

Stabile Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen, 5¹⁾

Klaus Brodersen* und Gerhard Jordan

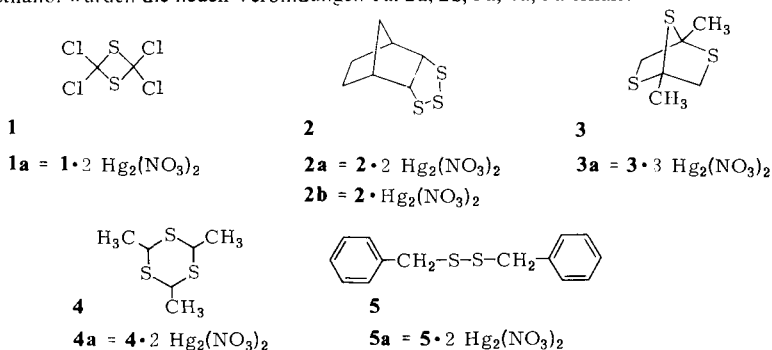
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 11. Juli 1977

Stable Mercury(I)-Sulfur Compounds, 5¹⁾

The divalent sulfur-containing ligands **1**–**5** react with mercury(I) nitrate in methanolic solution without disproportionation to form stable mercury(I)-sulfur compounds.

Durch Umsetzungen methanolischer Lösungen von Quecksilber(I)-nitrat mit Lösungen von 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan (**1**), *exo*-3,4,5-Trithiatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (**2**), 1,4-Dimethyl-2,5,7-trithiabicyclo[2.2.1]heptan (**3**), 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-trithian (**4**) und Dibenzyldisulfid (**5**) in Methanol wurden die neuen Verbindungen **1a**, **2a**, **2b**, **3a**, **4a**, **5a** erhalten.



Für die Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen **1a**, **2a**, **4a** und **5a** ist das Verhältnis von Ligand zu Quecksilber(I)-nitrat 1:2, für **2b** 1:1, für **3a** 1:3. Neben den Quecksilber(I)-Verbindungen der kovalenten „Mono“-sulfide **1a**, **3a**, **4a** sind hierbei die eines Disulfids **5a** und eines Trisulfids **2a**, **b** hervorzuheben. 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 stets mit einem hohen Überschuß an Quecksilber(I)-nitrat gearbeitet. Umsetzungen von Quecksilber(I)-perchlorat mit den Liganden führten stets zur Ausscheidung von metallischem Quecksilber.

Aus den IR-Spektren im Bereich von 400–4000 cm⁻¹ kann wie bei früheren Untersuchungen^{2–4)} geschlossen werden, daß bei den neuen Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen das

¹⁾ 4. Mitteil.: K. Brodersen, W. Rölz, G. Jordan, R. Gerbeth und J. Ellermann, Chem. Ber. 111, 132 (1978).

²⁾ K. Brodersen, G. Liehr und W. Rölz, Chem. Ber. 108, 3243 (1975).

³⁾ K. Brodersen, G. Liehr und W. Rölz, Z. Anorg. Allg. Chem. 428, 166 (1977).

⁴⁾ K. Brodersen und W. Rölz, Chem. Ber. 110, 1042 (1977).

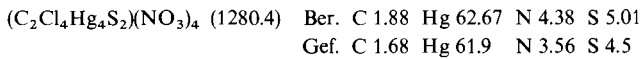
Nitrat-Anion an das Quecksilber(I)-Kation koordiniert ist. Im übrigen sind die Lagen der Banden der Liganden in den Spektren der Addukte **1a**–**5a** gegenüber denen in den Spektren der reinen Liganden kaum verändert. In den Raman-Spektren der neuen Verbindungen wird die Bande der Hg–Hg-Schwingung bei folgenden Wellenzahlen (cm^{-1}) beobachtet: 134 (bei **1a**), 164 (bei **2b**), 167 (bei **3a**), 168 (bei **4a**) und 170 (bei **5a**).

Experimenteller Teil

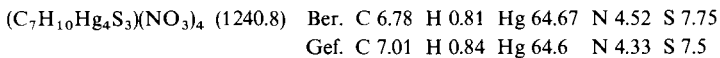
C,H,N-Bestimmungen wurden nach den bekannten Verfahren der Mikroanalyse ausgeführt. Wegen des Hg-Gehaltes wurde an die übliche Rohrfüllung eine Goldpulverfalle angefügt. Zur Quecksilberbestimmung wurde mit konz. Salpetersäure und Perhydrol aufgeschlossen, das überschüssige H_2O_2 im Wasserbad verkocht und anschließend mit Ammoniumthiocyanat nach *Volhard* titriert. Schwefel wurde nach Oxidation des Sulfids gravimetrisch als Bariumsulfat bestimmt.

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

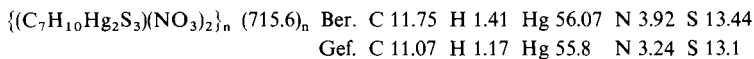
2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan-bis(diquecksilber(I)-dinitrat) (**1a**): 20 ml einer methanolischen 0.01 M Quecksilber(I)-nitrat-Lösung, die 1 ml konz. Salpetersäure enthielt, wurden vorsichtig mit 20 ml einer 0.005 M Lösung von **1** in Methanol überschichtet. Es bildete sich ein voluminöser, farbloser Niederschlag, von dem das Lösungsmittel dekantiert wurde. Nach mehrmaligem dekantierendem Waschen wurde die Lösung durch eine D3-Glasfritte abgesaugt und das Produkt an der Luft getrocknet. Zersetzung bei 150°C , Ausb. 89%.



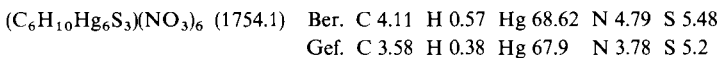
exo-3,4,5-Trithiatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-bis(diquecksilber(I)-dinitrat) (**2a**): Darstellung wie bei **1a** mit frisch dest. **2**. Zersetzung bei 150°C , Ausb. 88%.



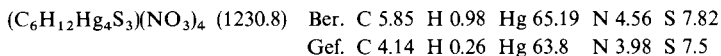
exo-3,4,5-Trithiatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-diquecksilber(I)-dinitrat (**2b**): Darstellung wie bei **1a** mit gealtertem **2**. Zersetzung bei 145°C , Ausb. 91%.



1,4-Dimethyl-2,5,7-trithiabicyclo[2.2.1]heptan-tris(diquecksilber(I)-dinitrat) (**3a**): Darstellung wie bei **1a**. Zersetzung bei 160°C , Ausb. 91%.



2,4,6-Trimethyl-1,3,5-trithian-bis(diquecksilber(I)-dinitrat) (**4a**): Darstellung wie bei **1a**. Zersetzung bei 140°C , Ausb. 85%.



Dibenzyldisulfid-bis(diquecksilber(I)-dinitrat) (**5a**): Darstellung wie bei **1a** mit einer 0.002 M Lösung von **5**. Zersetzung bei 160°C , Ausb. 96%.

