

Stabile Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen, 3^{1, 2)}

Untersuchungen zur Donorfähigkeit des Schwefels am Quecksilber(I)-Ion

Klaus Brodersen* und Wolfgang Rölz

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

Eingegangen am 4. Juni 1976

Neue Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen wurden durch Umsetzung von Quecksilber(I)-nitrat, -perchlorat bzw. -hexafluorosilicat-Lösungen mit folgenden Schwefel-Donor-Liganden in methanolischen Lösungen bzw. im Zweiphasensystem wäßrige Lösung/Benzol oder Methylenchlorid hergestellt: 1,3-Dithiolan, 2-Phenyl-1,3-dithiolan, 2,2'-Trimethylenbis(1,3-dithiolan), Bis-(benzylthio)methan, Dibenzylsulfid. Mit Quecksilber(I)-nitrat werden 1:1-Addukte (1a), (4a), (6a) und (11a), mit Quecksilber(I)-perchlorat 1:2-Addukte (1b), (4b) und (6b) bzw. 1:1-Addukte (5b) und (11b) erhalten. Mit Diquecksilber(I)-hexafluorosilicat bildet das Dibenzylsulfid ein 1:1-Addukt (11c).

Stable Mercury(I)-Sulfur Compounds, 3^{1, 2)}

Investigations on the Donor Capacity of Sulfur at the Mercury(I) Ion

New mercury(I)-sulfur compounds have been prepared by reactions between mercury(I) nitrate, perchlorate or hexafluorosilicate solutions with methanol, water/benzene or water/methylene chloride solutions of the following sulfur donor ligands: 1,3-dithiolane, 2-phenyl-1,3-dithiolane, 2,2'-trimethylenebis(1,3-dithiolane), bis(benzylthio)methane, dibenzylsulfide. With mercury(I)-dinitrate, the products are the 1:1 adducts (1a), (4a), (6a), and (11a). With mercury(I)-perchlorate the 1:2 adducts (1b), (4b), (6b) or the 1:1 adducts (5b) and (11b) have been obtained. Dibenzylsulfide forms a 1:1 adduct (11c) with dimercury(I)-hexafluorosilicate.

Bis vor kurzem wurde es nicht für möglich gehalten, daß das Quecksilber(I)-Ion mit Schwefelatomen, die freie Elektronenpaare besitzen, stabile Bindungen bilden kann³⁾.

Unsere Untersuchungen an cyclischen Polythioethern¹⁾ zeigten jedoch, daß sich die Disproportionierungsreaktion vermeiden läßt. Um die Bildungsbedingungen von stabilen Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen eingehender zu untersuchen, wurde eine Reihe von Schwefelethern auf ihre Reaktionsfähigkeit mit Quecksilber(I)-Salzen geprüft.

Darstellung: Die Umsetzungen wurden entweder in methanolischer Lösung, oder im Zweiphasensystem (wäßrige Quecksilber(I)-Salzlösung/Benzol- oder Methylenchlorid-Lösung des Liganden) vorgenommen. Dabei wurden Quecksilber(I)-nitrat, aus Quecksilber(I)-hydrogencarbonat hergestelltes -perchlorat und -hexafluorosilicat verwendet. Bei der Auswahl der Schwefel-

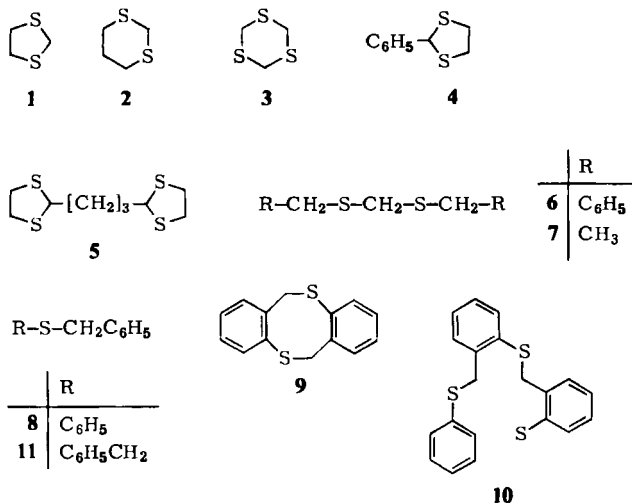
¹⁾ K. Brodersen, G. Liehr und W. Rölz, Chem. Ber. 108, 3243 (1975).

²⁾ K. Brodersen, G. Liehr und W. Rölz, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

³⁾ R. A. Potts und A. L. Allred, Inorg. Chem. 5, 1066 (1966).

liganden war die Verringerung der Elektronendichte am Schwefelatom das maßgebliche Kriterium, weil sonst die Spaltung der Hg–Hg-Bindung unter Disproportionierung eintritt. Bei den Reaktionen wurde Raumtemperatur eingehalten, da Versuche im Temperaturbereich von 0–40°C keinen merklichen Einfluß auf Kristallwachstum und Stabilität der Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen gezeigt hatten.

Ergebnisse: Bei unseren ersten Versuchen¹⁾ hatten wir eine geeignete Verringerung der Basizität durch gegenseitige Beeinflussung der Schwefelatome infolge ihrer 1,3-Stellung im 1,3-Dithian²⁾ bzw. 1,3,5-Trithian erreicht. Nun fanden wir, daß sowohl cyclische als auch offenkettige Thioacetale stabile Quecksilber(I)-Additions-Verbindungen bilden. Lediglich das Addukt mit dem Dithioethylacetal 7 des Formaldehyds zersetzt sich innerhalb von 24 h. Eingesetzt wurden die Schwefel-Liganden 1–11.



Ligand L	Hg ₂ L _n (NO ₃) ₂ (a) n =	Hg ₂ L _n (ClO ₄) ₂ (b) n =
1	1	2
2	1	2
3	1	—
4	1	1.8
5	0.55	1
6	1	2
7, 8, 9, 10	—	—
11	1	1

Bei Verwendung von Quecksilber(I)-nitrat werden allgemein 1:1-Addukte gefunden, während Quecksilber(I)-perchlorat auf 1 mol Hg₂(ClO₄)₂ insgesamt 2 mol Ligand zu binden vermag. Offensichtlich wird das Nitrat-Ion besonders gut am Quecksilber(I)-Ion⁴⁾ koordiniert und kann dadurch Liganden vom Metallatom verdrängen und die Bildung

⁴⁾ C. C. Addison und B. M. Gatehouse, J. Chem. Soc. 1960, 613.

einer linearen Anordnung Ligand – Hg_2^{2+} – Ligand verhindern. Während die Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen mit Nitrat-Ionen beim Lagern nicht zersetzlich sind, zeigen die Perchlorat-Verbindungen nach einigen Tagen oder Wochen graue Verfärbung infolge eintretender Disproportionierung. Die Tabelle zeigt die Abhängigkeit der Zusammensetzung der erhaltenen Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen von der Art des Anions.

Um die Donorfähigkeit des Schwefelatoms weiter zu variieren, wurden Liganden eingesetzt, in denen Schwefelatome direkt an Aromaten gebunden sind. Diese Verbindungen (Diphenylsulfid, Thianthren, Thioxanthen und Benzylphenylsulfid (8)) bilden allerdings weder mit Quecksilber(I)-Salzen noch mit Quecksilber(II)-halogeniden Addukte. Um sicherzustellen, daß bei 8 die Beweglichkeit der Phenylgruppen eine räumliche Abschirmung verursacht und dadurch eine Koordination verhindert, wurden Verbindungen mit eingeschränkter Beweglichkeit (9, 10) dargestellt, wobei auch die Mesomeriefähigkeit eingeschränkt werden sollte⁵⁾. Da diese Verbindungen keine Reaktion mit den Quecksilber(I)-Salzen erkennen ließen, kann gefolgert werden, daß die direkte Nachbarschaft eines Aromaten zum Schwefelatom die Donorfähigkeit zu stark verringert.

Dagegen gelingt es, mit Dibenzylsulfid (11), stabile, kristalline Quecksilber(I)-Verbindungen (11a, b, c) zu erhalten, die unabhängig von der Art der vorhandenen Anionen (Nitrat, Chlorat(VII) und Hexafluorosilicat) unterschiedslos das Metall-Ligand-Verhältnis 1:1 aufweisen. Die Reaktion von Bis(2-phenylethyl)sulfid mit Quecksilber(I)-Salzen führt erwartungsgemäß nicht zu stabilen Addukten, weil die kaum geschwächte Donorfähigkeit des Schwefelatoms zur Disproportionierung führt.

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

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 Vollhard titriert. Schwefel wurde nach Oxidation des Sulfids gravimetrisch bestimmt. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer, Modell 621; KBr-Preßlinge, Nujolfilme, reine Substanzfilme; Raman-Spektren: Krypton-Ionen-Laser der Firma Cary, Modell 82; reine Pulver.

Darstellung der 1,3-Schwefel-Verbindungen

1,3-Dithiolan (1): Die Methode von Gibson⁶⁾ wurde verbessert durch eine ähnliche Apparatur wie von Vögtle⁷⁾ vorgeschlagen, um große Verdünnung der Reaktanden zu erreichen. So wurden durch 72 h Rückflußkochen ethanolsche Lösungen von 36 g Dinatrium-1,2-ethandithiolat und 43,5 g Dibrommethan in je 500 ml Ethanol vereinigt. Verdünnung des Ethanols mit der fünffachen Menge Wasser und anschließende Extraktion mit 1 Liter n-Pentan lieferte 1 mit 85% Ausbeute. Nach Destillation bei 60°C/10 Torr erhielt man ein hellgelbes Öl.

2-Phenyl-1,3-dithiolan (4) und 2,2'-Trimethylenbis(1,3-dithiolan) (5): Die Carbonylverbindungen (53 g Benzaldehyd bzw. 200 g einer 25proz. Glutarialdehydlösung) wurden mit 200 ml Benzol

⁵⁾ W. D. Ollis, J. F. Stoddart und M. Nógrádi, *Angew. Chem.* **87**, 168 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 168 (1975).

⁶⁾ D. T. Gibson, *J. Chem. Soc.* **1929**, 12.

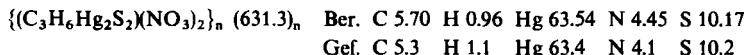
⁷⁾ F. Vögtle und U. Wolz, *Chemie Experiment und Didaktik* **1**, 15 (1975).

vereinigt. Nach Zugabe von 50 g 1,2-Ethandithiol wurde am Wasserabscheider das Reaktionswasser vollständig entfernt. Anschließend wurden die Verbindungen i. Vak. destilliert. Ausb. je 90%.

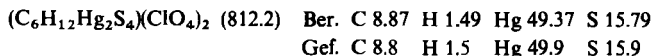
Bis(benzylthio)methan (6): Zur Lösung von 124 g Phenylmethanthiol und 60 g KOH in 500 ml Ethanol ließ man langsam 85 g Dibrommethan in 100 ml Ethanol tropfen. Vom abgeschiedenen Salz wurde abfiltriert, das Filtrat mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt und die Substanz in 300 ml Methylenchlorid aufgenommen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde die Substanz aus Ethanol umkristallisiert. Schmp. 43°C. Ausb. 85%.

Darstellung der Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen

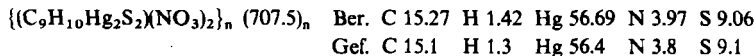
[1,3-Dithiolan]diquecksilber(I)-dinitrat (1a): 20 ml einer methanolischen 0,01 M Quecksilber(I)-dinitrat-Lösung, die 5 ml konz. Salpetersäure pro 100 ml Methanol enthielt, wurden vorsichtig mit 20 ml einer benzolischen oder methanolischen 0,005 M Lösung von 1,3-Dithiolan überschichtet. Nach einiger Zeit bildeten sich bei der Diffusion der beiden Lösungen ineinander durchsichtige flache Nadeln, die abfiltriert, mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Schmp. 120°C (Zers.). Ausb. 98%.



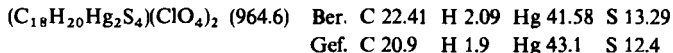
Bis(1,3-dithiolan)diquecksilber(I)-diperchlorat (1b): Darstellung wie bei 1a mit Quecksilber(I)-diperchlorat; durchsichtige Blättchen, Zers. bei 100°C. Ausb. 99%.



[2-Phenyl-1,3-dithiolan]diquecksilber(I)-dinitrat (4a): Darstellung wie bei 1a, farbloses Kristallpulver, Zers. bei 150°C. Ausb. 100%.

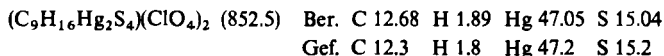


Bis(2-phenyl-1,3-dithiolan)diquecksilber(I)-diperchlorat (4b): Darstellung wie bei 1a mit Quecksilber(I)-diperchlorat, farbloses Kristallpulver, Zers. bei 130°C. Ausb. 99%.

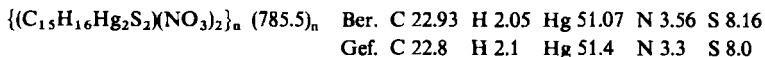


[2,2'-Trimethylenbis(1,3-dithiolan)]diquecksilber(I)-dinitrat (5a): Darstellung wie bei 1a, Kristallpulver, Zers. bei 130°C. Ausb. (auf Ligand bezogen) 99%. Die gefundene Elementzusammensetzung deutet auf eine Zusammensetzung $(Hg_2)_{1.8}$ Ligand $(NO_3)_{3.6}$ hin.

[2,2'-Trimethylenbis(1,3-dithiolan)]diquecksilber(I)-diperchlorat (5b): Darstellung wie bei 1a mit Quecksilber(I)-diperchlorat, farbloses Kristallpulver, Zers. nach 2 d oder bei Erhitzen auf 80°C. Ausb. 99%.



[Bis(benzylthio)methan]diquecksilber(I)-dinitrat (6a): Darstellung wie bei 1a, feine Nadeln, Schmp. 160°C (Zers.). Ausb. 99%.



Bis[bis(benzylthio)methan]diquecksilber(I)-diperchlorat (6b): Darstellung wie bei **1a** mit Quecksilber(I)-diperchlorat, durchsichtige Plättchen, Schmp. 130°C (Zers.). Ausb. 100%.

(C₃₀H₃₂Hg₂S₄)(ClO₄)₂ (1120.8) Ber. C 32.15 H 2.88 Hg 35.79 S 11.44
Gef. C 31.9 H 2.9 Hg 35.9 S 11.6

(Dibenzylsulfid)diquecksilber(I)-dinitrat (11a): Man überschichtet 20 ml einer wäbr. 0.05 M Quecksilber(I)-dinitratlösung mit 10 ml einer benzolischen 0.05 M Lösung des Liganden. An der Phasengrenzfläche bilden sich im Laufe einiger Tage flache klar durchsichtige Plättchen, die auf den Boden sinken, wenn sie eine bestimmte Größe erreicht haben. Man filtriert ab, wäscht mit Methanol und trocknet an der Luft. Schmp. 185°C. Ausb. 99%.

(C₁₄H₁₄Hg₂S)(NO₃)₂ (738.4) Ber. C 22.74 H 1.91 Hg 54.25 N 3.79 S 4.34
Gef. C 22.5 H 1.5 Hg 54.4 N 3.6 S 4.5

(Dibenzylsulfid)diquecksilber(I)-diperchlorat (11b): Darstellung wie bei **1a** mit Quecksilber(I)-diperchlorat, klar durchsichtige Plättchen, Zers. bei 160°C. Ausb. 99%.

(C₁₄H₁₄Hg₂S)(ClO₄)₂ (814.3) Ber. C 20.65 H 1.73 Hg 49.26 S 3.93
Gef. C 20.4 H 1.8 Hg 49.5 S 4.0

(Dibenzylsulfid)diquecksilber(I)-hexafluorosilicat (11c): Darstellung wie bei **1a** mit Diquecksilber(I)-hexafluorosilicat, voluminöses weißes Pulver, Zers. bei 120°C. Ausb. 95%.

(C₁₄H₁₄Hg₂S)(SiF₆) (757.6) Ber. C 22.19 H 1.86 Hg 52.95 S 4.23
Gef. C 22.3 H 1.8 Hg 52.8 S 4.2

[260/76]