

Stabile Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen, 1¹⁾

Klaus Brodersen*, Günter Liehr und Wolfgang Rölz

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

Eingegangen am 19. März 1975

Durch Umsetzung methanolischer Lösungen von Quecksilber(I)-nitrat bzw. -perchlorat mit Lösungen von 1,3-Dithian bzw. 1,4-Dithian bzw. 1,3,5-Trithian in Methanol konnten die neuen Verbindungen 1–5 erhalten werden. In den Addukten ist das Schwefelatom unter Bildung des Bindungssystems $>S-Hg-Hg-S<$ dreibindig. Bei den Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen 2 und 4 liegen Gruppen-Strukturen, bei den neuen Verbindungen 1, 3 und 5 Kettenstrukturen vor.

Stable Mercury(I)-Sulfur Compounds, 1¹⁾

The new mercury(I)-sulfur donor ligand compounds 1–5 with positively charged sulfur have been prepared by the reaction of 1,3-dithiane or 1,4-dithiane or 1,3,5-trithiane with mercury(I) nitrate or perchlorate in methanolic solution. In the adducts the triple bonded sulfur atoms form the bonding system $>S-Hg-Hg-S<$. The new mercury(I)-sulfur compounds 2 and 4 have group-structures, the compounds 1, 3, and 5 have chain-structures.

In Fortsetzung unserer Arbeiten zur Darstellung bisher unbekannter Quecksilber(I)-Donorliganden-Verbindungen^{2–7)} gelang uns jetzt⁸⁾ die Herstellung von Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen, die neben dreibindigen Schwefelatomen und Nitrat- bzw. Perchlorat-Anionen das Bindungssystem $>S^{\oplus}-Hg-Hg-S^{\ominus}<$ enthalten.

Alle bisherigen Versuche zur Darstellung von Verbindungen des Quecksilbers der Oxidationsstufe +1 mit „Hg–Hg–S-Bindungen“ hatten stets unter Disproportionierungsreaktion und Bildung metallischen Quecksilbers zu einer Quecksilber(II)-Schwefelverbindung⁹⁾ geführt^{10–12)}.

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

Die Umsetzungen von 1,3-Dithian (zu 1 bzw. 2), 1,4-Dithian (zu 3 bzw. 4) und 1,3,5-Trithian (zu 5) mit Quecksilber(I)-nitrat bzw. -perchlorat wurden in methanolischen

¹⁾ K. Brodersen, Vortrag am 18. Oktober 1974 in Tübingen, GdCh-Ortsverband.

²⁾ K. Brodersen und L. Kunkel, Chem. Ber. 91, 2698 (1958).

³⁾ D. Breiting, K. Brodersen und J. Limmer, Chem. Ber. 103, 2388 (1970).

⁴⁾ J. Limmer, N. Hacke und K. Brodersen, Chem. Ber. 106, 2185 (1973).

⁵⁾ K. Brodersen, N. Hacke und G. Liehr, Z. Anorg. Allg. Chem. 409, 1 (1974).

⁶⁾ K. Brodersen und N. Hacke, Chem. Ber. 107, 3260 (1974).

⁷⁾ K. Brodersen, N. Hacke und G. Liehr, Z. Anorg. Allg. Chem. 412, 1 (1975).

⁸⁾ W. Rölz, Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1975.

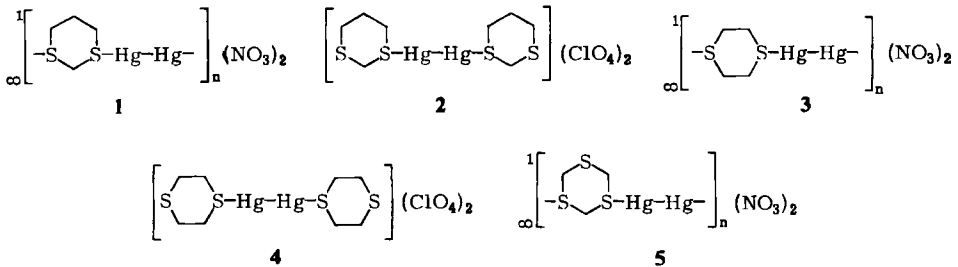
⁹⁾ W. R. Costello, A. T. McPhail und G. A. Sim, J. Chem. Soc. A 1966, 1190; J. A. W. Dalziel und T. G. Hewitt, ebenda A 1966, 233.

¹⁰⁾ F. C. Phillips, Z. Anorg. Allg. Chem. 6, 229 (1894).

¹¹⁾ C. Baskerville, J. Amer. Chem. Soc. 25, 799 (1903).

¹²⁾ W. F. Faragher, J. C. Morrell und S. Comay, J. Amer. Chem. Soc. 51, 2774 (1929).

Lösungen durchgeführt. Bei der Darstellung von **1** und **3** läßt sich der Niederschlag im Überschuß des Liganden lösen, bei der Darstellung von **5** nicht. Liegt der Ligand im Überschuß vor, dann scheidet sich aus diesen Lösungen metallisches Quecksilber ab, da sich die Bildungskonstanten der Komplexe der Liganden mit Quecksilber(I) bzw. Quecksilber(II) offensichtlich nur wenig unterscheiden und nun die Bildung der Quecksilber(II)-Schwefel-Verbindung begünstigt ist. Daher wurde bei der Darstellung der neuen Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen **1**–**5** stets mit einem Überschuß an Quecksilber(I)-salz gearbeitet.



Umsetzungsversuche von Quecksilber(I)-nitrat oder -perchlorat mit Dimethylsulfid, Diäthylsulfid, Di-n-butylsulfid, Thiiran, Tetrahydrothiophen, Tetrahydrothiopyran, Diälylsulfid, Diphenylsulfid und 1,4-Thioxan führten zur sofortigen Ausscheidung von metallischem Quecksilber. C-mercuriert werden unter unseren Umsetzungsbedingungen: Methylphenylsulfid, Thiophen, 2,5-Dimethylthiophen und 2-Thiophencarbonitril, während sich bei den Umsetzungen mit 2,3-Benzothiophen, 2,5-Dichlorthiophen und 2,5-Dibromthiophen erst nach 4 bis 5stündigem Aufbewahren bei Raumtemperatur metallisches Quecksilber bildete. Keine Reaktion wurde bei den Umsetzungen mit Diphenylsulfid, Dibenzothiophen und 2,3,4,5-Tetrachlorthiophen beobachtet.

2. Spektrometrische Untersuchungen

Die neuen Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen wurden infrarotspektrometrisch im Bereich $50\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ in KBr-Preßlingen, Nujolfilmen oder reinen Substanzfilmen untersucht. Bei den Verbindungen **1**, **3** und **5** werden in den Spektren der Addukte⁸⁾ die IR-aktiven Schwingungen des planaren Nitrat-Anions bei 830 und 1350 cm^{-1} beobachtet, die Kombinationsschwingungen $\nu_1 + \nu_4$ bei 1760 und $\nu_1 + \nu_3$ bei 2390 cm^{-1} . Bei den Verbindungen **2** und **4** beobachten wir nicht beide IR-aktiven Schwingungen des Perchlorat-Anions, da der Bereich um 1119 cm^{-1} durch Banden des Liganden verdeckt ist; die Lage von ν_4 bei 620 cm^{-1} in den Spektren der Addukte **2** und **4** zeigt, daß im Gegensatz zum Nitrat-Anion keine Koordinierung des Perchlorat-Anions vorliegt. Im übrigen sind die Lagen der Banden der Liganden in den Spektren der Addukte **1**–**5** gegenüber denen in den Spektren der reinen Liganden kaum verändert; lediglich geringfügige Aufspaltungen im Bereich der CH_2 -scissoring-Schwingung bei 1426 und 1388 cm^{-1} und im Bereich der ring-bending-Schwingungen bei 335 und 312 cm^{-1} lassen sich erkennen.

In den Raman-Spektren der neuen Verbindungen wird die Bande der $\text{Hg}\text{--}\text{Hg}$ -Schwingung im Bereich von 143 (bei **1** und **2**) bis 147 cm^{-1} (bei **5**) beobachtet. Bei **4** ist sie in ein

Dublett aufgespalten ($138/149 \text{ cm}^{-1}$). Gegenüber der Lage der Hg–Hg-Schwingung in den Spektren der Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen²⁻⁷⁾ tritt also bei den hier untersuchten Verbindungen wegen der größeren Masse des Schwefelatoms wie erwartet eine bathochrome Verschiebung auf.

3. Röntgenographische Untersuchungen

Von allen dargestellten neuen Verbindungen wurden Guinier-Aufnahmen angefertigt und vermessen. Einkristalle konnten von der Verbindung 1 erhalten werden. Das Addukt $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (1,3\text{-Dithian})$ kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P 2_1/c - C_{2h}^5$ (Nr. 14) mit $a = 697.0 \pm 0.5 \text{ pm}$; $b = 1520.5 \pm 0.8 \text{ pm}$; $c = 1118.5 \pm 0.8 \text{ pm}$ und $\beta = 96.0 \pm 0.06^\circ$ und 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Substanz ist aufgebaut aus gewinkelten Ketten mit dazwischenliegenden Nitrat-Anionen. Die 1,3-Dithian-Ringe liegen in der Sesselform vor. Der gefundene Hg–Hg-Abstand von $253.1 \pm 0.5 \text{ pm}$ liegt in dem erwarteten Bereich²⁻⁷⁾. Die Hg–S-Abstände betragen 250 bzw. $258 \pm 0.8 \text{ pm}$, die Bindungswinkel S–Hg–Hg von 173° und Hg–Hg–S von 138° unterscheiden sich, was offensichtlich auf die Packung der parallelen Ketten zurückzuführen ist.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Unterstützung der 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 wurde mit konz. Salpetersäure und Perhydrol aufgeschlossen, das überschüssige H_2O_2 im Wasserbad verkocht und anschließend mit Ammoniumthiocyanat nach Volhard titriert. Schwefel wurde nach Oxidation des Sulfids gravimetrisch als Bariumsulfat bestimmt.

IR-Spektren: KBr-Preßlinge, Nujolfilme, reine Substanzfilme, Perkin-Elmer-Gitterspektrometer, Modell 621; Polyäthylenpreßlinge, Fourierspektrometer Polytec FIR 30; 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 $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung (35 kV, 20 mA) am Siemens-Kristalloflex 4 hergestellt. Einkristallaufnahmen wurden mit Weissenberg-Kameras der Firma Nonius, Delft, Explorer der Firma Stoe und an Precession-Kameras der Firma Nonius angefertigt. Die Auswertung erfolgte nach den üblichen Methoden. Intensitätsmessungen wurden an einem Vierkreisdiffraktometer (Hilger und Watts, Typ Y 290, Steuerung über PDP 8/J mit disk RF 32) mit durch einen Graphiteinkristall monochromatisierter K_α -Molybdänstrahlung ($\lambda = 70.926 \text{ pm}$) ausgeführt. Berechnungen liefen auf der CD 3300 der Firma Control-Data.

(1,3-Dithian)diquecksilber(I)-dinitrat (1): 20 ml einer methanolischen 0.01 M Quecksilber(I)-dinitrat-Lösung, die 5 ml konz. Salpetersäure pro 100 ml Methanol enthielt, wurden vorsichtig mit 20 ml einer 0.005 M Lösung von 1,3-Dithian in Methanol überschichtet. Nach einiger Zeit bildeten sich bei der Diffusion der beiden Lösungen ineinander durchsichtige, flache Nadeln, die abfiltriert, mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Schmp. 150°C (Zers.).

$\{(\text{C}_4\text{H}_8\text{Hg}_2\text{S}_2)(\text{NO}_3)_2\}_n$ (645.4)_n Ber. C 7.44 H 1.25 Hg 62.16 N 4.34 S 9.93
Gef. C 7.63 H 1.37 Hg 62.0 N 4.34 S 9.50

Bis(1,3-dithian)diquecksilber(I)-diperchlorat (2): Darstellung wie bei 1 mit Quecksilber(I)-perchlorat; durchsichtige Blättchen. Zersetzung bei 150°C.

$(C_8H_{16}Hg_2S_4)(ClO_4)_2$ (840.6) Ber. C 11.43 H 1.92 Hg 47.72 S 15.25
Gef. C 11.55 H 1.59 Hg 48.2 S 15.0

(1,4-Dithian)diquecksilber(I)-dinitrat (3): Darstellung wie bei 1; Kristallpulver. Zersetzung bei 150°C.

$\{(C_4H_8Hg_2S_2)(NO_3)_2\}_n$ (645.4)_n Ber. C 7.44 H 1.25 Hg 62.16 N 4.34
Gef. C 6.80 H 0.90 Hg 62.5 N 3.40

Bis(1,4-dithian)diquecksilber(I)-diperchlorat (4): Darstellung wie bei 1 mit Quecksilber(I)-perchlorat; Blättchen. Zersetzung bei 160°C.

$(C_8H_{16}Hg_2S_4)(ClO_4)_2$ (840.6) Ber. C 11.43 H 1.92 Hg 47.72 Gef. C 11.45 H 1.50 Hg 48.0

(1,3,5-Trithian)diquecksilber(I)-dinitrat (5): Darstellung wie bei 1; Kristallpulver. Zersetzung bei 150°C.

$\{(C_3H_6Hg_2S_3)(NO_3)_2\}_n$ (663.5)_n Ber. C 5.43 H 0.91 Hg 60.47 N 4.22 S 14.49
Gef. C 5.46 H 0.50 Hg 61.0 N 3.61 S 14.2

[124/75]