

Darstellung von Organoquecksilber—Stickstoffverbindungen durch Synproportionierung

Paul Peringer

Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
Universität Innsbruck, A-6020 Innsbruck, Österreich

(Eingegangen 27. November 1978. Angenommen 28. Januar 1979)

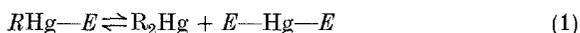
Synthesis of Organomercury—Nitrogen Compounds by Synproportionation

The exchange reaction of R_2Hg and $>N-Hg-N<$ compounds yielding organomercury—nitrogen compounds may be widely applied, as shown here in the synthesis of *N*-phenylmercury-amides, -imides, -heterocycles and -triazenes.

(*Keywords: Mercury, organic nitrogen compounds; Synproportionation*)

Einleitung

Das Gleichgewicht der Austauschreaktion



liegt für $E =$ (Pseudo)halogen und für Quecksilbersalze von Sauerstoffsäuren auf der linken Seite (Synproportionierung) und wird nur durch „Symmetrisierungsreagentien“ wie z. B. Komplexbildner oder Reduktionsmittel nach rechts verschoben (Symmetrisierung). Eine Ausnahme davon bilden Verbindungen R_2Hg mit ionischem $Hg-C$ -Bindungscharakter. Keine einheitliche Reaktionsweise scheint dagegen für andere Elemente E zu bestehen:

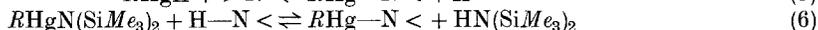
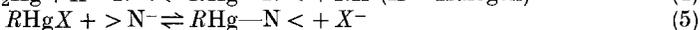
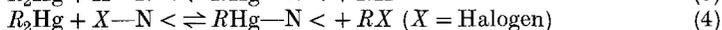
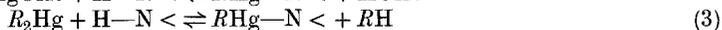
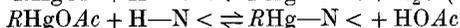
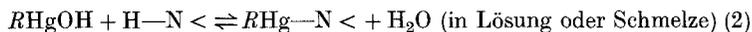
$E = C$: Synproportionierungen werden nur in Sonderfällen mit Erfolg zur Synthese von $RHgR'$ eingesetzt. Weiters ist bei anderen Darstellungsverfahren von unsymmetrischen Diorganoquecksilber-Verbindungen auf niedrige Reaktionstemperaturen zu achten, um die Symmetrisierung hintanzuhalten.

Für $E = Si$ liegt das Gleichgewicht je nach den Substituenten an Si und Hg auf der linken oder rechten Seite von (1). Die Synthese von Organoquecksilber—Germanium-Verbindungen durch Synproportio-

nierung wurde beschrieben¹. Für $E = \text{Sn}$ dürfte der Übergangszustand von (1) energetisch günstiger liegen als für $E = \text{Si}^2$.

Bisthiolatoquecksilber-Verbindungen bilden, soweit bekannt, gemäß (1) die entsprechenden S-Organoquecksilberverbindungen.

Quecksilber bildet mit angenähert sp^2 hybridisiertem Stickstoff anorganischer und organischer Verbindungen (in der Folge durch $-\text{N} <$ symbolisch dargestellt) Verbindungen $>\text{N}-\text{Hg}-\text{N} <$ ³ und $>\text{N}-\text{Hg}-R$ ($R = \text{Alkyl}$ bzw. Aryl). Letztere wurden bislang hauptsächlich nach einer der folgenden Methoden synthetisiert:



Über die Lage des Gleichgewichtes (1) für $E = \text{N}$ bzw. dessen Anwendbarkeit für die Synthese von Organoquecksilber-Stickstoffverbindungen, ist mit Ausnahme der unlängst veröffentlichten Herstellung von $\text{CpHgN}(\text{SiMe}_3)_2$ aus Cp_2Hg und $\text{Hg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ nicht bekannt⁴.

Es war daher von Interesse das Synproportionierungsverhalten von $>\text{N}-\text{Hg}-\text{N} <$ -Verbindungen zu untersuchen.

Ergebnisse

Von folgenden Verbindungen wurden nach Verfahren (1) N-(Phenylquecksilber)-Derivate hergestellt:

(Die entsprechenden $>\text{N}-\text{Hg}-\text{N} <$ -Verbindungen werden mit einem den Nummern nachgestellten a, die Phenylquecksilber-Derivate mit einem nachgestellten b, bezeichnet.)

- (1) Acetamid
- (2) Propanamid
- (3) Benzamid
- (4) N-2-Pyridinyl-acetamid
- (5) 4-Methyl-benzolsulfonamid
- (6) N-Phenyl-methansulfonamid
- (7) 2,5-Pyrrolidindion
- (8) 1H-Isoindol-1,3(2H)-dion
- (9) 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on-1,1-dioxid
- (10) 1H-Benzotriazol
- (11) 2(1H)-Pyridinon
- (12) 1,3-Diphenyl-1-triazen
- (13) 1,3-Bis(2-fluorphenyl)-1-triazen.

Die Identität der durch Synproportionierungen hergestellten Verbindungen mit den nach Verfahren (2) hergestellten Vergleichsproben wurde durch die Kongruenz der IR-Spektren und durch (Misch-)schmelzpunktbestimmungen sichergestellt.

Die Liste zeigt die Anwendbarkeit von Reaktion (1) für die Synthese von N-organoquecksilbersubstituierten primären und sekundären aliphatischen und aromatischen Carbonsäure- (1—4) und Sulfonsäureamiden (5—6), Carbonsäureimiden (7—8), Carbonsulfonsäureimiden (9), Heterocyclen (10—11) und Triazenen (12—13) an jeweils einigen Beispielen. Zusammen mit der Anwendung auf Quecksilberamine⁴ sind somit die wichtigsten Substanzklassen mit Quecksilber—Stickstoff-Bindungen abgedeckt.

Das Gleichgewicht liegt bei allen beschriebenen Verbindungen unabhängig vom Lösungsmittel ganz auf der linken Seite von Gl. (1). Beim Erhitzen schwerflüchtiger Produkte in Substanz bildet sich dagegen wie bei anderen Organoquecksilbersalzen⁵ Diphenylquecksilber zurück. So werden die in den Massenspektren der Organoquecksilbertriazene vorhandenen $(C_6H_5)_2Hg^+$ -Ionen auf eine thermische Symmetrisierung zurückgeführt⁶. Das Auftreten von $(C_6H_5)_2Hg^+$ wurde auch in den Massenspektren der anderen hier beschriebenen Produkte durchwegs beobachtet. Dies gilt auch für Proben, die zur Vermeidung von $(C_6H_5)_2Hg$ -Verunreinigungen nach Verfahren (2) oder unter Verwendung eines $>N—Hg—N<$ -Überschusses nach Verfahren (1) hergestellt wurden. Die Anwesenheit von Cp_2Hg^+ im Massenspektrum von $CpHgN(SiMe_3)_2$ wird dagegen auf eine Verunreinigung zurückgeführt⁴.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden von KBr- bzw. PE-Preßlingen mit einem Perkin-Elmer 180, die Massenspektren mit einem Varian Mat CH 7, die Analysen mit einem Heraeus EA 415 Automaten erhalten. 1a—3a, 5a, 7a—9a und 11a—12a wurden nach Literaturvorschriften⁷ hergestellt.

4a und 6a wurden durch Erhitzen von gelbem Quecksilberoxid in Ethanol mit einem Überschuß Amid unter Rühren bis zur Entfärbung erhalten.

Bis(N-2-pyridinyl-acetamidato-N)quecksilber (4a): farbl. Krist., Schmp. 234 °C.

$C_{14}H_{14}HgN_4O_2$. Ber. C 35,71, H 3,00, N 11,90.
Gef. C 35,80, H 3,11, N 11,94.

Bis(N-phenyl-methansulfonamidato-N)quecksilber (6a): farbl. Krist., Schmp. 225 °C.

$C_{14}H_{16}HgN_2O_4S_2$. Ber. C 31,08, H 2,98, N 5,18.
Gef. C 31,00, H 3,09, N 5,14.

10a wurde durch vorsichtiges Erhitzen von gelbem HgO mit einem Überschuß 10 unter Rühren bis zur Entfärbung erhalten.

Bis(1-H-benzotriazolato-N)quecksilber (10 a): weißes krist. Pulver, schmilzt nicht bis 330 °C.

$C_{12}H_8HgN_6$. Ber. C 33,00, H 1,85, N 19,24.
Gef. C 32,73, H 1,77, N 19,10.

13 a wurde analog **12 a**⁷ hergestellt.

Bis[1,3-bis(2-fluorphenyl)-1-triazenato-N]quecksilber (13 a): gelbe Krist., Schmp. 174 °C.

$C_{24}H_{16}F_4HgN_6$. Ber. C 43,35, H 2,43, N 12,64.
Gef. C 43,47, H 2,43, N 12,64.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von N-Organo-quecksilberverbindungen durch Synproportionierung

Äquivalente Mengen $>N-Hg-N<$ und Diphenylquecksilber (Merck) werden in einem geeigneten Lösungsmittel (**1 a**—**9 a** und **11 a** in Ethanol, **10 a** in DMF, **12 a**—**13 a** in Toluol) unter Erwärmen bis zur Auflösung gerührt und dann kurz auf 110 °C bzw. zum Sieden erhitzt. Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ.

Die Vergleichsproben **1 b**—**3 b**, **5 b** und **7 b**—**11 b** wurden gemäß⁷, **12 b**—**13 b** nach⁶ hergestellt.

Phenyl(N-2-pyridinyl-acetamidato-N)quecksilber (4 b): farbl. Krist., Schmp. 120 °C.

$C_{13}H_{12}HgN_2O$. Ber. C 37,82, H 2,93, N 6,79.
Gef. C 37,99, H 3,04, N 6,85.

Phenyl(N-phenyl-methansulfonamidato-N)quecksilber (6 b): farbl. Krist., Schmp. 147 °C.

$C_{13}H_{13}HgNO_2S$. Ber. C 34,86, H 2,93, N 3,13.
Gef. C 34,95, H 3,07, N 3,11.

Dank

Mein Dank gilt Prof. Dr. A. Engelbrecht und Prof. Dr. K. E. Schwarzhanz für die Ermöglichung der Arbeit, und dem Fonds zur Förderung der Wissenschaft, Wien, für die Bereitstellung von Meßgeräten.

Literatur

- 1 O. A. Kruglaya, L. I. Belousova, N. P. Aktaev, G. A. Sokol'skii und N. S. Vyazankin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1977**, 2800.
- 2 T. N. Mitchell, J. Organomet. Chem. **71**, 27 (1974).
- 3 D. Breitingner und K. Brodersen, Angew. Chem. **82**, 379 (1970).
- 4 I. Sarraje und J. Lorberth, J. Organomet. Chem. **146**, 113 (1978).
- 5 L. G. Makarova, in: E. I. Becker, M. Tsutsui (Hrsg.), Organometallic reactions. New York: Wiley-Interscience. 1971.
- 6 P. Peringer, Z. Naturforsch. **33 b**, 1091 (1978).
- 7 a) L. G. Makarova und A. N. Nesmeyanov, The Organic Compounds of Mercury. Amsterdam: North Holland Publ. Comp. 1967; b) H. Straub, K. P. Zeller und H. Leditschke, in: E. Müller (Hrsg.), Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 13/2 b. Stuttgart: G. Thieme. 1974.