

Journal of Organometallic Chemistry, 395 (1990) C23–C25
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21200PC

Preliminary communication

2,4,6-Tri-*t*-butylphenylseleno-Verbindungen von Gold(I) und Quecksilber(II)

Irle Wagner und Wolf-Walther du Mont *

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Str. 9–11, D-2900 Oldenburg (Deutschland)

(Eingegangen den 13. Juni 1990)

Abstract

Triphenylphosphane(2,4,6-tri-*t*-butylphenylseleno)gold(I) and bis-(2,4,6-tri-*t*-butylphenylseleno)mercury(II) are obtained from chloro(triphenylphosphane)gold(I) or mercury dichloride with lithium(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)selenide and with trimethyl(2,4,6-tri-*t*-butylphenylseleno)silane, respectively. Molecular mass determinations and ^1H , ^{13}C and ^{77}Se NMR spectra indicate that both new compounds are monomeric in solution.

Die Untersuchung der Koordinationsweisen von Selen und Organoselenverbindungen an Schwermetalle ist seit Jahren zunehmend Ziel metallorganischer und bioanorganischer Arbeiten geworden [1], die Effekte extrem raumerfüllender Organoselenliganden wurden jedoch kaum studiert.

Durch Verwendung des extrem sperrigen 2,4,6-Tri-*t*-butylphenylseleno-Substituenten gelangen kürzlich Darstellung und Strukturanalyse der ersten trigonalplanaren Selenophenolat-Komplexe von Germanium(II) [2] und Cadmium(II) [3]. Letztere Arbeit veranlasst uns, kurz über die gelungene Darstellung der in Lösung monomeren 2,4,6-Tri-*t*-butylphenylselenophenolate von Quecksilber(II) und Triphenylphosphangold(I) [4] zu berichten.

Ergebnisse

*Darstellung von Triphenylphosphan(2,4,6-tri-*t*-butylphenylseleno)gold(I)* 1. Gibt man zu einer frisch bereiteten Lösung von Lithium(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)selenid in Tetrahydrofuran [4] bei -20°C die entsprechende Menge an Chloro(triphenylphosphan)gold(I) in THF, so erhält man nach Aufarbeitung aus Toluol/Pentan den reinen Goldkomplex 1 in 40% Ausbeute als farblose Kristalle vom Schmp. 128°C (korrekte Analysendaten liegen vor [4]), monomer in CHCl_3 (vaporimetr.). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.32$ (s, 9H) 2.21 (s, 18H), 6.84–9.96 (m, 9H), 7.15–7.21 (m, 6H), 7.71 (s, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, C_6D_6) $\delta = 31.76$, 33.36, 35.0, 39.84,

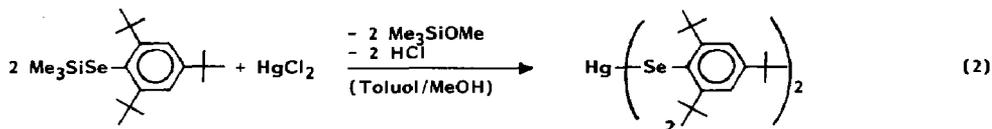
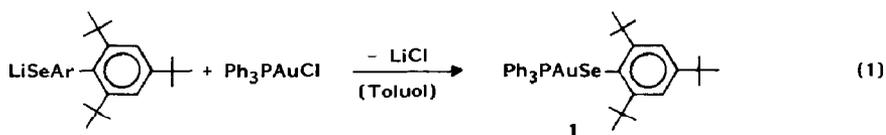
121.94, 129.0 [$^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) \pm 9.4 \text{ Hz}$], 131.14, 134.29 [$^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) \pm 14.2 \text{ Hz}$], 155.02. ^{31}P -NMR (121.51 MHz) $\delta = 47$. ^{77}Se -NMR (57.24 MHz) $\delta = 170.6$ (d), $^2J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P}) = \pm 41 \text{ Hz}$.

*Darstellung von Bis(2,4,6-tri-*t*-butylphenylseleno)quecksilber(II) 2.* Versetzt man eine Lösung von Trimethyl(2,4,6-tri-*t*-butylphenylseleno)silan [4] in Toluol bei -20°C mit einem halben Äquivalent an HgCl_2 , gelöst in Methanol, so bildet sich innerhalb 2 h ein gelber Niederschlag der Quecksilberverbindung 2. Umkristallisation des Rohproduktes aus Toluol liefert reines 2 als gelbe Kristalle, die in Toluol monomer löslich sind (vaporimetr.). 2 zersetzt sich oberhalb 217°C ; die Verbindung verdampft monomer (MS [EI, 70 eV] m/z 850, korrekte Isotopenverteilung). Korrekte Analysendaten liegen vor. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6) $\delta = 1.33$ (s, 18H), 1.60 (s, 36H), 7.44 (s, 4H). ^{13}C -NMR (75.47 MHz, C_6D_6) $\delta = 31.65, 32.74, 34.99, 39.10, 122.46, 149.27, 155.13$. ^{77}Se -NMR (57.24 MHz, C_6D_6) $\delta = 273$, keine ^{199}Hg -Satelliten im Abstand $\leq 2500 \text{ Hz}$ vom Hauptsignal aufgelöst.

Diskussion

Goldkomplex 1 und Quecksilberverbindung 2 werden nach Gl. 1, 2 als thermisch beständige Molekülverbindungen isoliert, die in Aromaten und Halogenkohlenwasserstoffen gut löslich sind.

Molmassenbestimmungen zeigen, dass 1 und 2 in Lösung monomer vorliegen; die lineare Koordinationsgeometrie an Au(I) ist im Einklang mit dem Auftreten eines Dublettsignals [$^2J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P}) \pm 41 \text{ Hz}$] im ^{77}Se -NMR-Spektrum von 1. Das Nicht-Auffinden von $^1J(^{199}\text{Hg}, ^{77}\text{Se})$ im ^{77}Se -NMR-Spektrum von 2 bedarf weiterer Überprüfung. Die weniger sperrigen Verbindungen $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ verhalten sich offenbar kinetisch labil [5,6], bisherige Strukturuntersuchungen zeigten, dass Quecksilber-Alkylselenolate $[\text{Hg}(\text{SeR})_2]_x$ und $[\text{Hg}(\text{Cl})\text{SeR}(\text{Py})_n]_x$ ($n = 1, 0.5$; R = Me, Et, *t*-Bu) Quecksilber der Koordinationszahl 4 und verbrückendes Selen der Koordinationszahl 3 enthalten [7]. Das Massenspektrum von 2 belegt, dass diese Verbindung als Monomer verdampft. Die zu 2 analoge Cadmiumverbindung steht in einem Assoziations-/Dissoziationsgleichgewicht (fest: dimer, in Lösung



Dissoziation zum Monomeren), sie gibt im Massenspektrum ebenfalls den Molpeak des Monomeren [3].

⁷⁷Se-DNMR-Messungen und Kristallstrukturuntersuchungen an **2** sind vorgesehen.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung.

Literatur

- 1 H.J. Gysling, Ligand properties of organic selenium and tellurium compounds, in S. Patai und Z. Rappoport (Eds.), *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 1, Wiley, Chichester 1986, p. 679.
- 2 W.-W. du Mont, L. Lange, S. Pohl und W. Saak, *Organometallics*, 9 (1990) 1395.
- 3 M. Bochmann, K. Webb, M. Harman und M.B. Hursthouse, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 703.
- 4 W.-W. du Mont, S. Kubiniok, L. Lange, S. Pohl, W. Saak und I. Wagner, *Chem. Ber.*, (1990) im Druck.
- 5 T. Birchall, R.J. Gillespie und S.L. Vekris, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 1672.
- 6 P. Peringer, *Monatsh. Chem.*, 111 (1980) 1245.
- 7 A.P. Arnold und A.J. Canty, *Inorg. Chim. Acta*, 55 (1981) 171; A.P. Arnold, A.J. Canty, B.W. Skelton und A.H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982) 607.