)$	755m-s	$\delta(Ring)$
707vs	$\nu(Si-C)$	701w-m 650m 642m 385vs	$\delta(N_3)$ $\nu(Hg-N)$ $\nu(Hg-C)(Cp)$
375vs	$\nu(Hg-C)(Cp)$		

^a Intensitätsbezeichnungen: w = schwach; m = mittel; s = stark; vs = sehr stark; sh = Schulter; br = breit.

Experimentelles

1. Spektren: IR-Spektren wurden mit Perkin-Elmer Geräten PE 457 und 477 aufgenommen; Plattenmaterialien waren KBr und CsJ. ¹H-NMR-Spektren wurden

mit einem T-60-Kernresonanzspektrometer der Fa. VARIAN erhalten; Massenspektren wurden mit einem Master 711 der Fa. Varian MAT aufgenommen.

2. *Analysen*: Elementaranalysen führten die Fa. A. Bernhardt, Elbach über Engelskirchen, sowie die Analytische Abteilung des FB Chemie, Philipps-Universität Marburg, durch.

3. *Ausgangsubstanzen* werden nach folgenden Literaturvorschriften erhalten: $\text{Hg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ [5]; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Hg}$ [4]; dabei konnte unser Verfahren folgendermassen optimiert werden: zu vorgelegtem, unverdünnten $\text{Hg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ gibt man unter N_2 -Atmosphäre einen grossen Überschuss an frisch destilliertem, auf ca. -20°C gekühlten monomeren Cyclopentadien, schüttelt um und lässt im Kühlschrank unter Abdunkelung bei ca. -20°C über Nacht reagieren. $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Hg}$ scheidet sich in prächtigen, gelben, langen Nadeln ab; die Ausbeute ist quantitativ.

$\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ erhält man durch Reaktion von $n\text{-BuLi}$ mit einem Überschuss an $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$, Reinigung erfolgt durch Destillation bzw. Umkristallisation. Me_3SiN_3 , ein Produkt der Fa. Fluka, wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

4. $(^1h\text{-})\text{C}_5\text{H}_5\text{HgN}(\text{SiMe}_3)_2$ aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{HgCl}$ und $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$. (a) $\text{C}_5\text{H}_5\text{HgCl}$: 2.4 g (7.2 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Hg}$ und 1.97 g (7.2 mmol) HgCl_2 wurden in THF gelöst und 10 Std. am Rückfluss gekocht; nach Abziehen des Lösungsmittels wurde mehrmals mit Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist analysenrein, die Ausbeute beträgt 97% d. Th. [9].

(b) $(^1h\text{-})\text{C}_5\text{H}_5\text{HgN}(\text{SiMe}_3)_2$: 4.37 g (14.5 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{HgCl}$ wurden zusammen mit 2.42 g (14.5 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 50 ml Toluol suspendiert; das Gemisch erwärmte sich und reagierte spontan; es wurde anschliessend während 3 Std. auf 100°C erwärmt. Nach Abziehen von Toluol wurde der Rückstand in Et_2O suspendiert, mehrmals gewaschen und getrocknet. Die Substanz ist sehr lichtempfindlich und verfärbt sich allmählich von hellbraun nach dunkelbraun: Fp. 120°C unter Zersetzung und Sublimation.

5. $(^1h\text{-})\text{C}_5\text{H}_5\text{HgN}(\text{SiMe}_3)_2$ aus $\text{Hg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Hg}$: 5.9 g (17.8 mmol) $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wurden in 50 ml absol. THF gelöst und 9.28 g (17.8 mmol) $\text{Hg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden am Rückfluss erhitzt und 1 Tag bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen von THF im Vakuum wurde die Substanz mit absol. Et_2O gewaschen, filtriert und im HV getrocknet. Man erhält 3.6 g cremefarbenes Pulver entspr. 47.5% d. Th. Ab 120°C tritt Sublimation unter gleichzeitiger Zersetzung ein. Die Substanz liefert befriedigende Elementaranalysen, wenn auch die Bestimmung von Quecksilber auf einige Schwierigkeiten stösst. $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 6.43 ppm; $\delta(\text{SiCH}_3)$ 0.01 ppm (int. TMS); $J(^{199}\text{Hg}-\text{C}_5\text{H}_5)$ 114 Hz. IR-Spektrum: siehe Tabelle 2.

6. $(^1h\text{-})\text{C}_5\text{H}_5\text{HgN}_3$ aus $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Hg}$ und HN_3 : Man legt einen grossen Überschuss ätherische HN_3 vor und tropft unter Eiskühlung eine Lösung von 4 g (12.0 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Hg}/\text{Et}_2\text{O}$ zu; nach 2 Tagen Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die zurückbleibende hellbraune Masse wird mit absol. THF aufgenommen und vom unlöslichen $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ getrennt. (Vorsicht! Trockenes $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ ist explosiv und detoniert schon bei geringer Berührung mit einem Spatel.) Durch Einengen der THF-Lösung zur Trockene erhält man braune, durchsichtige Kristalle vom Fp. 75°C ; bei weiterem Erhitzen wird die Substanz dunkler und zersetzt sich: diese Zersetzung tritt auch bei längerer Lichteinwirkung ein. Ausbeute an Reinsubstanz: ca. 60%

d. Theorie. $^1\text{H-NMR-Spektrum: } \delta(\text{C}_5\text{H}_5) \text{ 6.13 ppm (gegen int. TMS); } J(^{199}\text{Hg}-\text{C}_5\text{H}_5) \text{ 110 Hz. IR-Spektrum: siehe Tabelle 2. Massenspektrum: siehe Fig. 1. Analysen; Gef.: C, 20.78; H, 2.12; N, 14.77, } \text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{Hg ber.: C, 19.52; H, 1.64; N, 13.65; Hg, 65.19\%.$

7. $(^1h)\text{-C}_5\text{H}_5\text{HgN}_3$ aus $(^1h)\text{-C}_5\text{H}_5\text{HgN}(\text{SiMe}_3)_2$ und HN_3 : 4 g (9.4 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{HgN}(\text{SiMe}_3)_2$ werden in Et_2O suspendiert und bei Raumtemperatur mit einem grossen Überschuss ätherischer HN_3 versetzt. Man lässt 1 Tag rühren, zieht alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches im Vakuum ab, nimmt mit THF auf und frittet vom unlöslichen Teil ab. Aus der THF-Lösung erhält man ein Produkt, das mit dem aus $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Hg}/\text{HN}_3$ dargestellten identisch ist. $^1\text{H-NMR-Spektrum: siehe Versuche 6. IR-Spektrum: siehe Tabelle 2. Massenspektrum: siehe Fig. 1. Analysen: Gef.: C, 23.16; H, 2.13; N, 13.07. } \text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{Hg ber.: C, 19.52; H, 1.64; N, 13.65; Hg, 65.19\%.$

Dank

Die vorliegende Arbeit wurde aus Mitteln des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität durchgeführt. Besondere Unterstützung gewährten uns die Deutsche Forschungsgemeinschaft (für I.S.) und der VCI, Fonds der Chemischen Industrie e.V. (für J.L.); beiden Institutionen sei hiermit gedankt.

Literatur

- 1 J. Lorberth und F. Weller, *J. Organometal. Chem.*, **32** (1971) 145.
- 2 D. Seybold und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, **11** (1968) 1.
- 3 K. Dehnicke und A.-F. Shihada, *J. Organometal. Chem.*, **26** (1971) 157.
- 4 J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, **19** (1969) 189.
- 5 H. Bürger, W. Sawodny und U. Wannagat, *J. Organometal. Chem.*, **3** (1965) 113.
- 6 P. West, M.C. Woodville und M.D. Rausch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 5649.
- 7 H.P. Fritz, *Adv. Organometal. Chem.*, **1** (1964) 239.
- 8 J. Stadelhofer, J. Weidlein, P. Fischer und A. Haaland, *J. Organometal. Chem.*, **116** (1976) 55.
- 9 A.N. Nesmeyanov, G.G. Dvoryantseva, N.S. Kochetkova, R.B. Materikova und Yu.N. Sheinker, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **159** (1964) 847.
- 10 J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, **71** (1974) 159.