

Dietrich Breitinger, Klaus Brodersen und Jürgen Limmer

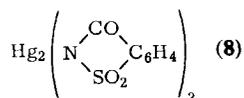
Stabile Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 9. März 1970)



Eine Reihe von Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen (1–9) wird durch Umsetzung NH-acider Acylamide und -hydrazide in benzolischer Lösung mit frisch hergestelltem, trockenem Quecksilber(I)-carbonat unter Lichtabschluß erhalten. Schwingungsspektrometrische und röntgenografische Untersuchungen weisen hin auf Kettenstrukturen bei den Verbindungen $[\text{Hg}_2\text{N}(\text{COCH}_3)\text{N}(\text{COCH}_3)]_n$ (1), $[\text{Hg}_2\text{N}(\text{COCF}_3)\text{N}(\text{COCF}_3)]_n$ (2), $[\text{Hg}_2\text{N}(\text{COCCl}_3)\text{N}(\text{COCCl}_3)]_n$ (3) und $[\text{Hg}_2(\text{FO}_2\text{S})\text{NCON}(\text{SO}_2\text{F})]_n$ (9) bzw. Gruppenstrukturen bei $\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})(\text{CO}_2\text{CH}_3)]_2$ (6) und



Das Bindungssystem $\text{>N}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{N}<$ scheint stabiler zu sein als bisher angenommen wurde.

Stable Mercury(I) Nitrogen Compounds

A series of mercury(I) nitrogen compounds (1–9) has been obtained by reaction of NH-acid acyl amides and hydrazides in benzene solution with freshly prepared dry mercury(I)-carbonate in the dark. Vibrational spectra and X-ray investigations suggest chain structures in 1–3 and 9, group structures in 6 and 8. The bonding system $\text{>N}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{N}<$ seems to be more stable than hitherto supposed.



Umsetzungen zwischen Quecksilber(I)- und stärker basischen Stickstoff-Verbindungen führen zu schwarzen, unlöslichen Produkten, die zunächst als Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen angesehen worden sind^{1,2)}. Röntgenografisch konnte jedoch nachgewiesen werden, daß Quecksilber(II)-Stickstoff-Verbindungen, im Gemisch mit metallischem Quecksilber, vorliegen³⁾. Später berichteten Goehring und Zirker⁴⁾ über die Darstellung der Verbindungen $\text{Hg}_2(\text{NS}_7)_2$ und $[\text{Hg}(\text{NS})]_n$, die aber nicht weiter charakterisiert wurden. Schließlich gelang die Darstellung einer beständigen Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindung $[\text{Hg}_2\text{N}(\text{COCH}_3)\text{N}(\text{COCH}_3)]_n$ ⁵⁾. Weitere Versuche zur Synthese von Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen blieben

¹⁾ F. Feigl und A. Sucharipa, Z. analyt. Chem. 67, 134 (1925).

²⁾ E. Gleditsch und Th. F. Egidius, Z. anorg. allg. Chem. 226, 265 (1936).

³⁾ L. Nijssen und W. N. Lipscomb, J. Amer. chem. Soc. 74, 2113 (1952).

⁴⁾ M. Goehring und G. Zirker, Z. anorg. allg. Chem. 285, 70 (1956).

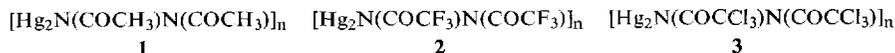
⁵⁾ K. Brodersen und L. Kunkel, Chem. Ber. 91, 2698 (1958).

ohne Erfolg⁶⁾. In Lösungen von Quecksilber(I)-Salzen und Anilin konnte ein Komplex $[\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)]^{2+}$ nachgewiesen werden⁷⁾, und auch die präparative Isolierung einer Komplex-Verbindung $[\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2](\text{NO}_3)_2$ soll möglich sein⁸⁾. Neue Untersuchungen der Reaktionen zwischen NH-aciden Verbindungen und Quecksilber(I)-Salzen⁹⁾ führten jetzt zu einer Reihe stabiler Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen.

1. Darstellung der Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen

Derivate des Hydrazins

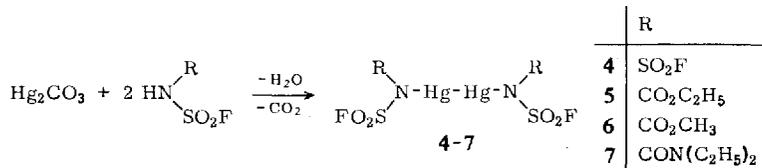
Umsetzungen *N,N'*-disubstituierter Hydrazine mit Quecksilber(I)-nitrat im Molverhältnis 1 : 1 nach einer bereits publizierten Methode⁵⁾ führten zu Diquecksilber(I)-[1.2-diacetyl-hydrazid]⁵⁾, -[1.2-bis(trifluoracetyl)-hydrazid] und -[1.2-bis(trichloracetyl)-hydrazid] (1–3).



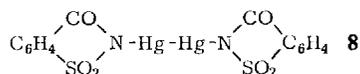
Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen entstanden nicht bei Umsetzung der folgenden Hydrazinderivate: *N,N'*-Bis(äthoxycarbonyl)-hydrazin, *N,N'*-Bis(*p*-toluolsulfonyl)-hydrazin, *N,N'*-Bis(2,4,6-trinitro-phenyl)-hydrazin, Phthalhydrazid und *N-p*-Toluolsulfonyl-*N'*-acetyl-hydrazin.

Derivate des Ammoniak

Versetzen der benzolischen Lösung eines NH-aciden Ammoniakderivats mit frisch hergestelltem, trockenem Quecksilber(I)-carbonat (Molverhältnis 2 : 1) im Dunkeln ergab unter Entwicklung von Kohlendioxid die schwerlöslichen Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen 4–7 mit Gruppenstruktur.



Für Diquecksilber(I)-bis-saccharin (**8**), das sich nach l. c.⁵⁾ darstellen läßt, wird ebenfalls Gruppenstruktur vermutet:



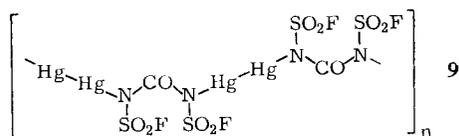
Diquecksilber(I)-[*N,N'*-bis(floursulfuryl)-ureid] (**9**) fällt mit 30% Ausbeute an, wenn *N,N'*-Bis(floursulfuryl)-harnstoff in benzolischer Lösung mit Quecksilber(I)-carbonat umgesetzt wird; es besitzt wahrscheinlich Kettenstruktur:

⁶⁾ R. A. Potts und A. L. Allred, Inorg. Chem. **5**, 1066 (1966).

⁷⁾ T. H. Wirth und N. Davidson, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4325 (1964).

⁸⁾ M. S. Barvinok, I. S. Buchareva und Ju. S. Varsavskij, Ž. neorg. Chim. **10**, 2293 (1965), C. A. **64**, 1490d (1966).

⁹⁾ J. Limmer, Diplomarb., Univ. Erlangen-Nürnberg 1969.



2. Infrarotspektren

Die neuen Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen wurden im Bereich von 200 bis 4000/cm infrarotspektrometrisch untersucht. Zuordnungsvorschläge sind in Tab. 1 zusammengestellt. Bei allen mercurierten Carbonsäure-Derivaten fällt die im Vergleich zur nicht mercurierten Stammverbindung starke, langwellige Verschiebung der Amid-I-Absorption (überwiegend CO-Schwingung) auf. Wegen der hohen Polarisierbarkeit des Quecksilbers wird Ladung in Richtung zum Carbonyl-Sauerstoff verschoben und damit der CO-Doppelbindungscharakter abgeschwächt (vgl. l. c. ^{10, 11}).

Tab. 1. Wichtige Infrarot-Banden von Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen^{a)}

Verbindung	ν -Hg—N (cm ⁻¹)	Amid-I (cm ⁻¹)	Verschiebung der Amid-I-Bande ^{b)} (cm ⁻¹)
[Hg ₂ N(COCH ₃)N(COCH ₃)] _n (1)	529 603	1475	112
[Hg ₂ N(COCF ₃)N(COCF ₃)] _n (2)	485 616	1553	141
[Hg ₂ N(COCCl ₃)N(COCCl ₃)] _n (3)	506 659	1513	189
Hg ₂ [N(SO ₂ F)(CO ₂ CH ₃)] ₂ (6)	536 610	1648	102
Hg ₂ [N(SO ₂ F)(CO ₂ C ₂ H ₅)] ₂ (5)	530 615	1665	83
Hg ₂ [N(SO ₂ F)(CON(C ₂ H ₅) ₂)] ₂ (7)	589 614	1576	99
[Hg ₂ (FO ₂ S)NCON(SO ₂ F)] _n (9)	571 594	1709	50
Hg ₂ $\left(\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2 \end{array} \right)_2$ (8)	525 536 595	1656	55
Hg ₂ [N(SO ₂ F) ₂] ₂ (4)	582 568	—	—

^{a)} In KBr. — ^{b)} Gegenüber der nicht mercurierten Stammverbindung.

¹⁰⁾ A. Gierer, Z. Naturforsch. **8b**, 654 (1953).

¹¹⁾ W. Kutzelnigg und R. Mecke, Spectrochim. Acta **18**, 549 (1962).

3. Raman-Spektren

Um die Lage der Hg–Hg-Valenzfrequenz zu ermitteln, wurden einige Verbindungen im Bereich von 50 bis 300/cm als Festkörper ramanspektrometrisch untersucht. Die geringe Löslichkeit aller Verbindungen in üblichen Lösungsmitteln verhinderte Messungen der Polarisationsverhältnisse der Raman-Linien. Die intensivsten Linien wurden in Anlehnung an Messungen bei Quecksilber(I)-halogeniden^{12,13)} den Hg–Hg-Schwingungen zugeordnet; nach einer für Quecksilber(I) angepaßten Badger-Formel $\nu^2(r-1.84)^3 = 8000$ ¹⁴⁾ wurden mit diesen Frequenzen Hg–Hg-Abstände berechnet (Tab. 2).

Tab. 2. Wichtige Raman-Linien von Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen, aufgenommen von den Feststoffen

Verbindung	$\nu_{\text{Hg-Hg}}$ (cm^{-1})	weitere Raman-Linien (cm^{-1})	berechneter Hg–Hg-Abstand (Å)
$[\text{Hg}_2\text{N}(\text{COCH}_3)\text{N}(\text{COCH}_3)]_n$ (1)	181.5	—	2.46
$[\text{Hg}_2\text{N}(\text{COCF}_3)\text{N}(\text{COCF}_3)]_n$ (2)	181	—	2.47
$[\text{Hg}_2\text{N}(\text{COCCl}_3)\text{N}(\text{COCCl}_3)]_n$ (3)	181	171.5 107.5	2.47
$\text{Hg}_2[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})(\text{CO}_2\text{CH}_3)]_2$ (6)	183.5	171 115	2.46
$[\text{Hg}_2(\text{FO}_2\text{S})\text{NCON}(\text{SO}_2\text{F})]_n$ (9)	192.5	144 168 180.5	2.44
$\text{Hg}_2 \left(\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{SO}_2 \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \right)_2$ (8)	184	109.5 87	2.46

Bisher bekannte Hg–Hg-Abstände liegen zwischen 2.43 Å bei Hg_2F_2 ¹⁵⁾ und 2.69 Å bei Hg_2J_2 ¹⁶⁾. Die aus den Schwingungsfrequenzen berechneten Hg–Hg-Abstände fügen sich gut in diese Reihe ein und lassen auf eine relativ starke Polarität der Hg–N-Bindung schließen. Der für Diquecksilber(I)-[1,2-diacetyl-hydrzid] (1) aus der Raman-Frequenz berechnete Hg–Hg-Abstand von 2.46 Å weicht erheblich von einem früher angegebenen Wert (2.9 Å) ab, der aus einer nach Debyeogrammen ermittelten Elektronendichteverteilung abgeleitet wurde⁵⁾. Offenbar wird das Maximum der radialen Elektronendichteverteilung durch Überlagerung verschiedener Atomabstände bei 2.9 Å hervorgerufen.

¹²⁾ H. M. Gager, J. Lewis und M. J. Ware, Chem. Commun. 1966, 616.

¹³⁾ M. Goldstein, Spectrochim. Acta 22, 1389 (1966).

¹⁴⁾ H. Stammreich und T. Teixeira Sans, J. molecular Structure 1, 55 (1967/68).

¹⁵⁾ D. Grdenić und C. Djordjević, J. chem. Soc. [London] 1956, 1316.

¹⁶⁾ R. J. Havighurst, J. Amer. chem. Soc. 40, 2113 (1926).

4. Röntgenografische Untersuchungen

Guinier-Aufnahmen von Diquecksilber(I)-[1.2-diacetyl-hydrazid] (1), -[1.2-bis(trifluoracetyl)-hydrazid] (2) und -[1.2-bis(trichloracetyl)-hydrazid] (3) stimmen nicht überein. Es kann daher angenommen werden, daß bei diesen chemisch sehr ähnlichen Verbindungen verschiedene sterische Anordnungen der $-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{N}-\text{N}$ -Ketten vorliegen. Die Pulverdiagramme von Diquecksilber(I)-bis-[bis(fluorsulfuryl)-amid] (4) und Diquecksilber(I)-[*N,N'*-bis(fluorsulfuryl)-ureid] (9) sind andererseits so ähnlich, daß bei diesen Verbindungen etwa die gleiche Anordnung der Quecksilberatome im Gitter erwartet werden kann.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für Unterstützung dieser Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Die C-, H- und N-Bestimmungen wurden nach den bekannten Methoden der Mikroanalyse ausgeführt. Quecksilber wurde nach Oxydation mit Salpetersäure komplexometrisch titriert.

IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen im Bereich von 350 bis 4000/cm mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer Modell 621 aufgenommen. Im langwelligen Bereich von 200 bis 400/cm wurden Nujol-Aufschlammungen zwischen Scheiben aus Vestolen A 6016 verwendet. Raman-Spektren wurden mit dem He-Ne-Laser-Gerät Coderg PH 1 vermessen. Pulver-Aufnahmen wurden in einer Guinier-de Wolf-II-Kamera der Firma Nonius unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung (35 kV, 20 mA) am Siemens-Kristalloflex 4 hergestellt.

Die NH-aciden Verbindungen *Imido-bis-schwefelsäurefluorid*¹⁷⁾, *N-Äthoxycarbonylfluorsulfurylamid*¹⁸⁾, *N-Methoxycarbonylfluorsulfurylamid*¹⁸⁾, *N-Fluorsulfuryl-N'-N'-diäthylharnstoff*¹⁸⁾ und *N,N'-Bis(fluorsulfuryl)-harnstoff*¹⁸⁾ wurden nach bekannten Methoden dargestellt.

Zur *Mercurierung mit Quecksilber(I)-carbonat*¹⁹⁾ wurden 0.01 Mol der betreffenden NH-aciden Verbindung bei 20° in Benzol gelöst und, vor Licht geschützt, unter Rühren mit 0.005 Mol frisch hergestelltem, trockenem Hg_2CO_3 versetzt. Unter Entwicklung von Kohlendioxid bildete sich ein farbloser Niederschlag. Es wurde noch 5 Min. gerührt, dann abgesaugt, mit Benzol gewaschen und 5 Stdn. bei 20°/0.1 Torr im Dunkeln getrocknet. Lediglich 4 ist violett-schwarz.

Diquecksilber(I)-[1.2-bis(trifluoracetyl)-hydrazid] (2): Aus 5.61 g $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.01 Mol) und 2.24 g $\text{N}_2\text{H}_2(\text{COCF}_3)_2$ (0.01 Mol) in Wasser bei pH 1.5 mit 95% Ausbeute. Wie 1 zeigt 2 beim Erhitzen bis 200° keine Veränderung.

($\text{Hg}_2\text{C}_4\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$)_n (623.2)_n Ber. C 7.71 H 0.00 Hg 64.38 N 4.49
Gef. C 7.93 H 0.00 Hg 61.90 N 4.44

Diquecksilber(I)-[1.2-bis(trichloracetyl)-hydrazid] (3): Aus 5.61 g $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.01 Mol) und 3.23 g $\text{N}_2\text{H}_2(\text{COCCl}_3)_2$ (0.01 Mol) in Wasser bei pH 1.5 mit 95% Ausbeute. Beim Erhitzen bis 200° ist keine Veränderung bemerkbar.

($\text{Hg}_2\text{C}_4\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_2$)_n (721.9)_n Ber. C 6.65 H 0.00 Hg 55.57 N 3.88
Gef. C 6.55 H 0.35 Hg 55.65 N 3.81

¹⁷⁾ R. Appel und H. Rittersbacher, Chem. Ber. 97, 849 (1964), und zwar S. 851.

¹⁸⁾ H. W. Roesky und A. Hoff, Chem. Ber. 101, 162 (1968).

¹⁹⁾ Gmelins Handbuch der anorgan. Chem., 8. Aufl., Hg-Bd. B/3, S. 1187, 1968.

Diquecksilber(I)-bis[bis(fluorsulfuryl)-amid] (4): Aus 2.31 g Hg_2CO_3 (0.005 Mol) und 1.81 g $NH(SO_2F)_2$ (0.01 Mol) in 50 ccm Benzol mit 85% Ausbeute. Zers. bei Raumtemp. innerhalb einiger Tage.

$Hg_2F_4N_2O_8S_4$ (761.4) Ber. C 0.00 H 0.00 Hg 52.69 N 3.68
Gef. C 0.00 H 0.40 Hg 51.00 N 3.19

Diquecksilber(I)-bis(N-äthoxycarbonyl-fluorsulfurylamid) (5): Aus 2.31 g Hg_2CO_3 (0.005 Mol) und 1.71 g $NH(SO_2F)(CO_2C_2H_5)$ (0.01 Mol) in 50 ccm Benzol mit 90% Ausbeute. Zers.-P. 135°.

$Hg_2C_6H_{10}F_2N_2O_8S_2$ (741.5) Ber. C 9.72 H 1.36 Hg 54.11 N 3.78
Gef. C 9.56 H 1.28 Hg 51.80 N 4.10

Diquecksilber(I)-bis(N-methoxycarbonyl-fluorsulfurylamid) (6): Aus 2.31 g Hg_2CO_3 (0.005 Mol) und 1.57 g $NH(SO_2F)(CO_2CH_3)$ (0.01 Mol) in 50 ccm Benzol mit 90% Ausbeute. Zers.-P. 148°.

$Hg_2C_4H_6F_2N_2O_8S_2$ (713.4) Ber. C 6.73 H 0.85 Hg 56.23 N 3.93
Gef. C 6.93 H 0.63 Hg 56.50 N 3.93

Diquecksilber(I)-bis(N-fluorsulfuryl-N'-N'-diäthyl-ureid) (7): Aus 2.31 g Hg_2CO_3 (0.005 Mol) und 1.98 g $NH(SO_2F)(CON(C_2H_5)_2)$ (0.01 Mol) in 50 ccm Benzol mit 85% Ausbeute. Zers. bei Raumtemp. innerhalb einiger Tage.

$Hg_2C_{10}H_{20}F_2N_4O_6S_2$ (795.6) Ber. C 15.10 H 2.53 Hg 50.42 N 7.04
Gef. C 14.40 H 1.81 Hg 50.00 N 7.14

Diquecksilber(I)-bis-saccharin (8): Aus 5.62 g $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (0.01 Mol) und 2.05 g Natrium-saccharin (0.01 Mol) in wäßriger Lösung bei pH 6 mit 98% Ausbeute. Bis 200° keine Zers.

$Hg_2C_{14}H_8N_2O_6S_2$ (765.5) Ber. C 21.97 H 1.05 Hg 52.40 N 3.66
Gef. C 22.80 H 0.96 Hg 51.90 N 3.28

Diquecksilber(I)-[N,N'-bis(fluorsulfuryl)-ureid] (9): Aus 4.62 g Hg_2CO_3 (0.01 Mol) und 2.24 g $CO(NHSO_2F)_2$ (0.01 Mol) in 80 ccm Benzol mit 30% Ausbeute. Bis 200° keine Zers.

$(Hg_2CF_2N_2O_5S_2)_n$ (623.3)_n Ber. C 1.93 H 0.00 Hg 64.36 N 4.49
Gef. C 0.81 H 0.10 Hg 65.00 N 2.56

[84/70]