

Über die Trimethylphosphin-Komplexe einiger Quecksilber(II)-Verbindungen

Hubert Schmidbaur* und Karl-Heinz Rählein

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Landwehr

Eingegangen am 9. April 1973

Methylquecksilberchlorid bildet mit Trimethylphosphin nur einen ionisch aufgebauten 1:1-Komplex, $[\text{CH}_3\text{HgP}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$, dessen Liganden bei einem Überangebot an Phosphin einem raschen Austauschprozeß unterliegen. Bei Gegenwart von überschüssigem CH_3HgCl wird der Ligand zwischen dem 1:1-Komplex und CH_3HgCl ausgetauscht, wie durch NMR-Untersuchungen leicht nachweisbar ist. — Quecksilber(II)-chlorid, -bromid, -jodid, -acetat, -cyanid, -rhodanid und -nitrat lagern demgegenüber bis zu 4 Phosphinmoleküle an und gehen dabei teilweise in durch das Gegen-Ion verbrückte, mehrkernige Komplexe, teilweise in Koordinationsverbindungen mit ionischem Strukturprinzip oder in nichtdissociierte monomere Addukte über. Die zahlreichen in diesen Systemen existierenden neuen Verbindungen wurden konduktometrisch untersucht und ihre Infrarot-, Raman- und ^1H - sowie ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen. Nach diesen Ergebnissen tritt bei den 1:1-Komplexen der Halogenide eine Halogenverbrückung zum Dimeren auf, während die Pseudothalogenide über CN bzw. SCN oligomerisieren. Die 1:2-Verbindungen enthalten mit Ausnahme des Cyanids die linear konfigurierten $[(\text{CH}_3)_3\text{PHgP}(\text{CH}_3)_3]^{2\oplus}$ -, die 1:3- und 1:4-Komplexe entsprechend $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_3\text{Hg}^{2\oplus}$ - bzw. $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_4\text{Hg}^{2\oplus}$ -Ionen. Letztere sind typisch für Rhodanid und Nitrat. In Lösung treten in allen Fällen Liganden austauschprozesse auf, die mit zunehmender Ligandenstärke der Gegen-Ionen und mit steigender Zahl der Phosphinliganden stärker begünstigt werden.

The Trimethylphosphine Complexes of Some Mercury(II) Compounds

Trimethylphosphine reacts with methylmercury chloride to form only a 1:1 complex, $[\text{CH}_3\text{HgP}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$. However, the ligand is subject to a rapid exchange process in solutions containing excess phosphine. In the presence of excess CH_3HgCl the phosphine ligand is exchanged between the 1:1 complex and the CH_3HgCl molecule, as can be shown by n.m.r. spectroscopy. — In contrast mercury(II) chloride, bromide, iodide, acetate, cyanide, thiocyanate, and nitrate can add up to four phosphine molecules with formation of gegenion-bridged polynuclear complexes, ionic coordination compounds, or nondissociated adduct molecules. The many new species appearing in these systems have been investigated by conductivity measurements as well as infrared, Raman, ^1H - and ^{31}P n.m.r. spectroscopy. According to these results the 1:1 halide complexes exist as halogen-bridged dimers, whereas the pseudothalogenides oligomerize through the CN and SCN groups, resp. With exception of the cyanide, the 1:2 complexes contain linear $[(\text{CH}_3)_3\text{PHgP}(\text{CH}_3)_3]^{2\oplus}$ units, and the 1:3 and 1:4 complexes form $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_3\text{Hg}^{2\oplus}$ and $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_4\text{Hg}^{2\oplus}$ cations, resp. The latter are typical for thiocyanate and nitrate. In all cases ligand exchange processes occur in solution, which are more strongly favored with increasing ligand strength of the gegenion and with an increasing number of phosphine molecules.

Der Koordinationschemie des Quecksilbers und vor allem der einfachen Organo-quecksilberverbindungen vom Typ $R\text{HgX}$ kommt neuerdings wieder großes Interesse zu, weil aktuelle Umweltprobleme eine genaue Kenntnis des komplexchemischen Verhaltens dieses in vielen Verbindungen toxischen Elements notwendig machen¹⁾. Zwar liegt in der Literatur schon umfangreiches, sehr heterogenes und wenig übersichtliches Material vor, das aber schwer systematisch zu ordnen ist²⁾.

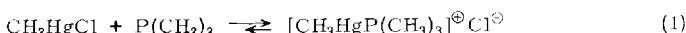
Zu den stärksten Komplexbildnern gegenüber Quecksilber gehören Phosphor- und Schwefelverbindungen^{1, 2)}. Aufbauend auf Untersuchungen an entsprechenden Koordinationsverbindungen des Kupfers und Silbers³⁾, vor allem aber des Golds⁴⁾, haben wir uns auch mit den Komplexen des Quecksilbers beschäftigt, in denen *Trimethylphosphin* als der einfachste Vertreter der Reihe der Triorganophosphine als Ligand auftritt. Damit sollten die Verhältnisse sich so übersichtlich wie möglich gestalten.

Unter den einschlägigen Untersuchungen in anderen Laboratorien aus den letzten Jahren sind vorweg die von *Goggin et al.*⁵⁾ sowie von *Coates et al.*⁶⁾ zu nennen. Das dort an anderen Beispielen erarbeitete spektroskopische Material erlaubte wichtige Vergleiche mit den hier mitgeteilten Daten. Dazu kommt noch die umfangreiche klassische Arbeit von *Evans, Mann, Peiser und Purdie*⁷⁾.

Aus diesen Untersuchungen ist bekannt, daß HgX_2 -Verbindungen mit Phosphinen vor allem 1:1- und 1:2-Komplexe bilden und daß daneben auch noch Addukte mit geringerem⁷⁾, offenbar nicht aber mit höherem PR_3 -Gehalt existieren. Der Frage nach der Multikoordination ($\text{KZ} > 2$) galt deshalb hier, wie bei den Gold(I)-Komplexen⁴⁾, besonderes Interesse.

A. Das System Methylquecksilberchlorid / Trimethylphosphin

CH_3HgCl bildet mit $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ einen farblosen, kristallinen 1:1-Komplex^{6a)}, der analytisch und IR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert ist. Die Substanz ist jedoch instabil und disproportioniert langsam unter Bildung von Dimethylquecksilber und Bis(trimethylphosphin)quecksilberdichlorid. Sie ist stark hygroskopisch, schmilzt nur unter Zersetzung und ist auffallend gut in Wasser löslich.



1) 1a) *J. M. Wood* in *Advances in Environmental Science und Technology*, Bd. 2, S. 39, *J. N. Pitts* und *R. L. Metcalf*, Herausgeber, Wiley-Interscience, New York 1971. — 1b) *S. Libich* und *D. L. Rabenstein*, *Anal. Chem.* **45**, 118 (1973).

2) *D. Grdenic*, *Quart. Rev.* **19**, 303 (1965).

3) *H. Schmidbaur, J. Adlkofer und K. Schwirten*, *Chem. Ber.* **105**, 2985 (1972).

4) *H. Schmidbaur und R. Franke*, *Chem. Ber.* **105**, 2985 (1972).

5) 5a) *P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, S. R. Haddock und J. G. Eary*, *J. C. S. Dalton* **1972**, 647. — 5b) *P. L. Goggin und L. A. Woodward*, *Trans. Faraday Soc.* **58**, 1495 (1962).

6) 6a) *G. E. Coates und A. Lauder*, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1857. — 6b) *R. J. Cross, A. Lauder und G. E. Coates*, *Chem. Ind. (London)* **40**, 2013 (1962). — 6c) *G. E. Coates und D. Ridley*, *J. Chem. Soc.* **1964**, 166.

7) *R. C. Evans, F. G. Mann, H. S. Peiser und D. Purdie*, *J. Chem. Soc.* **1940**, 1209.

Leitfähigkeitsmessungen rechtfertigen eine ionische Formel, deren Kation mit dem Molekül $\text{CH}_3\text{AuP}(\text{CH}_3)_3$ isoelektronisch ist^{4,8)}. Es verwundert deshalb nicht, daß auch die Schwingungsspektren dieser Verbindungen Analogien zeigen^{5a, 6a)}. Gleichtes gilt auch für die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die jetzt genauer studiert wurden, vor allem um die Verhältnisse bei Gegenwart eines Überschusses an Phosphin zu klären.

Präparative Versuche ergaben zunächst, daß sich auch bei Gegenwart größerer Mengen an $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ mit CH_3HgCl nur der genannte 1:1-Komplex kristallisiert lässt. Eine Leitfähigkeits titration von CH_3HgCl mit $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ in Methanol ergibt schon bei einem Molverhältnis von 1:1 die maximale Leitfähigkeit. Die Lösungen dieser Verbindung in Methylenechlorid zeigen bei $+37^\circ\text{C}$ ein sehr einfaches $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das insofern nicht den Erwartungen entspricht, als die Kopplungen $^1\text{H-C-P}$ - ^{199}Hg und $^1\text{H-C-Hg-}^{31}\text{P}$ nicht beobachtet werden (Abb. 1a). Erst bei Kühlung auf -70°C treten auch diese Wechselwirkungen im Spektrum auf (Abb. 1b). Dieses Spektrum entspricht dann dem des $\text{CH}_3\text{AuP}(\text{CH}_3)_3$ mit dem Unterschied, daß dort die Satelliten der $^1\text{H-}^{199}\text{Hg}$ -Kopplung entfallen^{4, 8a)}.

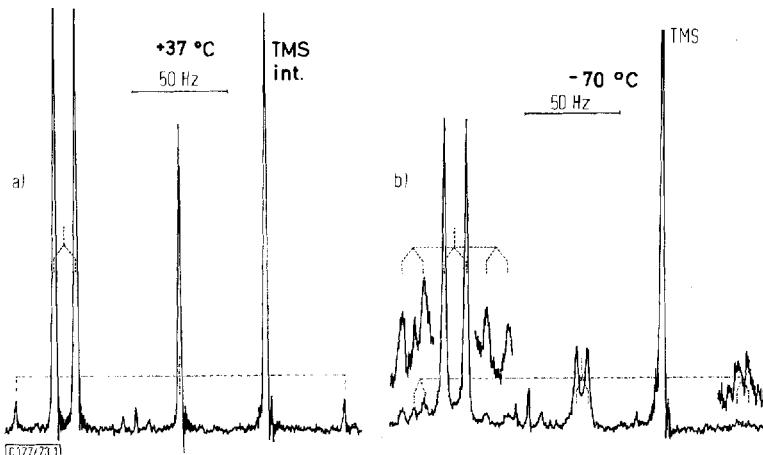


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[\text{CH}_3\text{HgP}(\text{CH}_3)_3]^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$ in Methylenechlorid a) bei $+37^\circ\text{C}$, b) bei -70°C (60 MHz). Das kleine Triplet gehört zu einer Verunreinigung (Äthanol)

Das Verschwinden der $^1\text{H-C-P-}^{199}\text{Hg}$ - und $^1\text{H-C-Hg-}^{31}\text{P}$ -Kopplungen bei Raumtemperatur beweist, daß der Komplex in Lösung einem raschen Liganden austausch unterliegt, der vermutlich in Umkehrung der Bildungsgleichung (1) verläuft. Dieser Platzwechsel tritt am $\text{CH}_3\text{Hg}^{\oplus}$ -Zentrum auch in Abwesenheit von überschüssigem Liganden ein, während er beim $\text{CH}_3\text{Au}^{\oplus}$ des letzteren bedurfte⁸⁾, da eine Assistenz durch das Gegen-Ion wegfällt. Zahlenwerte und Vergleichsdaten gibt die Tab. 1.

8) 8a) H. Schmidbaur und A. Shiotani, Chem. Ber. **104**, 2821 (1971). — 8b) A. Shiotani, H. F. Klein und H. Schmidbaur, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1555 (1971). — 8c) H. Schmidbaur, H. F. Klein und A. Shiotani, Chem. Ber. **104**, 2831 (1971).

In wässriger Lösung und mit den schwer polarisierbaren Gegen-Ionen NO_3^- oder BF_4^- ist der Austausch wesentlich langsamer und $^3J(\text{HP})$ und $^3J(\text{HHg})$ werden schon bei 0°C beobachtbar^{5a)}.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $[\text{CH}_3\text{HgP}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ und $\text{CH}_3\text{AuP}(\text{CH}_3)_3$

	$[\text{CH}_3\text{HgP}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{AuP}(\text{CH}_3)_3$
Temperatur	-70°C	35°C
Lösungsmittel	CH_2Cl_2	C_6H_6
Standard	TMS int.	TMS ext.
$\delta\text{CH}_3\text{Au, Hg (ppm)}$	-0.72	-0.57
$\delta\text{CH}_3\text{P}$	1.82	-0.28
$^2J(^1\text{H}-\text{C}^{31}\text{P})$ (Hz)	11.5	-8.9
$^2J(^1\text{H}-\text{C}^{199}\text{Hg})$	171.0	-
$^3J(^1\text{H}-\text{C}^{31}\text{P})$	6.0	8.7
$^3J(^1\text{H}-\text{C}^{199}\text{Hg})$	44.0	-
δP (85 proz. H_3PO_4) [ppm]	-27.4	10.5
$^1J(\text{C}^{31}\text{P}-\text{Hg})$	1875	-

Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum weist bei Protonenentkopplung ein von ^{199}Hg -Satelliten begleitetes Signal auf, dessen $^1J(\text{C}^{31}\text{P}-\text{Hg})$ nur 1875 Hz beträgt. Diese Kopplungskonstante liegt weit unter den Werten für $^1J(\text{PHg})$ anderer zweifach koordinierter Phosphinquecksilberkomplexe (s.u.) und ist als Hinweis auf einen starken *trans*-Effekt des Methylcarbanions zu verstehen.

Bei Gegenwart eines *Überschusses* von *Phosphin* bleiben die ^1H -Spektren bei Raumtemperatur ebenfalls sehr einfach, da für die im Austausch befindlichen gebundenen und freien $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Einheiten ein gemeinsames Signal erhalten wird, dessen Kopplungskonstante $^2J(^1\text{H}-\text{C}^{31}\text{P})$ dem Mittel der nach den Molenbrüchen gewichteten Konstanten des Komplexes und des Liganden entspricht. $^2J(^1\text{H}-\text{C}^{31}\text{P})$ geht beim Molverhältnis 0.22 durch 0, da J für freies und gebundenes Phosphin umgekehrtes Vorzeichen hat^{4,8)}. (Beim Verhältnis 2:3 tritt intermediär eine starke Signalverbreiterung auf, für die noch keine Erklärung gefunden wurde.) Für die chemische Verschiebung $\bar{\delta}$ des $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Signals gilt $\bar{\delta} = m_1 \cdot \delta(\text{CH}_3)_3\text{P}_{\text{frei}} + m_2 \cdot \delta(\text{CH}_3)_3\text{P}_{\text{geb.}}$.

$^2J(^1\text{H}-\text{C}^{199}\text{Hg})$ und $\delta(\text{CH}_3\text{Hg})$ sind von der Phosphinkonzentration weitgehend unabhängig, woraus auf eine Beibehaltung der Koordinationszahl des Schwermetalls zu schließen ist. Daraus folgt aber auch, daß in keinem Fall mehr als ein $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Ligand gebunden wird. Dieses Ergebnis stimmt mit den Befunden am $\text{CH}_3\text{AuP}(\text{CH}_3)_3$ überein.

Der Zusatz von *überschüssigem* CH_3HgCl zur Lösung des Komplexes führt zum umgekehrten Ergebnis. Hierbei zeigen sich $^2J(\text{PCH})$ und $\delta(\text{CH}_3\text{P})$ als weitgehend vom Molverhältnis unabhängig, während $^2J(\text{HCHg})$ und $\delta(\text{CH}_3\text{Hg})$ als Mittelwerte zwischen den Grenzfällen CH_3HgCl und $[\text{CH}_3\text{HgP}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ erscheinen. Dieses

Verhalten erklärt sich aus einem Phosphinaustausch zwischen den CH_3HgCl -Molekülen. Bei tiefen Temperaturen (-60°C) lassen sich auch tatsächlich die beiden Komponenten im Spektrum getrennt registrieren. Im Gegensatz dazu genügt für ein 1:1-Gemisch des Komplexes mit *Phosphin* in CH_2Cl_2 selbst eine Temperatur von -90°C noch nicht, um den gleichen Effekt zu erzielen. Hier bleibt der Austauschprozeß bis zu dieser Temperatur zu rasch.

Das Problem des Ligandenaustausches am Quecksilber ist an anderen Beispielen und mit anderen Methoden schon früher mehrfach studiert worden^{9,10)}. Auch hierbei wurden hohe Reaktionsgeschwindigkeiten festgestellt.

B. Die Systeme $\text{HgX}_2 / (\text{CH}_3)_3\text{P}$ mit $\text{X} = \text{Cl, Br, J, CN, SCN, CH}_3\text{CO}_2$ und NO_3

Bei Arbeiten über die $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Komplexe von Methylgold und Gold(I)-halogeniden war gezeigt worden, daß letztere im Gegensatz zu CH_3Au mehr als einen Liganden anzulagern vermögen⁴⁾. Deshalb wurden jetzt auch beim Quecksilber eine Reihe von Halogeniden und Pseudohalogeniden auf ihr Koordinationsvermögen untersucht. Dabei wurden in Abhängigkeit vom Gegen-Ion X sehr unterschiedliche Verhältnisse gefunden. Im einzelnen traten stabile, kristalline Verbindungen mit der Bruttozusammensetzung $\text{HgX}_2 \cdot [\text{P}(\text{CH}_3)_3]_n$ für $n = 1, 2, 3$ und 4 auf.

I. Synthese und Eigenschaften der Komplexe

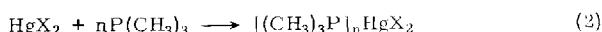
Zur Darstellung der Verbindungen wurde in allen Fällen von freiem Trimethylphosphin und der entsprechenden HgX_2 -Komponente ausgegangen. In einigen Fällen ist es zwar, wie *Goggin et al.* gezeigt haben⁵⁾, möglich, doppelte Umsetzungen mit dem Silbernitratkomplex von $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ durchzuführen, jedoch gelingt es dabei nicht, eine Mehrfachkoordination zu erreichen, da stets Hg^{2+} und Ag^+ miteinander um den Liganden konkurrieren.

Die Wahl des Lösungs- bzw. Suspensionsmittels richtete sich nach den jeweiligen Substraten. Entscheidend für die Zusammensetzung des Produktes war in der Regel nur das für die Ansätze gewählte Molverhältnis. Alle Substanzen sind gut kristallisierbare, mit Ausnahme von $\text{HgJ}_2 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3$ (**1c**) farblose Verbindungen, die bei Gegenwart von mehr als zwei Phosphinliganden pro Metallatom einen deutlichen Phosphindampfdruck besitzen. Nur die $\text{HgX}_2 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3$ - und $\text{HgX}_2 \cdot 2\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Typen sind geruchlos. Die Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff ist gering, die meisten Komplexe sind aber stark hygroskopisch. Eine Handhabung unter Schutzgas ist deshalb fast immer unerlässlich.

An dem im Detail untersuchten System $\text{HgCl}_2/\text{P}(\text{CH}_3)_3$ wurde nachgewiesen, daß sich die einzelnen Komplexe jeweils ineinander umwandeln lassen. Insgesamt wurden die folgenden Komplexe isoliert und analytisch und spektroskopisch sowie durch Leitfähigkeitsmessungen charakterisiert:

⁹⁾ G. Schwarzenbach und M. Schellenberg, *Helv. Chim. Acta* **48**, 28 (1968).

¹⁰⁾ M. Eigen, G. Geier und W. Kruse, *Essays in Coordination Chemistry*, W. Schneider, G. Anderegg und R. Gut, Herausgeber, Birkhäuser, Basel 1964.



n \ X	Cl	Br	J	OAc	CN	SCN	NO ₃
1	1a	1b	1c	— ^{a)}	1e	1f	—
2	2a	2b	2c	2d	2e	2f	— ^{b)}
3	3a	3b	3c	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	4f	4g

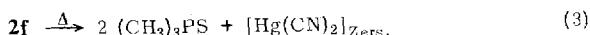
^{a)} $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3$ (1d) zerfällt in methanolischer Lösung unter Quecksilberausscheidung. Selbst bei zu langsam durchgeführter Leitfähigkeitstitration kann diese Zersetzung auftreten.

^{b)} Das von uns nicht dargestellte 2g wurde von Goggin et al. beschrieben^{5a)}. Diese Autoren haben auch das Tetrafluoroborat erhalten.

Alle „Fehlstellen“ dieser Systematik bedeuten, mit Ausnahme von 2g, daß Komplexe dieser Zusammensetzung nicht erhalten werden konnten. Nur die 1:2-Komplexe sind lückenlos existenzfähig. HgCl_2 , HgBr_2 und HgJ_2 bilden leicht 1:3-, aber keine 1:4-Verbindungen, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ und $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ dagegen liefern 1:4-, jedoch keine 1:3-Komplexe. Bei $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ ist die 1:1-Zusammensetzung unbeständig, ebenso bei $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Alle 1:1-Komplexe und die 1:2-Komplexe von HgBr_2 und HgJ_2 sind unzersetzt schmelzbar. Alle anderen *Schmelzpunkte* der Tab. 5 sind gleichzeitig Zersetzungstemperaturen. Bei *Sublimationsversuchen* gaben 2a und 3a jeweils $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ ab, und im Sublimat fand sich jeweils reines 1a (170°C/0,1 Torr).

Während die Zersetzung bei den meisten anderen Substanzen weniger übersichtlich verläuft, wurde beim Rhodanid 2f eine Umwandlung unter Oxidation des Liganden beobachtet. Ab 140–150°C bildet sich hier mit 90% Ausbeute Trimethylphosphinsulfid, das aus der Schmelze heraußsublimiert. Das nach der Bruttogleichung erwartete $\text{Hg}(\text{CN})_2$ zerfällt zum großen Teil unter Abscheidung von metallischem Quecksilber:

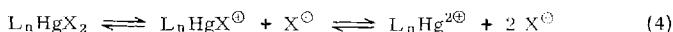


Als Lösungsmittel kommen für die Verbindungen nur solche mit hoher Dielektrizitätskonstante in Frage, vor allem Methylenchlorid, Methanol, Dimethylsulfoxid, Aceton und, teilweise, auch Wasser. Die 1:1-Komplexe werden aber auch davon nur sehr schwer aufgenommen. Lediglich DMSO erlaubt z. B. NMR-Messungen. Die 1:2(3,4)-Komplexe lösen sich bevorzugt in Wasser und Methanol, weniger gut in CH_2Cl_2 und Aceton. In Wasser und Methanol sinkt die Löslichkeit in Abhängigkeit vom Anion in der Reihenfolge: $\text{NO}_3 > \text{CH}_3\text{CO}_2 > \text{Cl} \gg \text{Br} \gg \text{J}, \text{SCN} > \text{CN}$. In CH_2Cl_2 ist das Löslichkeitsverhalten in etwa umgekehrter Folge abgestuft.

Molekülmassenbestimmungen wurden nur in CH_2Cl_2 an einigen Beispielen ebullioskopisch durchgeführt. Dabei fand man für 2b, c und e annähernd das Formelgewicht. Für 3a ergab sich eine fast vollständige 1:1-Dissoziation, die sowohl von der Abspaltung von Cl^{\ominus} als auch von $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ herrühren kann.

II. Leitfähigkeitstitrationen

Zur Klärung der Verhältnisse in Lösung wurden die Quecksilberhalogenide und -pseudohalogenide in Methanol mit einer methanolischen Lösung von Trimethylphosphin konduktometrisch titriert. Nicht in allen Fällen wurde ein eindeutig interpretierbarer Verlauf der Titrationskurven gefunden, bei den meisten Verbindungen ergab sich jedoch ein klares Ergebnis hinsichtlich der Zusammensetzung des Komplexes mit maximaler Leitfähigkeit und bezüglich der Elektrolytnatur.



$$L = (CH_3)_3P; n = 1, 2, 3, 4$$

Über die Lage der Gleichgewichte bei den Komplexen mit $n = 1$ war prinzipiell keine Aussage möglich, da die Schwerlöslichkeit der Substanzen diesen Bereich der Titrationskurven verfälscht. In Abb. 2a, b ist deshalb jeweils angegeben, wo Niederschlagsbildung und Wiederaufklärung (Klarpunkt) eintreten.

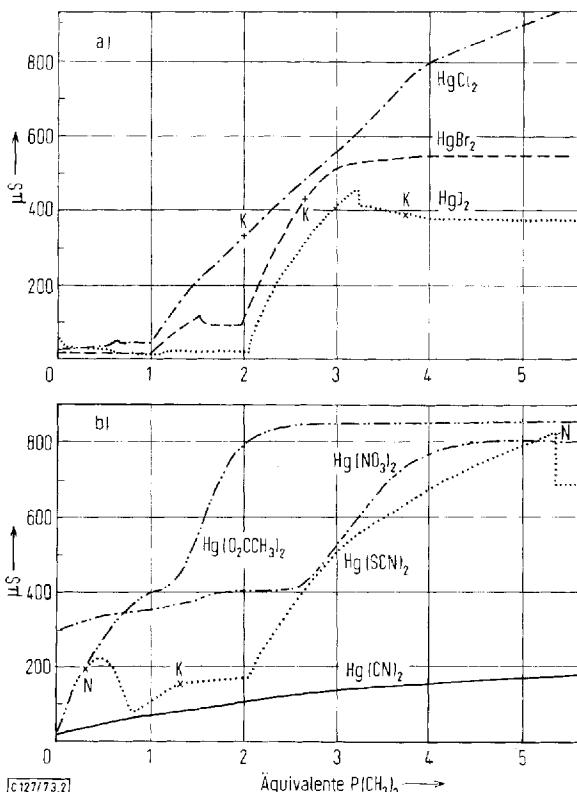


Abb. 2. Leitfähigkeits-Titrationskurven der Umsetzung der Quecksilber(II)-Salze mit Trimethylphosphin in Methanol. Abszisse: Äquivalente $(CH_3)_3P$ pro Äquivalent HgX_2 . Ordinate: μ -Siemens bei $12^\circ C$. Die Eichung geschah mit Vergleichssubstanzen bekannter Leitfähigkeit. N: Niederschlagsbildung, K: Klarpunkt.

a) Quecksilber(II)-halogenide b) Quecksilber(II)-acetat, -cyanid, -rhodanid und -nitrat

Für das *Acetat* wird bereits bei 2 Äquivalenten $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ maximale Leitfähigkeit erreicht, die praktisch die Dissoziation eines 1:2-Elektrolyten anzeigt. Dies entspricht dem präparativen Ergebnis, wenngleich natürlich nichts darüber ausgesagt werden kann, ob bei höheren Phosphinkonzentrationen die Metall-Ionen vorübergehend auch mehr als nur 2 Liganden übernehmen können.

Sowohl *Bromid* als auch *Jodid* zeigen, wieder in Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei der Darstellung, maximale Leitfähigkeit bei Zugabe von *drei* mol $\text{P}(\text{CH}_3)_3$. Die erreichten Werte entsprechen aber besser denen von 1:1-Elektrolyten im Sinne der ersten Stufe in Gl. (4). Die Anfangsbereiche der Kurven sind wegen Niederschlagsbildung wenig charakteristisch.

Rhodanid und *Nitrat* verbrauchen je vier Äquivalente des Phosphins, bis die Leitfähigkeit von 1:2-Elektrolyten erzielt wird. Die enge Beziehung zu den Ergebnissen der Syntheseversuche ist offensichtlich, denn hierfür wurden jeweils stabile 1:4-, aber keine 1:3-Komplexe erhalten.

Sehr bezeichnend ist auch der Kurvenverlauf des *Cyanids*. Die dort vorkommenden Komplexe sind über den ganzen Bereich hinweg wenig dissoziiert, und die Linie zeigt keine markanten Unstetigkeiten.

Lediglich beim *Chlorid* liegen die Verhältnisse insofern komplizierter, als einerseits eine maximale Leitfähigkeit selbst bei sechs Äquivalenten $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ noch nicht erreicht ist, andererseits aber schon der 1:4-Komplex in Substanz nicht mehr isolierbar war. Möglicherweise fordert hier erst eine hohe Phosphinkonzentration die Abdissoziation des letzten Chlorid-Ions nach Gl. (4). Der maximale Wert entspricht auch tatsächlich annähernd dem eines 1:2-Elektrolyten. Daraus ergäbe sich, daß bei Br und J jeweils nur eines der Halogenid-Ionen durch Phosphin vom Quecksilber verdrängt werden kann, während Cl zumindest bei hohen $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Konzentrationen vollständig abgegeben wird. Beim Einengen der Lösung bis zur Kristallisation verbleiben aber ebenfalls nur drei Liganden am Metall.

Die von anderer Seite angegebenen spezifischen Leitfähigkeiten von $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ^{6a)} und $\text{Hg}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ^{5a)} in Wasser wiesen den 1:2-Komplexen für dieses Medium eine 1:2-Elektrolytnatur zu.

III. Infrarot- und Raman-Spektren

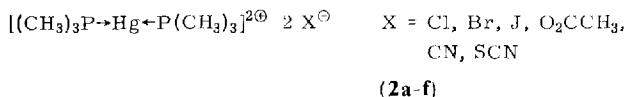
Die Schwingungsspektren von Phosphinkomplexen der Quecksilberhalogenide und -pseudothalogenide sind schon oft als Hilfsmittel zur Klärung der Struktur herangezogen worden^{5,6,11,12)}. Auch bei den hier behandelten Verbindungen waren die Infrarot-, aber mehr noch die Raman-Spektren in einigen Bereichen als zusätzliche Kriterien sehr wertvoll. Während die Bereiche von $4000 - 800 \text{ cm}^{-1}$ wenig direkt verwertbare Information abgeben, ist das niederfrequente Gebiet von $800 - 100 \text{ cm}^{-1}$ unmittelbar von Bedeutung. Daneben interessierten die Banden der Liganden X, die in beiden Bereichen auftreten. Tab. 2 gibt entsprechend die Spektren des Gebiets von $800 - 100 \text{ cm}^{-1}$ und Tab. 3 die ausgewählten Ligandabsorptionen wieder.

1. *Die PC_3 -Schwingungen:* Die Banden der Liganden sind in allen Spektren wegen ihrer Lagekonstanz zweifelsfrei zu erkennen. Von den beiden Valenzschwingungen ist

¹¹⁾ G. B. Deacon, J. H. S. Green und D. J. Harrison, Spectrochim. Acta, Part A **24**, 1921 (1968). Dort weitere Literatur.

¹²⁾ Z. B. K. Brodersen, R. Palmer und D. Breitinger, Chem. Ber. **104**, 360 (1971).

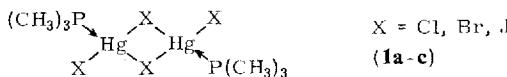
$\nu_{as}PC_3$ im Infrarot- und ν_sPC_3 im Raman-Effekt besonders intensiv. Die ν_sPC_3 -Banden der 1:2-Komplexe sind streng einfach und deuten auf ein hochsymmetrisches Gerüst mit linearen $C_3P-Hg-PC_3$ -Bindungen (D_{3h} oder D_{3d})⁵⁾.



Die Deformationsschwingungen konnten nur im Raman-Spektrum registriert werden, da sie um oder unterhalb 250 cm^{-1} angesiedelt sind.

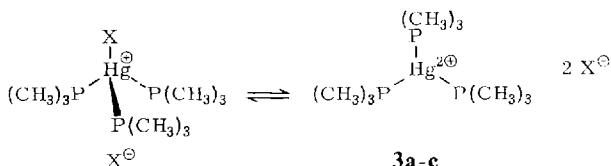
2. *Die HgP - und HgX -Schwingungen:* $Hg-P$ -Valenzschwingungen sind im Raman-Effekt meist sehr intensiv, im IR-Spektrum dagegen oft nicht zu beobachten. Ihre Lage variiert ebenfalls nur wenig, verschiebt sich aber mit zunehmender Phosphinkoordination etwas nach niedrigeren Wellenzahlen. Das Fehlen der zur Ergänzung der ν_sHgP_n -Raman-Banden erforderlichen IR-Banden ($\nu_{as}HgP_n$) verbietet eine nähere Interpretation.

Banden der HgX -Schwingungen werden nur an wenigen Beispielen gefunden, am besten für **1a** sowohl im IR- als auch im Ra-Spektrum. Ausschließlich im Raman-Effekt kommen dazu $\nu HgBr$ und νHgJ für **1b** und **c**. Die $\nu HgCl$ -Banden für **1a** entsprechen in Zahl und Lage den für $HgCl_2 \cdot P(C_6H_5)_3$ und andere Verbindungen angegebenen¹¹⁾. Daraus kann auf eine über Chlorbrücken erfolgende Dimerisierung geschlossen werden, wie sie mehrfach vorgeschlagen worden ist¹²⁾.



Für **1b** und **c** ist dieser Schluß nicht zwingend, da die Banden der Halogenbrücken nicht mehr alle beobachtbar sind. (Das mit einer Röntgenstrukturanalyse belegte Beispiel⁷⁾ $HgJ_2 \cdot As(C_2H_5)_3$ besitzt eine *trans*-Anordnung der Liganden L.) Das Vorliegen von end- und brückenständigen Halogenatomen in Komplexen der Formel $HgX_2 \cdot L$ wurde auch durch NQR-Messungen wahrscheinlich gemacht¹³⁾.

Auch bei den 1:3-Komplexen **3a-c** könnten einige Raman-Linien im langwelligen Bereich einer Hg -Halogen-Valenzschwingung zugeordnet werden, so bei 279 cm^{-1} für **3a**. Für diese Klassifizierung fehlen jedoch weitere Anhaltspunkte, so daß hieraus nicht mit Sicherheit auf das Vorliegen von direkten $Hg-X$ -Bindungen geschlossen werden kann, wie dies von den Leitfähigkeitsresultaten nahegelegt wird. Ein entsprechender Strukturvorschlag gilt aber wohl nur für den kristallinen Zustand. Für stark polare Lösungsmittel muß eine vollständige Abdissoziation von X angenommen werden (s.u.).



¹³⁾ T. B. Brill und Z. Z. Hugus, J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 371 (1971).

Tab. 2. Infrarot- und Raman-Daten (800—250 bzw. 800—100 cm⁻¹), ohne Ligandabsorptions für X

		$\nu_{as}PC_3$	ν_sPC_3	ν_{HgP}	ν_{HgX}	$\delta_{as}PC_3$	δ_sPC_3	ρPC_3
1a	IR	770 m 766 s	682 sw —	364 sw —	304 s —	— —	— —	— —
	Ra	770 m 764 m	683 s —	362 sw —	295 ss 177 s	269 m 258 sw	206 ss —	140 m 111 m
1b	IR	768 m 763 s	679 sw —	— —	— —	— —	— —	— —
	Ra	769 m 760 sw	680 m —	353 sw —	167 ss —	267 m 257 sw	192 ss —	109 m —
1c	IR	762 s	675 sw —	— —	— —	— —	— —	— —
	Ra	759 m	677 s	342 sw	123 ss	240 sw	— —	— —
1e	IR	762 s	684 m	—	(393 m) (369 m) (322 s)	— —	— —	— —
	Ra	758 s	—	—	—	— —	— —	— —
	Ra	756 m	680 s	342 m	380 sw 330 sw 309 sw	260 sw 250 m	186 s (175 s)	141 s
1f	IR	762 s	676 m	—	289 s	— —	— —	— —
	Ra	760 sw	670 s	348 m	273 s 231 ss	259 m	196 s	146 s 126 s
2a	IR	761 s	678 sw	—	— —	— —	— —	— —
	Ra	756 s	676 s	335 s	— —	253 m	171 ss	150 ss
2b	IR	765 s 759 s	675 m	— —	— —	— —	— —	— —
	Ra	760 s	673 ss	337 s	— —	254 s	176 ss	158 ss (106 s)
2c	IR	762 m	672 sw	— —	— —	— —	— —	— —
	Ra	756 s 750 s	668 s	331 s	— —	254 m	173 ss	156 s (90 s)
2d	IR	762 s	680 sw	— —	— —	— —	— —	— —
	Ra	760 sw 750 m	678 s	338 m	— —	254 m	166 ss	153 s
2e	IR	755 ss 750 s	682 m 675 m	— —	311 s	— —	— —	— —
	Ra	745 m 735 ssw	676 m	329 m	295 sw	252 s	144 ss	129 s
2f	IR	764 s	679 sw	— —	— —	— —	— —	— —
	Ra	758 m	675 s	337 s	— —	260 m 250 m	177 ss	155 s
3a	IR	762 m 751 s	675 sw	— —	— —	— —	— —	— —
	Ra	753 s (721 sw)	679 s (697 m)	330 m	(279 m)	252 m	164 ss	144 ss
3b	IR	753 s	675 sw	— —	— —	— —	— —	— —
	Ra	750 s	674 s	329 m	a)	257 m	175 ss	155 ss
3c	IR	750 s	675 sw	— —	— —	— —	— —	— —
	Ra	750 s	674 s	325 m	a)	255 m	170 ss	154 ss
4f	IR	751 s	675 sw	— —	— —	— —	— —	— —
	Ra	744 s (735 sw)	675 m	332 sw	— —	259 m	173 ss	147 ss
4g	IR	752 s	679 sw	— —	— —	— —	— —	— —
	Ra	745 s	675 s	335 s	— —	259 m	— —	142 ss

) Verdeckt von $\delta_sPC_3(ss)$.

Tab. 3. Infrarot- und Raman-Banden der Liganden X (IR in Nujol, wenn nicht anders vermerkt)

$X = CN^{\ominus}$, SCN^{\ominus}	IR	$\nu_{C \equiv N}$ Ra	$2 \times \delta SCN$ (Oberschwing.)		IR	ν_{SC} Ra	IR	δSCN Ra	IR	$\delta HgCN$ Ra
			IR	Ra						
1e	2163 sw	2190 sw	—	—	—	—	—	—	—	272 m
	2128 m	2175 m	2140 m	—	—	—	—	—	—	210 m
2e	2139 m	2150 m	—	—	—	—	—	—	—	275 m
	2133 ss	2140 m	921 sw	—	725 m	723 m	471 m	—	—	—
1f	2129 sch	2108 ss	906 sw	—	718 m	711 m	456 sw	459 sw	—	—
	2115 s	2099 sch	891 sw	—	709 sw	704 sw	449 m	445 sw	—	—
2f	2060 ss	2080 s	932 m	—	741 m	739 sw	465 m	455 sw	—	—
	2060 ss	2080 s	920 sw	917 sw	—	—	—	—	—	—
4f	2015 sw (sch)	—	927 s	—	739 s	735 sw	476 m	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$X = CH_3CO_2^{\ominus}$	$\nu_{as}CO_2$	$\nu_{s}CO_2$ + δCCH_3	$\delta_s CCH_3$	$\rho_1 CCH_3$	$\rho_2 CCH_3$	ν_{C-C}	$\delta_s OCO$	δ_{CCO_2}	ρ_{CCO_2}	
2d IR (KBr)	1570 ss, br	1407 ss, br	1338 m	1040 sw	1004 m	918 s	646 s	622 m	462 sw	
$X = NO_3^{\ominus}$	$\nu_{as}NO_3$ IR	$\nu_s NO_3$ Ra	δNO_3 IR	ρNO_3 IR	(IR in KBr)					
4g	1385 ss	1035 s	828 s	709 sw						

3. *Ligandenschwingungen:* In den Spektren des *Acetats* **2d** finden sich keine Banden für eine Hg—O-Valenzschwingung. Die leicht zu identifizierenden Banden des CH_3CO_2 -Restes entsprechen in Zahl und Lage voll denen solcher Metallacetate, bei denen ein ionisches Strukturprinzip außer Zweifel steht. Für die Zahlenwerte der Tab. 3 findet sich z. B. jeweils ein nur wenig verschiedenes Pendant im IR- und Raman-Spektrum des Natriumacetats^{14,15)}.

Entsprechendes gilt für das *Nitrat* **4g** (Tab. 3), dessen Anionbanden eine Koordination zum Kation ausschließen. Auch hierfür liegt umfangreiches Vergleichsmaterial vor¹⁶⁾.

Die *Cyanide* **1e** und **2e** besitzen nach den Schwingungsspektren zweifelsohne Strukturen mit starker direkter Wechselwirkung zwischen Metall und Pseudothalogenid-Ion. Das Auftreten von Hg—C-Valenzschwingungsbanden einerseits und die Lage der C≡N-Banden andererseits machen diesen Schluß praktisch zwingend, selbst wenn man davon absieht, daß auch die Leitfähigkeitstitrationen keine Dissoziation in Ionen andeuteten.

2e sollte daher als tetraedrisch gebauter Komplex vorliegen, und die Lage der Banden für νCN , νHgC und δHgCN gleicht auch stark den Linien¹⁶⁾ von $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$.

Für **1e** treten im IR- und Ra-Spektrum *zwei* νCN - und *zwei* νHgC -Banden auf, woraus auf verschiedene gebundene CN-Gruppen zu schließen ist. Die Differenz von 35 cm^{-1} für νCN entspricht nach Nakamoto¹⁷⁾ der für brücken- bzw. endständig gebundene CN-Einheiten zu veranschlagenden. Es besteht daher Grund zu der Annahme, daß im kristallinen **1e** die CN-Gruppen teilweise eine Brückenfunktion zwischen den Quecksilberatomen ausüben¹⁸⁾. Ionische Strukturelemente treten dagegen nicht auf¹⁹⁾.

Diese Verhältnisse finden sich auch bei dem *Rhodanid* **1f**. Für diese Verbindung sind sowohl νCN auch als νSC und δSCN aufgespalten, und die Banden liegen im Bereich für *S*-gebundenes Thiocyanat^{20,21)}. Eine zusätzliche schwächere Wechselwirkung der Stickstoffatome mit Quecksilberatomen, im Sinne von $\text{Hg}—\text{SCN} \rightarrow \text{Hg}$ -Brücken ist wahrscheinlich, zumal eine Kristallstrukturbestimmung am $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ für eine solche Struktur ein wichtiges neues Beispiel geliefert hat²²⁾. Die Koordinationszahl des Metalls ist hier fünf! Die Rhodanide **2f** und **4f** enthalten dagegen weitgehend ionische Wechselwirkungen ohne direkte Koordination Hg—SCN.

IV. NMR-Spektren

Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe zeigen trotz der Anwesenheit von nur jeweils einer Sorte von Protonen bzw. Phosphoratomen eine zunächst verwirrende Vielfalt der Erscheinungsformen. Ähnliche Erfahrungen waren parallel dazu bei den Gold-Komplexen gemacht worden⁴⁾. Sowohl die Natur des Lösungsmittels als auch

¹⁴⁾ E. Spinner, J. Chem. Soc. **1964**, 4217.

¹⁵⁾ Vgl. dazu auch R. P. J. Cooney und R. Hall, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 1519 (1972).

¹⁶⁾ I. c. ¹⁷⁾, S. 171.

¹⁷⁾ K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York und London 1963.

¹⁸⁾ I. S. Ahuja und A. Garg, J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 1515 (1971).

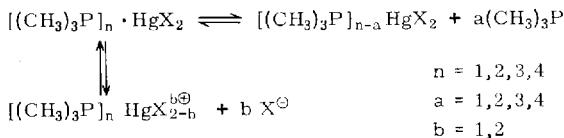
¹⁹⁾ W. Hieber und J. G. Floss, Z. Anorg. Allg. Chem. **291**, 314 (1957).

²⁰⁾ A. R. Davies, C. J. Murphy und R. A. Plane, Inorg. Chem. **9**, 423 (1970).

²¹⁾ I. S. Ahuja und A. Garg, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 2074 (1972).

²²⁾ R. C. Makhija, A. L. Beauchamp und R. Rivest, J. C. S. Chem. Comm. **1972**, 1043.

die Temperatur und die Anwesenheit von überschüssigem Liganden, auch in kleinen Konzentrationen, beeinflussen die Spektren oft in drastischer Weise. Gemeinsame Ursache hierfür sind die zahlreichen Gleichgewichte, die für die Abdissoziation der Phosphinliganden und der Gegen-Ionen X^\ominus existieren, nach der allgemeinen Gleichung:



Dafür gilt allgemein, daß der nach diesem Schema mögliche Platzwechsel der Liganden erwartungsgemäß mit fallender Temperatur langsamer wird und daß überschüssige Liganden jeweils in die Platzwechselvorgänge mit einbezogen werden. Es ergab sich weiter, daß stark polare Lösungsmittel die Abdissoziation von X^\ominus fördern, den Phosphinaustausch aber zurückdrängen, während für schlechter solvatisierende Medien das Umgekehrte gilt.

In stark polaren Lösungsmitteln und bei tiefen Temperaturen ist daher der Phosphinaustausch am Metall-Ion auf der NMR-Zeitskala langsam, so daß die Wechselwirkungen der ^1H - und ^{31}P -Kerne mit den Isotopen ^{199}Hg und mit den Spins weiterer Phosphinliganden stark werden können. Diese Kopplungen, vor allem $^2J(\text{PHgP})$, erweitern dann die A_9X_- zu $\text{A}_9\text{XX}'\text{A}_9'$ -Spinsystemen, die von den üblichen ^{199}Hg -Satelliten begleitet werden. In diesen Fällen ist im Protonenspektrum die virtuelle Triplettsstruktur²³⁾ mit zwei Flankentriplets charakteristisch.

Mit steigender Temperatur und geringerer Polarität des Solvens kommt es zur Signalverbreiterung, zum Verschwinden der Satelliten und schließlich zur 1:1-Dublettstruktur des scheinbar unabhängigen Liganden (Abb. 3a–c). Die Gegenwart von

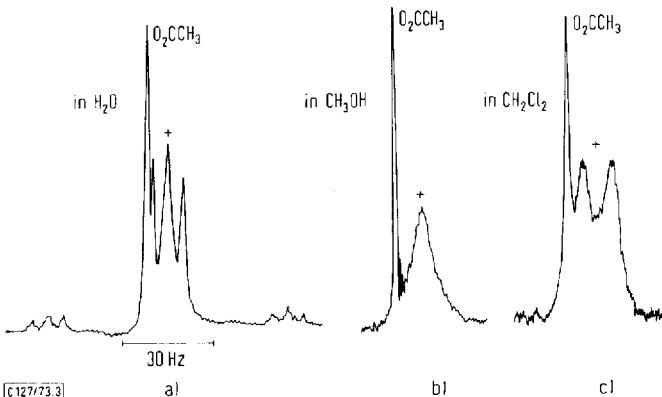
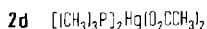


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektren von Bis(trimethylphosphin)quecksilber(II)-acetat (2d) in a) Wasser, b) Methanol und c) Methylenchlorid, bei 30°C [+ das virtuelle Triplet, breite Singulett bzw. Dublett der $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Gruppen. Bei a) treten die Flankentriplets auf, die bei b) und c) fehlen]

²³⁾ J. P. Fackler, J. A. Fetchin, J. Mayhew, W. C. Seidel, T. J. Swift und M. Wecks, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1941 (1969).

Tab. 4. ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren. Alle Daten bei 30°C , wenn nicht anders angegeben. δ in ppm, J in Hz

¹ H		² J(¹ HC ³¹ P), D _{bzw.}		³ J(¹ HC ³¹ P) +	³¹ P [H-enikkoppelt]
Signalformen und δ H (ext. TMS) in CH ₃ OH	H ₂ O	CH ₂ Cl ₂	4J(¹ HC ³¹ PHg ³¹ P) _T	(ext. H ₃ PO ₄) in H ₂ O	δ P (ext. H ₃ PO ₄) in H ₂ O
1aa)		br. D -1.69	11	—	—
1ba)		s. br. D -1.71	10	—	—
1ca)		s. br. S -1.75	—	—	—
1ea)		D -1.86	13.5	—	—
1fa)		D -1.62	10.5	—	—
2a	T -1.89	S -1.63	br. S -1.83	10.3	-12.95
2b	T -1.89	—	br. S -1.82	10.0	77
2c	—	—	br. S -1.80	9.5 ^{b)}	66 ^{b)}
2d	T -1.87	br. S -1.35	D -1.69	10.3, 10.2	—
2e	br. S -1.65	br. D -1.49	D -1.65	9.8	-12.85
2f	T -1.75	br. S -1.59	br. S -1.78	10.3	77
3a	br. S -1.77	br. D -1.07	D -1.75	10.8, 7.5 ^{d)}	47
3b	br. S -1.80	br. D -1.40	D -1.76	10.6, 9.9	—
3c	br. D -1.67	D -1.27	D -1.75	9.3, 8.8, 9.0	—
4f	br. D -1.77	D -1.37	D -2.66	9.0, 8.5, 8.3	—
4g	br. S -1.72	D -1.42	—	9.8	33e)
					+17.45

a) In DMSO-D₆

Bei = -64°C , T. in CH_2Cl_2 .
 Bei = -64°C , br. S. in CH_3OH .
 Bei = -56°C , M. in CH_3OH .

Bei \rightarrow 56°C , M, in CH_3OH .
 Bei \rightarrow 51°C , S, in CH_3OH .
 Bei \rightarrow 20°C , H, O/ CH_3OH (1:1)

Bei -20°C , in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ (1:1).
 Bei -30°C , in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ (2:3).

überschüssigem freiem Liganden im Bereich des schnellen Austausches führt zu der mehrfach beschriebenen Mittelung über die Werte von freiem und gebundenem Phosphin⁸⁾.

Experimentelle Schwierigkeiten stellten sich nur bei den 1:1-Komplexen ein, wo die sehr geringe Löslichkeit in allen anderen brauchbaren Solventien die Untersuchungen auf Messungen in Dimethylsulfoxid beschränkte. Für die übrigen Verbindungen konnten dagegen die gesuchten Parameter der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten ermittelt werden (Tab. 4). Unter diesen sind die folgenden Zusammenhänge erwähnenswert:

1. $^1J(^{31}P-^{199}Hg)$ verringert sich von ca. 5500 Hz bei **2a-d** auf 3580 Hz bei **3a**, um bei **4g** nur noch 2255 Hz zu betragen. Die Abstufung erhärtet die Annahme von zwei-, drei- und vierfach koordinierten Metallatomen der Hybridisierung sp , sp^2 bzw. sp^3 , deren fallender s-Anteil die Verringerung der Kopplung bedingt²⁴⁾. Ähnliches gilt grob für $^3J(^{1}H-^{31}P-^{199}Hg)$.

2. Die Zunahme von δP beim Übergang von zwei- über drei- zu vierfach koordinierten Komplexen deutet ebenso wie die Abnahme von $^2J(^{1}H-^{31}P)$ in dieser Reihenfolge eine Verringerung der koordinativen Wechselwirkung mit steigender Zahl der Liganden an. Im Falle von $^2J(^{1}H-^{31}P)$ ist das umgekehrte Vorzeichen im freien Liganden und im Komplex zu berücksichtigen^{4,8)}.

3. Die Austauschgeschwindigkeit des Phosphins nimmt mit abnehmender Ligandenstärke von X und mit fallender Koordinationszahl ab (X = CN, J, Br, SCN, Cl, CH_3CO_2 , NO_3 ; n = 4, 3, 2, 1).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Für Spektren standen ein IR-Gerät PE 457, ein Raman-Spektrometer Cary 83, die NMR-Geräte Varian T 60 und XL-100/15, und eine Leitfähigkeitsmeßapparatur WTW, LF 39 T, zur Verfügung. Trimethylphosphin wurde aus Triphenylphosphit (ein Geschenk der *Bayer AG*) und Methylmagnesiumjodid in Diäthyläther erhalten. Alle Lösungsmittel und Geräte waren vorgetrocknet und mit Stickstoff gesättigt bzw. gefüllt.

(Trimethylphosphin)quecksilber(II)-halogenide und -pseudohalogenide: Zu einer gesättigten acetonischen Lösung des Quecksilber(II)-salzes (ca. 30–80 ml) wird unter Röhren innerhalb weniger min eine acetonische Lösung der äquimolaren Menge Trimethylphosphin gegeben. Es fällt ein feinkristalliner Niederschlag, der nach 1 h abgefiltert, mit Aceton und Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Zur Reinigung kann aus $DMSO/CH_3OH$ (**1a–c**, **1f**) oder aus CH_2Cl_2/CH_3OH (1:1) (**1e**) umkristallisiert werden (Tab. 5).

Bis(trimethylphosphin)quecksilber(II)-halogenide, -pseudohalogenide, -acetat und -nitrat: Das Quecksilbersalz wird in ca. 30–80 ml Methanol (**2a–c**, **f**), in 15 ml CH_2Cl_2 (**2d**) oder in 20 ml Aceton (**2e**) gelöst. Dazu wird die doppelt-molare Menge $(CH_3)_3P$ kondensiert und nach 2 h Röhren wie folgt aufgearbeitet: **2a** kristallisiert bei Zusatz von Aceton zur methanolischen Lösung. **2b** fällt zunächst aus kaltem Methanol, löst sich aber in der Hitze wieder, um beim erneuten Abkühlen in langen Nadeln zu kristallisieren. **2c** wird mit CH_2Cl_2 auf-

²⁴⁾ R. L. Keiter und S. O. Grim, *Chem. Commun.* **1968**, 521. Siehe neuerdings auch: A. Yama-saki und E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **396**, 297 (1973).

Tab. 5. Ansätze, Ausbeuten und Analysen

Nr.	HgX ₂			P(CH ₃) ₃ g	mmol	Ausb. %	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		Schmp.
	g	mmol	g					C	H	
1a	1.631	6.01	0.457	6.01	1.96	94	C ₃ H ₉ Cl ₂ HgP (347.6)	Ber. 10.38 Gef. 10.44	2.61 2.64	262--264°C
1b	0.791	2.19	0.167	2.19	0.92	96	C ₃ H ₉ Br ₂ HgP (436.5)	Ber. 8.28 Gef. 8.33	2.10 2.07	238°C
1c	0.797	1.75	0.133	1.75	0.84	90	C ₃ H ₉ Br ₂ P (530.5)	Ber. 6.79 Gef. 6.97	1.71 1.61	178°C
1e	3.947	15.62	1.188	15.62	4.70	93	C ₅ H ₉ HgN ₂ P (328.7) ^a	Ber. 18.27 Gef. 18.50	2.76 3.28	186°C
1f	1.233	3.89	0.296	3.89	1.34	87	C ₅ H ₉ HgN ₂ PS ₂ (392.8) ^b	Ber. 15.29 Gef. 15.60	2.31 2.29	122--123°C
2a	2.285	8.42	1.28	16.84	2.42	68	C ₆ H ₁₈ Cl ₂ HgP ₂ (423.6)	Ber. 17.01 Gef. 17.70	4.28 4.41	213--215°C (Z.)
2b	2.960	8.21	1.25	16.42	3.14	74	C ₆ H ₁₈ Br ₂ HgP ₂ (512.6) ^c	Ber. 14.06 Gef. 14.70	3.54 3.88	198--199°C
2c	1.960	4.31	0.66	8.63	2.18	83	C ₆ H ₁₈ HgI ₂ P ₂ (606.6) ^d	Ber. 11.88 Gef. 11.45	2.99 3.19	169--170°C
2d	1.200	3.77	1.60	21.0	1.34	76	C ₁₀ H ₂₄ HgO ₄ P ₂ (470.8)	Ber. 25.51 Gef. 25.30	5.19 5.29	122--123°C (Z.)
2e	1.584	5.00	0.80	10.5	2.16	91	C ₈ H ₁₈ HgN ₂ D ₂ (404.8) ^e	Ber. 23.74 Gef. 23.64	4.48 4.64	146--147°C (Z.)
2f	1.227	4.86	1.60	21.0	1.76	89	C ₈ H ₁₈ HgN ₂ PS ₂ (468.9) ^f	Ber. 20.96 Gef. 20.54	3.87 4.04	152--154°C (Z.)
3a	1.501	5.53	2.81	36.8	2.72	98	C ₉ H ₂₇ Cl ₂ HgP ₃ (499.7) ^g	Ber. 21.63 Gef. 21.70	5.44 5.26	237--240°C (Z.)
3b	1.10	3.08	1.60	21.0	1.80	99	C ₉ H ₂₇ Br ₂ HgP ₃ (589.6)	Ber. 18.36 Gef. 18.27	4.62 4.59	229--231°C (Z.)
3c	1.01	2.22	1.60	21.0	1.32	87	C ₉ H ₂₇ HgI ₂ P ₃ (682.6)	Ber. 15.84 Gef. 15.57	3.99 3.95	207°C (Z.)
4f	1.58	5.0	2.40	31.6	3.08	99	C ₁ H ₃₆ HgN ₂ P ₄ S ₂ (621.1) ^h	Ber. 27.07 Gef. 26.60	5.84 5.88	155°C (Z.)
4g	1.42	5.0	1.60	21.0	1.55	56	C ₁₂ H ₃₆ HgN ₂ O ₆ P ₄ (628.6) ⁱ	Ber. 22.91 Gef. 23.40	5.77 5.65	221°C (Z.)

a) N Ber. 8.52 Gef. 8.25.
b) N Ber. 7.13 Gef. 7.38.
c) Mol.-Masse Gef. 530 (ebull. in CH₂Cl₂).
d) Mol.-Masse Gef. 610 (ebull. in CH₂Cl₂).
e) N Ber. 5.19 Gef. 5.29; Mol.-Masse Gef. 4.20 (ebull. in CH₂Cl₂).
f) N Ber. 5.97 Gef. 5.80.
g) Mol.-Masse Gef. 560 (ebull. in CH₂Cl₂).
h) N Ber. 4.51 Gef. 4.46.

i) N Ber. 4.45 Gef. 4.42.
j) N Ber. 4.45 Gef. 4.42.

genommen (evtl. gebildetes **1c** ist darin unlöslich) und aus heißem CH_3OH kristallisiert. **2d** fällt nach Einengen und Kühlen auf 0°C aus Aceton, **2e** kristallisiert aus Methanol/Äther (1:1), **2f** bildet zunächst ein Öl, das erst aus größeren Mengen Aceton in der Kälte kristallin anfällt (Tab. 5).

Aus 0.171 g **1a** und 0.245 g **3a** (s.u.), je 0.49 mmol, bildet sich in 20 ml Methanol nach Acetonzusatz ebenfalls **2a** (0.382 g, 92%).

Tris(trimethylphosphin)quecksilber(II)-halogenide: Zu einer Lösung von HgCl_2 bzw. HgBr_2 in 30 ml Aceton oder einer Suspension von HgJ_2 in 60 ml Aceton wird ein mehr als sechsfach molarer Überschuß an $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ pipettiert. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag. Eine Kühlung der exothermen Reaktion mit Eiswasser ist vorteilhaft. Nach eintägigem Rühren, bei **3c** nach Verschwinden der roten Farbe, wird filtriert und aus Aceton/ CH_2Cl_2 umkristallisiert. Zur Trocknung darf bei 20°C nur kurz evakuiert werden (Tab. 5).

Tetrakis(trimethylphosphin)quecksilber(II)-nitrat und -rhodanid: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ in 30 ml CH_3OH werden mit einem Überschuß an $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ versetzt. Dabei bildet sich zuerst ein Öl von **2f**, das sich unter weiterer Ligandenaufnahme löst. Später fällt ein Produkt kristallin aus (**4f**), das zunächst grau gefärbt und erst nach Kristallisation aus CH_2Cl_2 rein weiß ist. **4g** kristallisiert aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Tab. 5).

*Der thermische Zerfall von **2f**:* 2.48 g **2f** (5.3 mmol) werden bei 0.1 Torr langsam auf 240°C erhitzt. Ab 140 – 150°C beginnt Zersetzung und Sublimation. 1.12 g Sublimat (90%) an Trimethylphosphinsulfid, Schmp. 152 – 154°C (aus CH_2Cl_2) (Lit.²⁵⁾ 155°C).

$\text{C}_3\text{H}_9\text{PS}$ (108.1) Ber. C 33.3 H 8.38 Gef. C 34.0 H 8.36

¹H-NMR (CDCl₃, TMS ext.): δ 1.78 ppm, d, *J*(HCP) 13.1.

Es verbleiben 1.36 g glasartiger schwarzer Rückstand mit ca. 75 Gew.-% Hg (komplexometrisch).

Trimethyl(methylmercurio)phosphonium-chlorid: Die Darstellung erfolgte nach ^{6a)}, Schmp. 87°C (Lit.^{6a)} 86°C).

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{HgP}]\text{Cl}$ (327.1) Ber. C 14.5 H 3.70 Gef. C 14.6 H 3.74

Alle Versuche zur Steigerung des Phosphingehalts des Präparats durch Anwendung eines Überschusses an Ligand führten nicht zum Erfolg.

²⁵⁾ N. Hagiwara, M. Kumada und R. Okawara, Handbook of Organometallic Compounds, W. A. Benjamin Inc., New York und Amsterdam 1968.