

Tetralon-(1)-DNPH: Schmp. 249–251°. (Lit.¹¹⁾: 250–251°. Die angegebenen Schmp. wurden durch einmaliges Umkristallisieren erreicht.

2-[β-Hydroxy-äthyl]-benzaldehyd-DNPH: Es fiel eine chromatographisch einheitliche Fraktion an, die aber zwei verschiedene Kristallarten enthielt. Diese wurden durch mechanisches Auslesen getrennt. Die Hauptmenge (A) stimmte im Schmp. 186–189° und Misch-Schmp. mit authent. 2-[β-Hydroxy-äthyl]-benzaldehyd-DNPH¹²⁾ überein. Die zweite Kristallart, die etwa 20 % der Gesamtmenge ausmachte, schmolz nach Umkristallisieren aus Äthanol ebenfalls bei 187–189°, der Misch-Schmp. von A und B lag aber bei 170–185°. Da beide Kristallarten im UV- und IR-Spektrum übereinstimmten, wurde von einer weiteren Untersuchung abgesehen. Elementaranalyse von B:

$C_{15}H_{14}N_4O_3$ (330.3) Ber. C 54.54 H 4.27 N 16.97 Gef. C 54.82 H 4.38 N 17.22

Isochromanon-(1) (II): Die gesammelten Zersetzungsrückstände von 5.9 g Isochromanyl-cumyl-peroxyd (VIII) wurden mit 50 ccm *n* NaOH durch kurzes Erhitzen verseift. Nach dem Abkühlen entfernte man Neutralstoffe durch Ausäthern, säuerte mit konz. Salzsäure an, ätherte wieder aus und trocknete mit Calciumchlorid. Man erhielt durch Destillation 0.85 g II vom Sdp.₁₁ 156–158° (Lit.¹³⁾: Sdp.₁₂ 159–159.5°, n_D^{20} 1.5640 (Lit.¹³⁾: n_D^{20} 1.5650).

Analog wurde Isochromanon-(1) aus den Zersetzungsrückständen der Peroxyde Ia und IX isoliert. In allen Fällen beziehen sich die Ausbeuten auf durch Destillation gereinigtes Produkt.

¹¹⁾ R. HUISGEN und W. RAPP, Chem. Ber. 85, 826 [1952].

¹²⁾ A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 89, 1254 [1956].

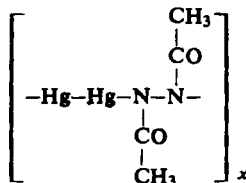
¹³⁾ A. RIECHE und E. SCHMITZ, Chem. Ber. 90, 531 [1957].

KLAUS BRODERSEN und LIESELOTTE KUNKEL

Über eine stabile Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindung: Quecksilber(I)-diacethydrizid

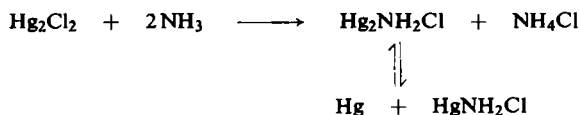
Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen, Anorganische Abteilung
(Eingegangen am 19. August 1958)

Quecksilber(I)-diacethydrizid, $Hg_2N_2(COCH_3)_2$, bildet sich als orangefarbener Niederschlag bei der Umsetzung von 1 Mol. Quecksilber(I)-nitrat mit 1 Mol. *N,N'*-Diacetyl-hydrazin in schwach saurer, wäßriger Lösung. Die im Vakuum-exsikkator getrocknete Verbindung ist thermisch bis etwa 250° stabil. Röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen weisen auf das Vorliegen einer Ketten-Struktur hin:



Quecksilber(I)-Salze und Stickstoffverbindungen reagieren in wäßrigen Lösungen unter Bildung schwarzgefärbter unlöslicher Produkte, die lange Zeit als Quecksilber(I)-

Stickstoff-Verbindungen angesehen worden sind. So haben F. FEIGL und A. SUCHARIPA¹⁾ versucht nachzuweisen, daß bei der bekannten Reaktion des Quecksilber(I)-chlorides mit Ammoniak eine schwarzgefärbte „Verbindung“ $\text{Hg}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ entsteht, die nur sehr langsam unter Disproportionierung in metallisches Quecksilber und HgNH_2Cl zerfallen und sich umgekehrt auch aus Quecksilber und HgNH_2Cl bilden soll.



Andere Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen, beispielsweise $\text{Hg}_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ und $\text{Hg}_4\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, glaubten GLEDITSCH und EGIDIUS²⁾ gefaßt zu haben. In jüngster Zeit konnten aber L. NIJSSEN und W. N. LIPSCOMB³⁾ zeigen, daß die angegebenen Debyeogramme²⁾ der „Verbindungen“ alle zu Quecksilber(II)-Stickstoff-Verbindungen gehören. Bei der Mercurierung des Ammoniaks und der Ammoniumsalze mit Quecksilber(I)-Salzen in wäßriger Lösung tritt demnach immer unter Disproportionierungsreaktion die Bildung metallischen Quecksilbers und einer $\text{Hg}^{\text{II}}\text{-N}$ -Verbindung ein.

Die Untersuchungen über die Mercurierung von Amidn mit Quecksilber(II)-Verbindungen in der Schmelze⁴⁾ hatten ergeben, daß *N,N'*-Diacetylhydrazin am Stickstoff und am Kohlenstoff mercuriert wird. Da das gewonnene Mercurierungsprodukt einen gewissen Gehalt an Quecksilber der Oxydationsstufe I besaß⁴⁾, lag es nahe, die Mercurierung des *N,N'*-Diacetylhydrazins mit Quecksilber(I)-Verbindungen unter milderen Bedingungen zu versuchen.

Werden die wäßrigen Lösungen von 1 Mol. *N,N'*-Diacetylhydrazin und 1 Mol. Quecksilber(I)-nitrat vereinigt, so bildet sich bei Zusatz von Natriumhydrogencarbonat eine orangefarbene, sehr feinkristalline Fällung, die auf Grund der gefundenen Analysenwerte als Quecksilber(I)-diacethydrasid angesehen werden muß. Der Niederschlag läßt sich abfiltrieren, mit Wasser nitratfrei waschen und im Vakuumexsikkator über Diphosphorpentoxyd trocknen. Die Verbindung geht beim Behandeln mit wäßriger Salzsäure quantitativ in Quecksilber(I)-chlorid und *N,N'*-Diacetylhydrazin über. Aus der Lösung in verd. Salpetersäure läßt sich mit Natriumchloridlösung ebenfalls quantitativ Kalomel ausfällen. Alkalische Lösungen wirken zersetzend, wobei sich Quecksilber(II)-diacethydrasid und metallisches Quecksilber unter Schwarzfärbung bilden. Im feuchten Zustand wird die orangefarbene Verbindung bei Berührung mit Metallspateln unter Schwarzfärbung, beim Erhitzen im Trockenschrank über 100° unter Weißfärbung (Bildung von Quecksilber(II)-diacethydrasid und Abdampfen des metallischen Quecksilbers) zersetzt. Die im Vakuumexsikkator bei Raumtemperatur getrockneten Präparate sind jedoch bis etwa 250° ohne Veränderung der Farbe und der analytischen Zusammensetzung beständig. Vielleicht hängt diese, für eine $\text{Hg}^{\text{I}}\text{-N}$ -Verbindung ungewöhnliche Stabilität mit den

¹⁾ Z. analyt. Chem. **67**, 134 [1925].

²⁾ E. GLEDITSCH und TH. F. EGIDIUS, Z. anorg. allg. Chem. **226**, 265 [1936]; **228**, 249 [1936]; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **202**, 574 [1936]; TH. F. EGIDIUS, Z. anorg. allg. Chem. **240**, 97 [1938].

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 2113 [1952].

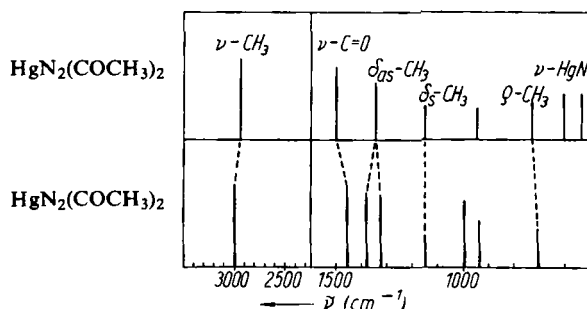
⁴⁾ K. BRODERSEN und L. KUNKEL, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).

reduzierenden Eigenschaften des mercurierten Hydrazin-Stickstoffs zusammen, der die Bildung der $\text{Hg}^{\text{II}}\text{-N}$ -Verbindung und damit die Zersetzung unter Disproportionierung verhindert.

Um zu klären, ob hier tatsächlich eine Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindung mit Hg-Hg - und Hg-N -Bindungen vorliegt, wurden die Präparate röntgenographisch und spektroskopisch untersucht.

Das Reflexionsspektrum der orangefarbenen Verbindung im sichtbaren Bereich des Spektrums entspricht etwa dem des Quecksilber(II)-oxydes. Bei Wellenlängen von 550 bis 650 $\text{m}\mu$ ist die Absorption nur wenig größer, im UV-Bereich von 210–350 $\text{m}\mu$ allerdings viel größer als beim HgO . Das Maximum der Absorption liegt bei 255 $\text{m}\mu$ und wird wahrscheinlich durch die Doppelbindungen in den Acetylgruppen hervorgerufen.

Das Infrarot-Spektrum weist im Natriumchloridbereich 8 Banden auf (siehe Abbild. 1). Diese lassen sich wie im IR-Spektrum des Quecksilber(II)-diacetylhydra-



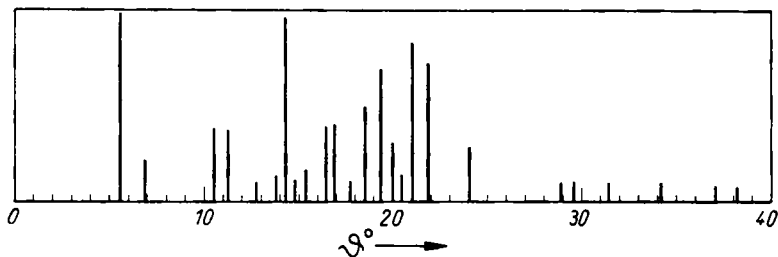
Abbild. 1. Infrarotspektren von Quecksilber(II)- und Quecksilber(I)-diacetylhydrazid

zids⁴⁾ – das zum Vergleich mit in die Abbild. 1 aufgenommen wurde – Schwingungen von Acetylgruppen zuordnen. Die Bande bei 2980 cm^{-1} gehört zu den Valenz-Schwingungen der Methylgruppen, die bei 1455 cm^{-1} zur $\text{C}=\text{O}$ -Valenz-Frequenz; die Banden bei 1380 und 1325 cm^{-1} gehören zu den asymmetrischen, die bei 1150 cm^{-1} zu den symmetrischen CH_3 -Deformations-Schwingungen, die Banden bei 996 und 934 cm^{-1} zu C-C , N-N oder C-N -Valenz-Frequenzen und die bei 704 cm^{-1} zur Rocking-Schwingung der Methylgruppen. Die Hg-N -Schwingungen liegen unter 650 cm^{-1} und konnten wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht beobachtet werden. Besonders auffallend ist die starke Erniedrigung der $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz, die auch bei anderen mercurierten Amidien gefunden wird⁴⁾ und wohl auf eine Polarisierung der $\text{C}=\text{O}$ -Bindung durch die Mercurierung am Stickstoff zurückzuführen ist.

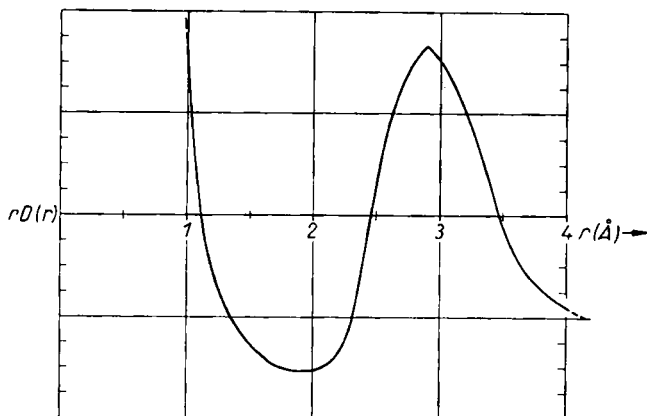
Das Debyeogramm des Quecksilber(I)-diacetylhydrazids ist in Abbild. 2 graphisch dargestellt. Da eine Indizierung der Pulveraufnahme nicht gelang, wurde aus den relativen Linienintensitäten und den Glanzwinkeln die radiale Verteilung der Elektronendichte⁵⁾ im Bereich von 1 bis 4 \AA -Einheiten berechnet. Die graphische Darstellung des Berechnungsergebnisses in Abbild. 3 zeigt bei 2.9 ± 0.1 \AA -Einheiten ein Maximum der Elektronendichte. Wegen der gegenüber N-, C-, O- oder H-Atomen

⁵⁾ W. N. LIPSCOMB, Acta crystallogr. [London] 4, 156, 266 [1951].

relativ großen Kernladungszahl der Hg-Atome kann das Maximum wohl einem Hg-Hg-Abstand im Gitter des Quecksilber(I)-diacethydrizids zugeordnet werden.



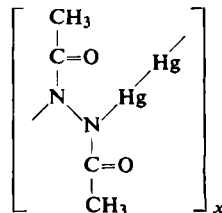
Abbild. 2. Debyeogramm des Quecksilber(I)-diacethydrizids (aufgenommen mit Kupfer-K α -Strahlung)



Abbild. 3. Radiale Verteilung der Elektronendichte im Gitter des Quecksilber(I)-diacethydrizids

Dieser Hg-Hg-Abstand von 2.9 Å ist größer als im Gitter anderer Hg(I)-Verbindungen, bei denen die folgenden Werte gefunden wurden: Hg₂F₂: 2.43 Å⁶⁾, Hg₂Cl₂: 2.53 Å⁷⁾, Hg₂Br₂: 2.58 Å⁷⁾, Hg₂J₂: 2.69 Å⁷⁾, Hg₂(NO₃)₂ · 2 H₂O: 2.54 Å⁸⁾. Offenbar nimmt der Abstand zwischen den beiden durch eine Atombindung verbundenen Hg-Atomen zu, wenn die Polaritäten der beiden zweiten Bindungen jedes Hg-Atoms abnehmen. Die röntgenographische Untersuchung des Quecksilber(I)-diacethydrizids zeigt also, daß die Hg-N-Bindungen nicht sehr polar sind.

Die Ergebnisse der vorstehend beschriebenen spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen zusammen mit dem chemischen Verhalten der Verbindung erlauben es, den nebenstehenden Strukturvorschlag für das Quecksilber(I)-diacethydrizid zu machen.



Herrn Prof. Dr. W. RÜDORFF danken wir für förderndes Interesse und apparative Unterstützung.

6) D. GRDENIC und C. DJORDJEVIC, J. chem. Soc. [London] 1956, 1316.

7) R. J. HAVIGHURST, J. Amer. chem. Soc. 48, 2113 [1926].

8) D. GRDENIC, J. chem. Soc. [London] 1956, 1312.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur Darstellung des Quecksilber(I)-diacetylhydrazids wurden 5.4 g $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ in 50 ccm Wasser unter Zusatz von 0.8 ccm 25-proz. Salpetersäure gelöst; vom evtl. vorhandenen Bodensatz wurde abfiltriert und das Filtrat zu einer Lösung von 1.2 g *N.N'*-Diacetylhydrazin in 5 ccm Wasser gegeben. Bei tropfenweiser Zugabe von 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung fiel sofort das orangefarbene Produkt aus. An der Eintropfstelle bildete sich leicht eine weiße Fällung, die beim Umschütteln aber orangerot wurde. Die Natriumhydrogencarbonatzugabe wurde so lange fortgesetzt, bis die Lösung den p_H -Wert etwa 4 besaß. Nach dem Filtrieren durch eine Glasfritte wurde die Verbindung mit kaltem Wasser nitratfrei gewaschen und über jeweils frischem Diphosphorpentoxyd i. Vak. getrocknet.

Zur Quecksilber-Bestimmung wurden 100 mg der Verbindung in 5 ccm 4-proz. Salpetersäure in der Kälte gelöst und nach Verdünnen mit 50 ccm Wasser durch Zusatz von 5 ccm 0.1 n NaCl Kalomel ausgefällt. Die Auswaage wurde mit Hilfe des Debyeogramms als reines Quecksilber(I)-chlorid identifiziert. Der Stickstoffgehalt wurde sowohl volumetrisch durch Verbrennung nach DUMAS als auch jodometrisch im Filtrat der Quecksilberbestimmung ermittelt. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden wie üblich durch Verbrennung, der Acetylgehalt nach 90 Min. langem Verseifen mit 1 n methanol. KOH im Destillat acidimetrisch bestimmt. Die gefundenen Analysenwerte zeigen, daß die Präparate einen geringfügigen Gehalt an Quecksilber(II)-diacetylhydrazid aufweisen, der durch den Hg^{II} -Gehalt der Quecksilber(I)-nitratlösung bedingt ist.

	% Hg	%N(vol.)	%N(jod.)	%C	%H	%CH ₃ CO
Gef.	77.1	5.6	5.3	9.47	1.5	17.5
Ber. für $Hg_2N_2(COCH_3)_2$ (515.3)	77.86	5.44	5.44	9.32	1.17	16.7
Ber. für $HgN_2(COCH_3)_2$ (324.7)	63.74	8.90	8.90	15.27	1.92	27.36

Das Reflexionsspektrum wurde nach 24stdg. Verreiben der Substanz mit einem großen Überschuß an Bariumsulfat in einer Achat-Kugelmühle mit einem Zeiss-Spektralphotometer aufgenommen⁹⁾.

Zur Aufnahme des IR-Spektrums konnten die Präparate wegen der beim Pressen auftretenden Zersetzung (Schwarzfärbung) nicht wie üblich mit KBr verpreßt werden, sondern mußten als aufgestäubte Schicht zwischen zwei Natriumchloridscheiben zur Aufnahme gebracht werden.

Die Debyeogramme wurden mit CuK_α -Strahlung bei 6stdg. Belichtung in Pulver- und Guinier-Kameras sowie mit einem Siemens-Zählrohr-Goniometer angefertigt. Zur Berechnung der radialen Verteilungsfunktion ($rD(r)$) wurde folgende Formel⁵⁾ verwendet:

$$rD(r) = \sum_i \frac{I_i \cdot \sin 2\vartheta_i}{1 + \cos^2 2\vartheta_i} \cdot \exp\left(-3 \cdot \frac{\sin^2 \vartheta_i}{\lambda^2}\right) \cdot \sin 2\pi \left(\frac{\sin \vartheta_i \cdot r}{\lambda}\right)$$

I_i = relative Intensität der betreffenden Debyelinie

ϑ = Glanzwinkel der jeweiligen Netzebene

λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung in Å-Einheiten

(Kupfer- K_α -Strahlung: $\lambda = 1.542$ Å-Einheiten)

⁹⁾ Hierfür sei Frau KEMMLER, Tübingen, herzlich gedankt.