

Stabile Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen, 5^{1–4})

Klaus Brodersen* und Norbert Hacke

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
D-8520 Erlangen, Egerlandstraße 1

Eingegangen am 15. Mai 1974

Durch Umsetzung von Aminen mit Quecksilber(I)-nitrat, teils im System Methanol/Wasser und teils nur in wäßrigem Medium, konnte eine Reihe neuer Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen mit formal positiv geladenen Stickstoffatomen (1–13) erhalten werden. Das Stickstoffatom kann als NH₂-Gruppe oder als Teil eines heterocyclischen Ringsystems vorliegen³⁾. Schwingungsspektroskopische und röntgenographische Untersuchungen weisen auf Gruppenstrukturen bei den Verbindungen 1, 3, 5–13 bzw. auf Kettenstrukturen bei den Verbindungen 2, 4 hin.

Stable Mercury(I)-Nitrogen Compounds, 5^{1–4})

A series of new mercury(I)-nitrogen donor ligand compounds (1–13), with positively charged nitrogen, has been prepared by the reaction of amines with mercury(I) nitrate in methanol/water or water. The nitrogen atoms are present as NH₂-groups or as part of heterocyclic ring systems. Vibrational spectroscopy and X-ray results have been used to assign structural formations: group structures for compounds 1, 3 and 5–13 and chain structures for 2 and 4.

In Fortsetzung unserer Arbeiten zur Darstellung bisher unbekannter Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen, die vierbindige Stickstoffatome enthalten, gelang uns die Herstellung weiterer Verbindungen dieses Typs, die teilweise einkristallin erhalten wurden⁵⁾. Neben dem Bindungssystem $\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{Hg}-\overset{\oplus}{\text{N}}$ sind in diesen Stoffen noch NO₃[⊖]-Anionen enthalten. Das Nitrat-Ion liegt teils als freies Ion vor, kann aber auch an ein Hg-Atom des Hg₂[⊖]-Ions, als Nitratokomplex^{6,7,8)}, koordiniert sein.

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

Die Umsetzungen von 1,10-Phenanthrolin (zu 1–3), Pyrazin und Pyridazin (zu 4, 5), eines substituierten Pyrazins (zu 6) und des Lepidins (zu 7) mit Quecksilber(I)-nitrat wurden in wäßrigem Medium durchgeführt. Bei der Herstellung der Verbindungen 1–3 wurde in sehr verdünnten Lösungen gearbeitet, meist mit einem geringfügigen Überschuß an Hg₂(NO₃)₂·2H₂O. Für die Darstellung von 8 hat sich Benzol als bestes

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

2) 2. Mitteil.: D. Breiting, K. Brodersen und J. Limmer, Chem. Ber. 103, 2388 (1970).

3) 3. Mitteil.: J. Limmer, N. Hacke und K. Brodersen, Chem. Ber. 106, 2185 (1973).

4) 4. Mitteil.: K. Brodersen, N. Hacke und G. Liehr, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

5) N. Hacke, Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1972.

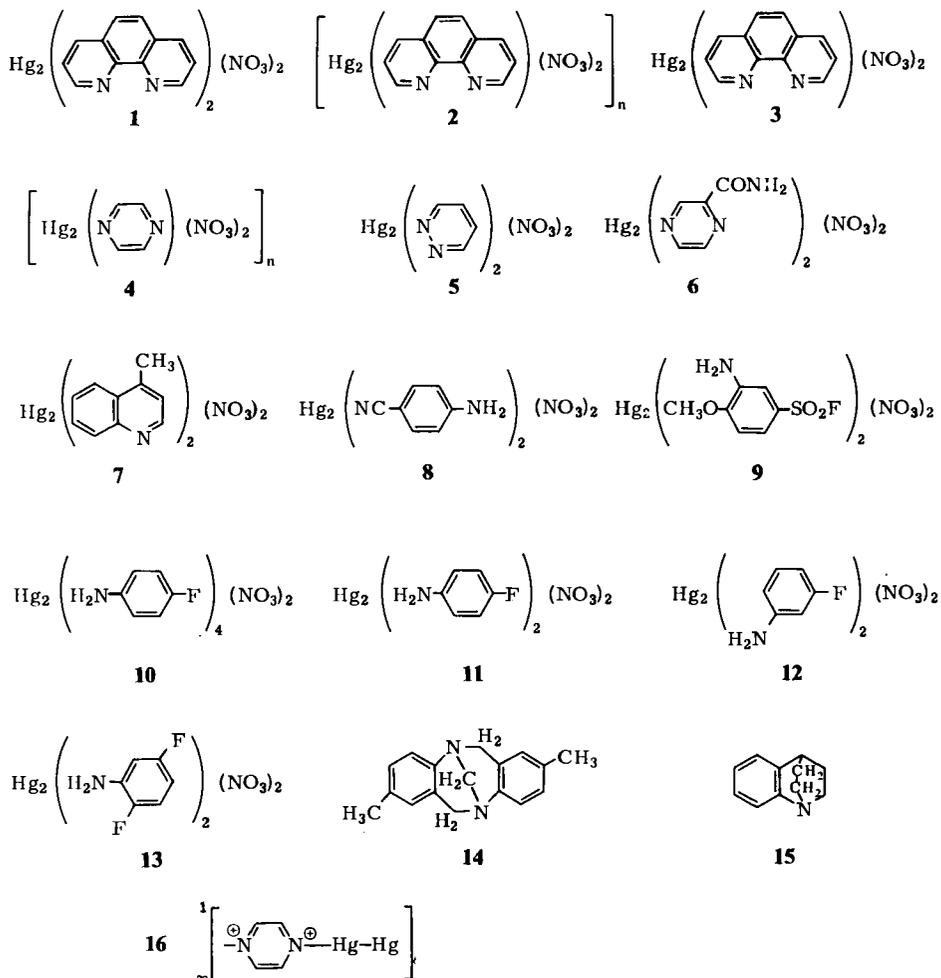
6) B. M. Gatehouse, S. E. Livingston und R. S. Nyholm, J. Chem. Soc. 1957, 4222; J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 75 (1958).

7) R. C. Elder, J. Halpern und J. S. Pond, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6877 (1967).

8) N. F. Curtis und Y. M. Curtis, Inorg. Chem. 4, 804 (1965).

Lösungsmittel erwiesen. Die Verbindungen **9**–**13** lassen sich durch Umsetzung im Molverhältnis 2:1 im System Methanol/Wasser darstellen, dabei entsteht **10** offensichtlich nur dann, wenn ein Überschuß von 4-Fluoranilin existiert, und **11** bei entsprechend inverser Arbeitsweise.

Alle Verbindungen sind in den gängigen Lösungsmitteln sehr schlecht löslich, lassen sich jedoch in relativ guter Ausbeute isolieren.



Umsetzungsversuche von Quecksilber(I)-nitrat mit der Trögerschen Base **14** und dem Benzochinuclidin **15** in diversen Lösungsmitteln führten zu negativen Ergebnissen. Aufgrund der Brückenkopplage der Stickstoffatome in den vorgenannten Verbindungen ist keine „Anilinmesomerie“⁹⁾ vorhanden. Somit können sich die Elektronen der

⁹⁾ B. M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **71**, 1159 (1952).

Stickstoffatome nicht am aromatischen π -Elektronensystem beteiligen. Es tritt keine Bildung von Hg–N-Bindungen, aber auch keine Spaltung der Hg–Hg-Bindung ein. Wahrscheinlich spielen sterische Effekte hier eine Rolle. Ebenfalls negativ verliefen unter sonst gleichen Bedingungen wie bei 4, 5 Umsetzungsversuche mit Pyrimidin.

2. Spektrometrische Untersuchungen

Die neuen Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen wurden infrarotspektrometrisch im Bereich 300–4000 cm^{-1} in KBr-Preßlingen untersucht. Die IR-aktiven Schwingungen ν_2 und ν_3 des planaren NO_3^- -Anions in den Bereichen um 820 und 1370 cm^{-1} sowie gekoppelte Schwingungen $\nu_1 + \nu_4$ und $\nu_1 + 2\nu_4$ bei 1760 und etwa 2400 cm^{-1} sind in den jeweiligen IR-Spektren vorhanden. In Nitratkomplexen treten NO-Valenzschwingungen bei 1530–1480 (B_2), 1290–1250 (A_1) und 1035–970 (A_1) cm^{-1} auf⁶⁾.

Die für Hg–N-Valenzschwingungen in Betracht kommenden Absorptionen sind in der Tab. zusammengefaßt und werden mit den jeweiligen Raman-Frequenzen verglichen. Raman-Spektren wurden im Bereich 50–1000 cm^{-1} vermessen. In Anlehnung an frühere Arbeiten^{2,3,10)} wird die intensivste Linie im niederfrequenten Bereich der Hg–Hg-Valenzfrequenz zugeordnet.

IR- und Raman-Banden der dargestellten Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen

Verbindung	$\nu\text{Hg-N (cm}^{-1}\text{)}$		$\nu\text{Hg-Hg (cm}^{-1}\text{)}$
	IR	Ra	Ra
1	470	466	158
2	468	474	172
3	469	474	182
4	459	468	207
5	455	—	162
6	510	508	165
7	521	525	162, 124
8	—	505	179
9	512, 405	520, 500, 480	164, 140
10	520	—	—
11	518	—	—
12	485, 460	517, 473	160
13	460	447	177, 154

3. Röntgenographische Untersuchungen

Von allen dargestellten Verbindungen wurden *Guinier*-Aufnahmen angefertigt und vermessen. Einkristalle konnten von den Verbindungen 2, 3, 4, 5 und 6 erhalten werden.

Die Indizierung der Pulveraufnahmen und Auswertung der Einkristallaufnahmen von 3 führte auf die gleichen Ergebnisse, die *Elder et al.*⁷⁾ in einer Röntgenstrukturanalyse feststellte. Demnach liegt die Substanz triklin vor, Raumgruppe $P\bar{1}$, mit $a = 6.83 \text{ \AA}$; $b = 10.55 \text{ \AA}$; $c = 10.58 \text{ \AA}$; $\alpha = 98.6^\circ$; $\beta = 93.6^\circ$; $\gamma = 97.6^\circ$. Der Hg–Hg-Abstand wird mit 2.516 \AA angegeben.

¹⁰⁾ M. Goldstein, *Spectrochim. Acta* **22**, 1389 (1966).

Von der Verbindung **4** wurde von uns eine vollständige Röntgenstrukturanalyse durchgeführt⁴⁾. **4** kristallisiert rhombisch, Raumgruppe $Cmca-D_{2h}^{16}$ (Nr. 64) mit $a = 19.63 \text{ \AA}$; $b = 15.40 \text{ \AA}$ und $c = 6.86 \text{ \AA}$. Die Substanz ist aufgebaut aus gewinkelten Ketten **16** mit dazwischenliegenden Nitrat-Ionen. Der gefundene Hg–Hg-Abstand von 2.49 \AA liegt in dem für lineare Koordination charakteristischen Bereich^{11,12,13}.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Den Herren des *Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg* danken wir für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit und für die Unterstützung bei der Durchführung der Berechnungen.

Experimenteller Teil

C,H,N-Bestimmungen wurden nach den bekannten Verfahren der Mikroanalyse ausgeführt. Wegen des Hg-Gehaltes der Substanzen wurde an die übliche Rohrfüllung eine Goldpulverfalle angefügt. Zur Quecksilberbestimmung wurden ungefähr 200 mg Substanz in verd. Salpetersäure heiß gelöst. Anschließend wurde mit 5proz. NaCl-Lösung das Quecksilber(I) als Hg_2Cl_2 ausgefällt und gravimetrisch bestimmt.

IR-Spektren: KBr-Preßlinge, Perkin-Elmer-Gitterspektrometer, Modell 621; Raman-Spektren: Krypton-Ionen-Laser der Firma Cary, Modell 82.

Pulveraufnahmen wurden in einer Guinier-de-Wolf-II-Kamera der Firma Nonius unter Verwendung von $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung (35 kV, 20 mA) am Siemens-Kristalloflex 4 hergestellt.

Einkristallaufnahmen wurden an Weissenberg-Kameras der Firma Nonius, Delft, und an Precession-Kameras von Nonius angefertigt. Die Auswertung erfolgte nach den üblichen Methoden¹⁴⁾.

Intensitätsmessungen wurden an einem Vierkreisdiffraktometer (Hilger & Watts, Typ Y 290, Steuerung über PDP8/J mit disk RF 32) mit durch einen Graphiteinkristall monochromatisierter Molybdän-Strahlung ($\lambda = 70.926 \text{ pm}$) ausgeführt.

Berechnungen wurden an der Rechenanlage CD 3300 der Firma Control Data im Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Bis(1,10-phenanthrolin)diquecksilber(I)-dinitrat (1): Bei Raumtemperatur gibt man zu 20 ml einer wäßrigen 0.01 M Quecksilber(I)-dinitratlösung tropfenweise eine 0.02 M wäßrige 1,10-Phenanthrolinlösung. Der sich sofort bildende farblose Niederschlag wird abgesaugt und mit Äther getrocknet. Ausb. 85%. Schmelzbereich $265\text{--}270^\circ\text{C}$ unter Orangefärbung.

$[C_{24}H_{16}Hg_2N_4](NO_3)_2$ (885.2) Ber. C 32.54 H 1.81 N 9.49 Hg 45.32

Gef. C 31.83 H 2.01 N 9.44 Hg 44.57

α -(1,10-Phenanthrolin)diquecksilber(I)-dinitrat (2): Man löst 5.61 g $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (0.01 mol) in 20 ml Wasser, filtriert ab und füllt auf 300 ml mit Wasser auf. Zu dieser Lösung gibt man auf einen Guß 50 ml wäßrige 0.02 M 1,10-Phenanthrolin-Lösung. Nach 2 Tagen setzen sich an der Gefäßwand feine farblose Nadeln ab. Ausb. 60%. Scharfer Schmp. bei 225°C unter Hellgelbfärbung, die bei 270°C in eine rotbraune übergeht.

$\{[C_{12}H_8Hg_2N_2](NO_3)_2\}_n$ (705.2)_n Ber. C 20.42 H 1.13 N 7.94 Hg 56.89

2: Gef. C 20.56 H 0.94 N 8.33 Hg 55.93

3: Gef. C 19.93 H 1.09 N 7.49 Hg 55.43

¹¹⁾ D. L. Kepert, D. Taylor und A. H. White, *Inorg. Chem.* **11**, 1639 (1972); *J. C. S. Dalton* **1973**, 893.

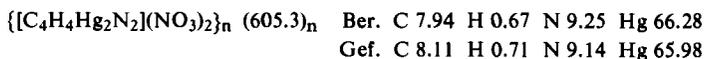
¹²⁾ D. Gredenić, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1312.

¹³⁾ E. Dorm, *Chem. Commun.* **1971**, 466; *Acta Chem. Scand.* **21**, 2834 (1967).

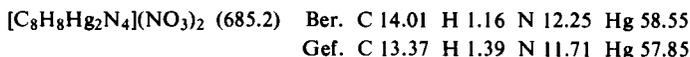
¹⁴⁾ M. J. Buerger, *Crystal Structure Analysis*, J. Wiley & Sons Inc., New York 1960.

β-(1,10-Phenanthrolin)diquecksilber(1)-dinitrat (3): Die Darstellung erfolgt wie bei 2. Neben den Nadeln entstehen nach weiterem Stehenlassen klare, glänzende Kristalle, die durch Auslese unter dem Mikroskop isoliert wurden. Ausb. 10%. Schmp. 240°C.

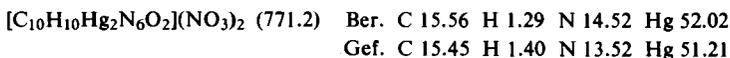
(Pyrazin)diquecksilber(1)-dinitrat (4): Man löst 0.8 g Pyrazin (0.01 mol) in Methanol und läßt eine 0.01 M wäßrige Hg^I-Nitratlösung zutropfen. Es bildet sich ein weißer, feinkristalliner Niederschlag, der abgesaugt, mit Methanol gewaschen und mit Äther getrocknet wird. Arbeitet man nur in wäßrigem Medium mit geringem Hg^I-Überschuß, so erhält man schöne Einkristalle. Ausb. 90%. Bei 210°C scharfer Schmp., bei 216–217°C Zersetzung unter Gelbfärbung.



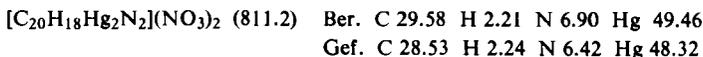
Bis(pyridazin)diquecksilber(1)-dinitrat (5): Man läßt frisch dest. Pyridazin in eine 0.01 M wäßrige Hg^I-Nitratlösung tropfen. Nach kurzer Zeit kristallisieren farblose Nadeln aus, die abgesaugt, mit Methanol gewaschen und mit Äther getrocknet werden. Ausb. 85%. Beim Erhitzen tritt ab 135°C Zersetzung unter Schwarzfärbung ein.



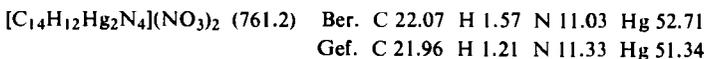
Bis(2-pyrazincarboxamid)diquecksilber(1)-dinitrat (6): Man versetzt eine kaltgesättigte, wäßrige Lösung von 2-Pyrazincarboxamid mit einer gesättigten Hg^I-Nitratlösung im Überschuß und läßt mehrere Tage stehen. Es kristallisieren lange, weiße Nadeln aus. Ausb. 65%. Schmp. 163–165°C. Ab 170°C tritt Zersetzung unter Gelbfärbung ein.



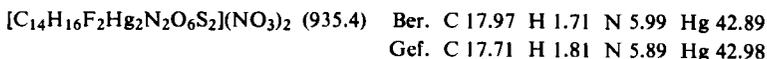
Bis(4-methylchinolin)diquecksilber(1)-dinitrat (7): Aus 5.61 g Hg₂(NO₃)₂ · H₂O (0.01 mol) und 2.86 g 4-Methylchinolin (0.02 mol), frisch destilliert, in Methanol/Wasser. Beim Vereinigen der Reaktionslösungen fällt ein weißlicher feiner Niederschlag aus, der sofort mit Äther getrocknet wird. Ausb. 85%. Beim Erhitzen tritt ab 140°C Zersetzung unter Gelbfärbung auf.



Bis(4-aminobenzonitril)diquecksilber(1)-dinitrat (8): Man läßt zu einer kalt gesättigten Lösung von 4-Aminobenzonitril in Benzol eine 0.01 M Hg^I-Nitratlösung in Benzol tropfen, schüttelt und isoliert dann einen weißlichgelben Niederschlag, Ausb. 80%. Bei 125°C Abscheidung von metallischem Hg, ab 155°C teilweise Schwarzfärbung. Schmp. 165°C unter Gelbbraunfärbung.



Bis(3-amino-4-methoxybenzolsulfofluorid)diquecksilber(1)-dinitrat (9): Man setzt 3-Amino-4-methoxybenzolsulfofluorid in methanolischer Lösung mit Hg₂(NO₃)₂ · 2H₂O im System Methanol/Wasser im Molverhältnis 2:1 um. Beim Versetzen der Aminlösung mit Hg^I bildet sich sofort ein gelblich-weißer, feinkristalliner Niederschlag, der mit viel Methanol gewaschen und anschließend mit Äther getrocknet wird. Ausb. 95%. Scharfer Schmp. bei 220°C. Ab 203°C tritt Braunfärbung auf.



Tetrakis(4-fluoranilin)diquecksilber(I)-dinitrat (10): Man gibt sehr langsam (sonst erfolgt Disproportionierung des Hg^{I}) 5.61 g $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.01 mol) zu 4.4 g (0.04 mol) 4-Fluoranilin jeweils in Methanol/Wasser. Ausb. 65%. Schmp. bei 187°C unter Schwarzfärbung.

$[\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{F}_4\text{Hg}_2\text{N}_4](\text{NO}_3)_2$ (969.2) Ber. C 29.72 H 2.48 N 8.67 Hg 41.38
Gef. C 28.54 H 2.27 N 8.69 Hg 39.97

Bis(4-fluoranilin)diquecksilber(I)-dinitrat (11): Zu einer sehr verdünnten Hg^{I} -Nitratlösung gibt man in einem Guß eine 0.02 M methanolische Lösung von 4-Fluoranilin (2.2 g). Es fällt ein gelblicher Niederschlag mit 70% Ausb. an. Dieser wird abgesaugt und sofort mit Äther getrocknet. Schmp. 180°C (Zers.).

$[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{Hg}_2\text{N}_2](\text{NO}_3)_2$ (747.2) Ber. C 19.27 H 1.61 N 7.49 Hg 53.69
Gef. C 18.85 H 1.90 N 6.71 Hg 52.94

Bis(3-fluoranilin)diquecksilber(I)-dinitrat (12): Aus einer 0.02 M methanolischen Lösung von 3-Fluoranilin und 5.61 g $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.01 mol) in Methanol/Wasser. Man legt die methanolische Aminlösung vor. Nach Zusatz weniger Tropfen Hg^{I} -Nitratlösung bilden sich weiße, kristalline Schüppchen. Inverse Arbeitsweise bringt dasselbe Ergebnis. Ausb. 80%, Schmp. 170°C unter Zersetzung und Braunrotfärbung.

$[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{Hg}_2\text{N}_2](\text{NO}_3)_2$ (747.2) Ber. C 19.27 H 1.61 N 7.49 Hg 53.69
Gef. C 19.48 H 2.14 N 7.89 Hg 52.87

Bis(2,5-difluoranilin)diquecksilber(I)-dinitrat (13): 5.61 g $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.01 mol) in Wasser werden zu 2.58 g 2,5-Difluoranilin in Methanol/Wasser getropft. Ausb. 85% eines gelblich-weißen Niederschlags, der an der Ölpumpe mehrere Tage gereinigt wird. Ausb. 70%. Ab 140°C Abscheidung feiner Quecksilbertröpfchen. Zers.-P. unter Braunfärbung ab 180°C .

$[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{Hg}_2\text{N}_2](\text{NO}_3)_2$ (783.2) Ber. C 18.39 H 1.28 N 7.15 Hg 51.23
Gef. C 17.42 H 1.18 N 6.39 Hg 49.43

[187/74]