

METALLOMETHANE

III *. ¹H- UND ¹³C-NMR-UNTERSUCHUNGEN AN CHLOROQUECKSILBERMETHANEN CH_{4-n}(HgCl)_n **

DIETRICH K. BREITINGER *,

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1,
 D-8520 Erlangen (B.R.D.)*

KURT GEIBEL,

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg (B.R.D.)

WOLFRAM KRESS und RAYMOND SENDELBECK

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg (B.R.D.)

(Eingegangen den 22. Oktober 1979)

Summary

¹H and ¹³C NMR data are presented for chloromercurimethanes CH_{4-n}(HgCl)_n (1 ≤ n ≤ 4). The chemical shifts indicate increasing deshielding of ¹H, ¹³C and ¹⁹⁹Hg nuclei with increasing n. The coupling constants ¹J(C–H) and ²J(Hg–H) in the series are discussed in terms of changing 2s-contribution from carbon to the C–H and C–Hg bonds. The ¹J(Hg–C) couplings cannot be interpreted consistently with the other couplings on the basis of Fermi contact interaction alone; possible explanations for these discrepancies are suggested. On the whole, increasing degree n of mercuriation seems to cause increasing positive charges on hydrogen, carbon and mercury atoms and weakening of the C–Hg bonds.

Zusammenfassung

Für die Chloromercurimethane CH_{4-n}(HgCl)_n (1 ≤ n ≤ 4) werden ¹H- und ¹³C-NMR-Daten vorgestellt. Die chemischen Verschiebungen sprechen für zunehmende Entschirmung der Kerne ¹H, ¹³C und ¹⁹⁹Hg mit zunehmendem n. Die Kopplungskonstanten ¹J(C–H) und ²J(Hg–H) in der Verbindungsreihe werden mit Änderungen des 2s-Anteils von Kohlenstoff an den C–H- und C–Hg-

* Teil II als Tetraquecksilbermethane II, siehe [1].

** Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Helmut Behrens zu seinem 65. Geburtstag am 30. Mai 1980 gewidmet.

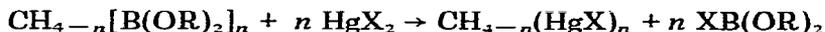
Bindungen erklärt. Die $^1J(\text{Hg}-\text{C})$ -Kopplungen können nicht konsistent mit den anderen Kopplungen auf der Basis von Fermi-Kontaktwechselwirkungen allein interpretiert werden; Erklärungsmöglichkeiten für diese Diskrepanzen werden vorgeschlagen. Insgesamt scheint wachsender Mercurierungsgrad n Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Quecksilber-Atome zunehmend zu positivieren und die C-Hg-Bindungen zu schwächen.

1. Einführung

In Erweiterung unserer Studien an Tetramercurimethanen (vgl. [1] und dort zitierte eigene Arbeiten) haben wir uns partiell mercurierten Methanen $\text{CH}_4-n(\text{HgX})_n$ zugewandt. Derartige Verbindungen sind teilweise zwar prinzipiell bekannt (vgl. [2] und dort angegebene Literatur), im Gegensatz zu den unter allen denkbaren Aspekten untersuchten Methylquecksilberverbindungen ($n = 1$) jedoch nur sehr wenig studiert worden. Ausser mit der Schwingungsspektrometrie dieser Verbindungen und ihrer Deuterio-Analogen [3] befassen wir uns mit deren NMR-Spektrometrie. ^{199}Hg -NMR-Studien [4] stehen kurz vor dem Abschluss; über Teilergebnisse unserer ^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen soll im folgenden berichtet werden.

2. Synthese und Eigenschaften der Verbindungen $\text{CH}_4-n(\text{HgCl})_n$

Auf Basis der Arbeiten von Matteson [2] werden Mercurimethane $\text{CH}_4-n(\text{HgX})_n$ prinzipiell zugänglich durch elektrophile Mercurierung entsprechender Dialkoxyborylmethane nach:



Tetramercurimethane werden bequemer durch Metathese von Tetrakis(acetoxymercuri)methan $\text{C}(\text{HgOOCCH}_3)_4$ erhalten [1]. Die hier besprochenen Mercurimethane zeigen hohe, insbesondere thermische Stabilität. Im Hinblick auf spektrometrische Studien wurden die Löslichkeiten der Verbindungen $\text{CH}_4-n(\text{HgCl})_n$ (II–IV) in verschiedenen Solventien getestet (Ergebnisse in Tabelle 1).

TABELLE 1

LÖSLICHKEITEN DER MERCURIMETHANE $\text{CH}_4-n(\text{HgCl})_n$ IN VERSCHIEDENEN SOLVENTIEN

	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
Solvens			
DMSO	++(0.65 M)	++(0.26 M)	+(0.10 M)
HMPT ^a	++	+	—
Pyridin	++	—	—
Tetramethylharnstoff	+	—	—
THF	(+)	(+)	—
Dioxan	(+)	—	—
Acetonitril	(+)	—	—

^a HMPT: Hexamethylphosphorsäuretriamid; ++ gut, + mässig, (+) wenig, — nicht merklich löslich. Die angegebenen Molaritäten beziehen sich auf bei Raumtemperatur gesättigte Lösungen.

$C(HgCl)_4$ ist nur noch in Dimethylsulfoxid (DMSO) ausreichend löslich; daher wurden alle Verbindungen in DMSO- d_6 NMR-spektrometrisch untersucht, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

3. NMR-spektrometrische Studien

3.1. Häufigkeitsverteilung von Mercurimethanen $CH_{4-n}(HgX)_n$ mit verschiedenem Anteil der Quecksilbernuklide

Da die zur Diskussion stehenden Verbindungen mehrere Quecksilberatome enthalten und in Quecksilber zwei magnetisch aktive Nuklide ^{199}Hg (Kerndrehimpulsquantenzahl $I = \frac{1}{2}$, natürliche Häufigkeit $p_{199} = 0.1684$) und ^{201}Hg ($I = \frac{3}{2}$, $p_{201} = 0.1322$) vorkommen, treten Moleküle mit verschiedenen Nuklidkompositionen auf. Dies lässt Komplikationen bei den NMR-Spektren erwarten. Unter diesem Gesichtspunkt erscheint es nützlich, die Häufigkeitsverteilung dieser Nuklidkompositionen zu analysieren. Entsprechende Ansätze bei ähnlichen Problemen liegen bereits vor [5].

Die relative Häufigkeit $P_n(x, y)$ von Molekülen $CH_{4-n}(^{199}HgX)_x(^{200}HgX)_{n-x-y}(^{201}HgX)_y$ als Funktion von n , x und y wird bestimmt durch die Multinomialverteilung (vgl. [6]):

$$P_n(x, y) = \frac{n!}{x!(n-x-y)!y!} \cdot p_{199}^x \cdot p_{200}^{(n-x-y)} \cdot p_{201}^y$$

hier und im folgenden stehen ^{200}Hg , bzw. p_{200} stellvertretend für sämtliche inaktive Nuklide.

Vermutlich durch das Quadrupolmoment des ^{201}Hg -Nuklids bedingte schnelle Relaxation unterdrückt mögliche Kopplungen dieses Kerns mit anderen aktiven Nukliden; jedenfalls sind Kopplungen mit ^{201}Hg bisher nie beobachtet worden. Unter diesen Voraussetzungen kann ^{201}Hg wie ^{200}Hg behandelt werden. Die Verteilungsfunktion vereinfacht sich damit zu einer Binomialverteilung:

$$\begin{aligned} P_n(x) &= \frac{n!}{x!(n-x)!} \cdot p_{199}^x (p_{200} + p_{201})^{(n-x)} \\ &= \frac{n!}{x!(n-x)!} \cdot p_{199}^x (1 - p_{199})^{(n-x)} \end{aligned}$$

Auf dieser Basis berechnete relative Häufigkeiten $P_n(x)$ von Nuklidkompositionen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Sollen weiterhin die relativen Häufigkeiten von Nuklidkompositionen bei Molekülen mit einem ^{13}C -Kern berücksichtigt

TABELLE 2

RELATIVE HÄUFIGKEITEN $P_n(x)$ VON NUKLIDKOMPOSITIONEN $CH_{4-n}(^{199}HgX)_x(^{200}HgX)_{n-x}$

n	x				
	0	1	2	3	4
1	0.8316	0.1684			
2	0.6916	0.2801	0.0284		
3	0.5751	0.3494	0.0708	0.0048	
4	0.4784	0.3875	0.1176	0.0159	0.0008

igt werden, so sind die Zahlen der Tabelle 2 mit dem Faktor 0.01108 zu multiplizieren.

3.2. $^1\text{H-NMR-Spektren}$

Zusätzlich zu den von Methylquecksilberverbindungen bekannten Charakteristika weisen die Protonenresonanzspektren der Mercurimethane $\text{CH}_4-n(\text{HgX})_n$ weitere Satelliten auf, die von Molekülen mit mehreren ^{199}Hg -Nukliden erzeugt werden. So finden sich im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von $\text{H}_2\text{C}(\text{HgCl})_2$, ausser dem Hauptsignal für $\text{H}_2\text{C}(^{200}\text{HgCl})_2$ -Moleküle und dem Satellitenpaar für $\text{H}_2\text{C}(^{199}\text{HgCl})(^{200}\text{HgCl})$, ein weiteres, $\text{H}_2\text{C}(^{199}\text{HgCl})_2$ zuzuordnendes Satellitenpaar als Teil eines Triplets, dessen zentrales Signal mit dem Hauptsignal zusammenfällt. Die Intensität der beobachtbaren Triplett-Komponenten ist der geringen Häufigkeit von $\text{H}_2\text{C}(^{199}\text{HgCl})_2$ (Tabelle 2) entsprechend gering. Die prinzipiell zu erwartenden $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ -Kopplungen können bei CW-Messung der $^1\text{H-NMR-Spektren}$ nicht beobachtet werden.

Im Gegensatz zu den Erfahrungen bei Methylquecksilberverbindungen gehen in der Reihe $\text{CH}_4-n(\text{HgCl})_n$ die mit n wachsenden chemischen Verschiebungen $\delta(^1\text{H})$ mit abnehmenden Kopplungskonstanten $^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})$ einher.

3.3. $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$

Den ohne $\{^1\text{H}\}$ -Entkopplung registrierten $^{13}\text{C-PFT-NMR-Spektren}$ können sofort die Parameter $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ und $^1J(^{199}\text{Hg}-^{13}\text{C})$ entnommen werden; die hierbei beobachteten Strukturen und Intensitätsverteilungen in den Multipletts entsprechend voll und ganz den Erwartungen. Nach Entkopplung liefern bei den Verbindungen I–III mit $n \leq 3$ 2000–5000 Pulse gute Spektren, dagegen sind bei $\text{C}(\text{HgCl})_4$ (IV) brauchbare Ergebnisse erst mit ca. 10^5 Pulsen zu erzielen. Nach entsprechender Erhöhung der Pulszahlen werden bei II und III auch die Satelliten für Moleküle mit zwei ^{199}Hg -Nukliden sichtbar; wegen des hohen Zeitaufwands wurde bei IV auf eine Verlängerung der Messung bis zum Auftreten der für $^{13}\text{C}(^{199}\text{HgCl})_2(^{200}\text{HgCl})_2$ zu erwartenden Satelliten verzichtet. Die Daten aus ^1H - und $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ finden sich in Tabelle 3. Die experimentell ermittelten Inten-

TABELLE 3

^1H - UND $^{13}\text{C-NMR-DATEN}$ FÜR MERCURIMETHANE $\text{CH}_4-n(\text{HgCl})_n$ IN $\text{DMSO-}d_6$. REFERENZ TMS

Fehlerbreiten der Angaben: $\delta(\text{H}) \pm 0.05$ ppm; $^2J(\text{Hg}-\text{H}) \pm 1$ Hz; $\delta(\text{C}) \pm 0.05$ ppm; $^1J(\text{C}-\text{H})$ und $^1J(\text{Hg}-\text{C}) \pm 1$ Hz.

n	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
$c(\text{mol dm}^{-3})^a$	1.0	0.65	0.26	0.10
$\delta(^1\text{H})(\text{ppm})$	0.77	1.30 ^c	1.59	
$^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})(\text{Hz})$	218	171 ^{b,c}	124 ^b	
$\delta(^{13}\text{C})(\text{ppm})$	5.85 ^d	20.23	35.80	50.91
$^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})(\text{Hz})$	137.3	147.2	153.8	
$^1J(^{199}\text{Hg}-^{13}\text{C})(\text{Hz})$	1678 ^d	1782 ^b	1827 ^b	1797

^a Konzentration c der bei Raumtemperatur gesättigten $\text{DMSO-}d_6$ -Lösungen. ^b Satelliten für Moleküle mit zwei ^{199}Hg -Nukliden bei höherer Verstärkung beobachtbar. ^c Nach [7]: $\delta(\text{H})$ 1.52 ppm, $^2J(\text{Hg}-\text{H})$ 173 Hz ($\text{DMSO-}d_6$). ^d Nach [8]: $\delta(\text{C})$ 6.03 ppm, $^1J(\text{Hg}-\text{C})$ 1665 Hz ($\text{DMSO-}d_6$, 0.5 M); nach [9]: $\delta(\text{C})$ 8.4 ppm, $^1J(\text{Hg}-\text{C})$ 1673.8 Hz ($\text{DMSO-}d_6$).

TABELLE 4

EXPERIMENTELLE UND THEORETISCHE INTENSITÄTSVERHÄLTNISSE I_x/I_0 DER SIGNALSYSTEME IN DEN ^1H - UND ^{13}C -NMR-SPEKTREN VON $\text{CH}_4-n(^{199}\text{HgCl})_x(^{200}\text{HgCl})_{n-x}$

		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
^1H	I_1/I_0	0.172	0.329	0.351	
	I_2/I_0	—	0.0281	0.050	
^{13}C	I_1/I_0	0.194	0.377	0.505	0.376
	I_2/I_0	—	0.0273	0.123	^a
Theorie	I_1/I_0	0.2025	0.4050	0.6075	0.8100
	I_2/I_0	—	0.0410	0.1230	0.2458
	I_3/I_0	—	—	0.0083	0.0332
	I_4/I_0	—	—	—	0.0017

^a Nicht ermittelt; siehe Text.

sitätsverhältnisse I_x/I_0 stehen den nach den Häufigkeitsverteilungen (Tabelle 2) theoretisch zu erwartenden Quotienten in Tabelle 4 gegenüber; hierbei bedeuten I_x bzw. I_0 die digital ausgegebenen Gesamtintensitäten der Multiplettsysteme für die Moleküle mit der dem Index entsprechenden Zahl von ^{199}Hg -Nukliden.

3.4. Diskussion der Ergebnisse

Die chemischen Verschiebungen $\delta(^1\text{H})$ und $\delta(^{13}\text{C})$ signalisieren zunehmende Entschirmung und Positivierung der entsprechenden Atome mit wachsendem Mercurierungsgrad n ; einen ähnlichen Gang zeigen auch die ^{199}Hg -Verschiebungen [4]. Besondere Aufmerksamkeit verdient die recht gute Additivität der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte mit einem Inkrement $\zeta_{\text{HgCl}} = (15.0 \pm 0.6)$ ppm für den Substituenten $\text{Hg}-\text{Cl}$. Derartige Additivitäten der ^{13}C -Shifts treten bei substituierten Methanen prinzipiell auf, werden in vielen Fällen jedoch erst nach Korrekturen deutlich [10].

Die Kopplungskonstanten $^2J(\text{Hg}-\text{H})$ und $^1J(\text{C}-\text{H})$ zeigen mit steigendem n in doppelter Hinsicht gegensätzliches Verhalten: während $^2J(\text{Hg}-\text{H})$ um nahezu 50 Hz für jede neu eingeführte Gruppe $\text{Hg}-\text{Cl}$ abfällt, steigt $^1J(\text{C}-\text{H})$ nur mässig an (gesamter Variationsbereich 17 Hz). Die für Alkylquecksilberverbindungen ausserordentlich grossen Konstanten $^1J(\text{Hg}-\text{C})$ verhalten sich uneinheitlich und durchlaufen bei $n = 3$ ein Maximum (1827 Hz); lediglich die $^1J(\text{Hg}-\text{C})$ -Werte in asymmetrischen geeignet substituierten Phenylquecksilberverbindungen erreichen noch grössere Beträge bis ca. 3200 Hz [8,9].

Es scheint inzwischen akzeptiert zu sein, dass die Kopplungen $^2J(\text{Hg}-\text{H})$ in Methylquecksilberverbindungen durch Fermi-Kontaktwechselwirkungen beherrscht werden [11]. Generell sind in Systemen $\text{H}-\text{C}-\text{X}$ die Kopplungen $^2J(\text{X}-\text{H})$ gegeben durch

$$\begin{aligned}
 ^2J(\text{X}-\text{H}) &= C \cdot \alpha_{\text{X}}^2 \cdot g_{\text{H}} \cdot g_{\text{X}} \cdot |\psi_{\text{X}n_s}(0)|^2 \cdot |\psi_{\text{H}1_s}(0)|^2 / \Delta E_{\text{X}} \\
 &= C' \cdot \alpha_{\text{X}}^2 \cdot a_{\text{X}n_s} \cdot a_{\text{H}1_s} / \Delta E_{\text{X}}
 \end{aligned} \quad (1)$$

dabei bedeuten α_{X}^2 den s -Charakter des Orbitals von X in der $\text{C}-\text{X}$ -Bindung, g_{H} und g_{X} die Kern- g -Faktoren, $|\psi_{\text{X}n_s}(0)|^2$ und $|\psi_{\text{H}1_s}(0)|^2$ die s -Elektronendichten am jeweiligen Kernort, $a_{\text{X}n_s}$ und $a_{\text{H}1_s}$ die Hyperfeinwechselwirkungskonstanten

und ΔE_x die mittlere Energie für den Singlett-Triplett-Übergang [12]. Der Einfluss der *s*-Elektronendichten an den Kernen wurde in EHMO-Studien für einfache Alkylquecksilberverbindungen verdeutlicht [13,14]. Andererseits sind die Kopplungen $^1J(\text{C-H})$ in simplen Fällen gegeben durch [15]:

$$^1J(\text{C-H}) = 500 \alpha_c^2 \quad (2)$$

Sofern entsprechende Zusammenhänge auch bei den hier diskutierten Verbindungen $\text{CH}_4 - n(\text{HgCl})_n$ gelten, kann aus dem Gang von $^1J(\text{C-H})$ auf mit *n* wachsende C(2*s*)-Anteile und damit Festigung der C-H-Bindungen geschlossen werden. Dieser Schluss wird gestützt durch deutlich mit *n* ansteigende symmetrische C-H-Valenzfrequenzen [3]. Als Konsequenz ergeben sich bei steigendem *n* sinkende C(2*s*)-Anteile in den C-Hg-Bindungen und damit wegen der abnehmenden Überlappung [16] Schwächung dieser Bindungen. Als Stütze für diese Argumentation können die mit wachsendem *n* abnehmenden Kraftkonstanten der C-Hg-Bindungen [17] angesehen werden. Obwohl in Gleichung 1 nicht enthalten, dürften die sinkenden C(2*s*)-Anteile einen Beitrag zur Absenkung des Parameters $^2J(\text{Hg-H})$ leisten. Die mit *n* ansteigende Positivierung sollte einerseits zu Kontrahierung der *s*-Orbitale im System H-C-Hg, andererseits zur Erhöhung der Anregungsenergie ΔE_x in Gleichung 1 führen. Welcher der beiden gegenläufigen Effekte dominiert, kann nicht vorhergesagt werden; die Messergebnisse favorisieren jedoch einen starken Einfluss von ΔE_x auf $^2J(\text{Hg-H})$.

Es ist bekannt, dass die Kopplungskonstanten $^1J(\text{Hg-C})$ starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel zeigen und gerade in DMSO Extremalwerte erreichen [8,9,18]. Der beobachtete Verlauf der $^1J(\text{Hg-C})$ -Werte als Funktion von *n* könnte daher auf Änderung der Solvationsverhältnisse zurückgeführt werden. Plausibel wäre mit *n* verstärkte Solvation der zunehmend positivierten Gruppierung H-C-Hg in I bis III und ebenso einleuchtend sterisch bedingte abgeschwächte Solvation bei IV. Als Konsequenz dieser beeinträchtigten Solvation besonders des zentralen C-Atoms in $\text{C}(\text{HgCl})_4$ müssen gestörte Spin-Gitter-Relaxation der ^{13}C -Kerne und Sättigungseffekte angenommen werden. Damit würden auch die Schwierigkeiten bei Messung der ^{13}C -NMR-Spektren von IV und anderen Tetramercurimethanen verständlich. Bei II und besonders III kann eine asymmetrische Solvathülle um die Gruppen -C-Hg-Cl und damit deren Knickung nicht ausgeschlossen werden. Eine derartige Deformation kann über Änderungen der Hybridisierung an Hg die Kopplungen $^1J(\text{Hg-C})$ beeinflussen [9]. Zunächst war als Mechanismus auch für diese Kopplungen Fermi-Kontaktwechselwirkung angenommen worden mit einem Fermi-Kontaktterm analog zu Gleichung 1 unter Berücksichtigung des C(2*s*)-Anteils; es wurde aber erkannt, dass dieser Mechanismus allein als Diskussionsbasis nicht ausreicht [9]. Nur mit Fermi-Kontakten können die $^1J(\text{Hg-C})$ -Kopplungen in den Verbindungen I bis IV nicht konsistent mit der bisherigen Diskussion der $^1J(\text{C-H})$ - und $^2J(\text{Hg-H})$ Kopplungen interpretiert werden. Eine Berücksichtigung zusätzlicher Beiträge von magnetischen Orbital-Dipol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu den $^1J(\text{Hg-C})$ -Kopplungen, wie von Kawasaki et al. [18] für Methylquecksilberverbindungen vorgeschlagen, könnte diese Inkonsistenz beseitigen.

Die Intensitätsquotienten I_x/I_0 aus ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren weichen von den theoretische Werten mehr oder weniger stark nach unten hin ab (Tabelle 4). Für $x = 2$ dürften die Fehler wegen der geringen Intensität der Satelliten über-

wiegend messtechnisch bedingt sein. Für $x = 1$ reicht diese Erklärung sicher nicht aus, und es muss nach einer substanzbedingten Ursache gesucht werden. Als solche bietet sich die Intensitätsverfälschung der Satelliten durch Relaxationseffekt der Quadrupol-Nuklide ^{35}Cl und ^{37}Cl an, die auch die ^{199}Hg -Kerne erfassen. Die auffällige Satellitenverbreiterung sowohl in ^1H - [19,20], als auch ^{13}C -NMR-Spektren [9] von Methylquecksilberiodid wurden in diesem Sinne interpretiert.

4. Experimentelles

^1H -NMR-Spektren der Verbindungen I bis IV in $\text{DMSO-}d_6$ wurden mit den Spektrometern JEOL JNM-C-60HL bei 60 MHz und JEOL JNM-PS-100 bei 100 MHz mit internem TMS-Standard gemessen. ^{13}C -NMR-Spektren der gleichen Lösungen wurden mit einem Spektrometer JEOL JNM-PFT-100 bei 25, 14 MHz registriert.

Darstellung der Verbindungen

Methylquecksilberchlorid H_3CHgCl (I) wurde nach Müller und Dathe [21] hergestellt. Bis(chloroquecksilber)methan $\text{H}_2\text{C}(\text{HgCl})_2$ (II) wurde nach Matteson et al. [7] synthetisiert. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in DMSO gelöst, die Lösung zur Abtrennung von Hg_2Cl_2 zentrifugiert und vorsichtig mit Methanol überschichtet. Das auskristallisierende II wurde i. V. getrocknet. Farblose Nadeln, Smp. 257°C . Ausbeute 92%. Analysenwerte: gef.: C, 2.59; H, 0.41; Hg, 81.3; Cl, 14.6. $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{Hg}_2$ ber.: C, 2.47; H, 0.41; Hg, 82.52; Cl, 14.60%.

Tris(chloroquecksilber)methan $\text{HC}(\text{HgCl})_3$ (III)

0.543 g (2.43 mmol) $\text{HC}[\text{B}(\text{OCH}_3)_2]_3$ [2] und 3.80 g (14.0 mmol) HgCl_2 wurden in 40 ml abs. THF unter N_2 gelöst und langsam eine Suspension von 0.285 g (7.51 mmol) CH_3OLi in 30 ml abs. THF unter Rühren zugetropft. Nach einiger Zeit bildete sich ein farbloser Niederschlag. Zur Aufarbeitung wurde nach 5 h mit Wasser verdünnt und der Bodenkörper abgesaugt. Die Reinigung erfolgte wie bei II. Farblose Kristalle, Zers. $> 320^\circ\text{C}$. Ausbeute 1.09 g (1.51 mmol) $\hat{=}$ 62.1%. Analysenwerte: Gef.: C, 1.93; H, 0.15; Hg, 82.4; Cl, 14.4. CHCl_3Hg_3 ber.: C, 1.66; H, 0.14; Hg, 83.43; Cl, 14.77%.

Tetrakis(chloroquecksilber)methan $\text{C}(\text{HgCl})_4$ (IV) wurde wie schon beschrieben [1] dargestellt.

Anerkennung

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Brodersen, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, für Bereitstellung von Institutsmitteln und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 D.K. Breitinger, W. Morell und K. Grabetz, Z. Naturforsch. B, 34 (1979) 390.
- 2 D.S. Matteson in Gmelin, Handb. der Anorg. Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 48, Teil 16, Berlin, 1977, S34 ff.

- 3 D.K. Breitinger und W. Kress, in Vorbereitung.
- 4 K. Ishiwada, D.K. Breitinger, W. Kress, R. Sendelbeck und K. Geibel, in Vorbereitung.
- 5 W. Seitelschmidt, Dissertation, Universität Erlangen, 1972.
- 6 A.M. Mood und F.A. Graybill, Introduction to the Theory of Statistics, McGraw-Hill, New York, 1963, p. 69.
- 7 D.S. Matteson und P.G. Allies, *J. Organometal. Chem.* 54 (1973) 35.
- 8 N.K. Wilson, R.D. Zehr und P.D. Ellis, *J. Magn. Resonance*, 21 (1976) 437.
- 9 A.J. Brown, O.W. Howarth und P. Moore, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 1589.
- 10 J. Mason, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1038.
- 11 J.V. Hatton, W.G. Schneider und W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1330.
- 12 G.W. Smith, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 435.
- 13 J. Relf, R.P. Cooney und H.F. Henneike, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 75.
- 14 H.F. Henneike, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5945.
- 15 B.E. Mann in R.K. Harris und B.E. Mann (Eds.), *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, 1978, p. 95, und dort zitierte Literatur.
- 16 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl. (Nachdr.), Verlag Chemie, Weinheim, 1968/1973, p. 116.
- 17 D.K. Breitinger, W. Kress und R. Sendelbeck, 9th Intern. Conf. Organometal. Chem., Sept. 3-7, 1979, Dijon/France, Abstr. A67.
- 18 Y. Kawasaki, M. Aritomi und J. Iyoda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49 (1976) 3478.
- 19 N.S. Ham, E.A. Jeffery, T. Mole und S.N. Stuart, *Chem. Commun.*, (1967) 254.
- 20 D.N. Ford, P.R. Wells und P.C. Lauterbur, *Chem. Commun.*, (1967) 616.
- 21 R. Müller und C. Dathe, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 235.