

Stabile Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen, 8¹⁾

Verbindungen von Amino- und (Trichloracetamido)pyridinen mit Quecksilber(I)-nitrat bzw. -perchlorat

Klaus Brodersen*, Reinhold Dölling und Günter Liehr

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

Eingegangen am 30. Januar 1978

Die Umsetzungen methanolischer Lösungen von Quecksilber(I)-nitrat bzw. -perchlorat mit 3-Aminopyridin (1), 3-Amino-2-chlorpyridin (2), 3-Amino-2,6-dichlorpyridin (3), 4-Aminopyridin (4) sowie den entsprechenden Trichloracetamiden (5–8) führen zu den stabilen Addukten 1a–c, 2a, c, 3c, 4c, 5c bzw. 6c. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen weisen auf das Vorliegen vierbindiger Stickstoffatome hin; röntgenographische Messungen am Addukt 1b zeigen, daß der Ligand 1 nicht am Pyridin-, sondern am Amin-Stickstoff mercuriert wird.

Stable Mercury(I) Nitrogen Compounds, 8¹⁾

Compounds of Amino- and (Trichloroacetamido)pyridines with Mercury(I) Nitrate or Perchlorate

The reactions between methanolic solutions of mercury(I) nitrate or perchlorate and 3-aminopyridine (1), 3-amino-2-chloropyridine (2), 3-amino-2,6-dichloropyridine (3), 4-aminopyridine (4), or the corresponding trichloroacetamides (5–8) lead to the stable adducts 1a–c, 2a, c, 3c, 4c, 5c, and 6c. Vibrational spectrometric investigations show the existence of four-bonded nitrogen atoms. From X-ray measurements taken on the adduct 1b it follows that ligand 1 does not coordinate with the pyridine but with the amino nitrogen to the mercury(I) ion.

Stabile Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen sind seit einiger Zeit bekannt. NH-Acide Liganden reagieren mit Quecksilber(I)-Salzen zu Verbindungen, in denen der Stickstoff dreibindig vorliegt^{2,3)}. Der Stickstoff wird vierbindig und formal positiv geladen^{1,4–12)}, wenn der Ligand eine innerhalb bestimmter Grenzen liegende Basizität besitzt^{1,12)}.

¹⁾ 7. Mitteil.: K. Brodersen, R. Eder und H. Menne, Chem. Ber. **109**, 2762 (1976).

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. **414**, 1 (1975).

⁸⁾ G. Anderegg, Helv. Chim. Acta **42**, 344 (1959).

⁹⁾ R. C. Elder, J. Halpern und J. S. Pond, J. Am. Chem. Soc. **89**, 6877 (1967).

¹⁰⁾ D. L. Kepert, D. Taylor und A. H. White, Inorg. Chem. **11**, 1639 (1972).

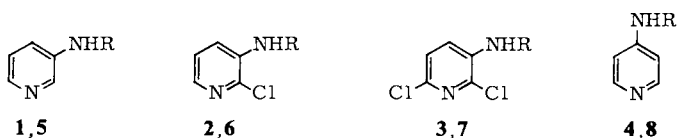
¹¹⁾ D. L. Kepert, D. Taylor und A. H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 893.

¹²⁾ D. L. Kepert und D. Taylor, Aust. J. Chem. **27**, 1199 (1974).

In Fortführung unserer Arbeiten¹⁻⁷⁾ wurden Quecksilber(I)-nitrat und -perchlorat mit den Aminopyridinen 3-Aminopyridin (**1**), 3-Amino-2-chlorpyridin (**2**), 3-Amino-2,6-dichlorpyridin (**3**), 4-Aminopyridin (**4**) sowie den jeweiligen (Trichloracetamido)pyridinen **5-8** umgesetzt¹³⁾. In diesen Liganden sind mit Ring- und Amino-Stickstoff zwei unterschiedliche basische Zentren vorhanden. Für den Amid-Stickstoff wird eine gewisse NH-Acidität erwartet.

1. Darstellung der Quecksilber(I)-Stickstoffverbindungen

Die erhaltenen Verbindungen zeigt die Zusammenstellung unter den Formeln.



R = H; Aminopyridine **1-4**

R = COCCl₃; (Trichloracetamido)pyridine **5-8**

| Hg-N-Verbindung | Ligand | Reaktionsmedium |
|---|----------|------------------------|
| 1a Hg ₂ L ₂ (ClO ₄) ₂ | 1 | W ^{a)} |
| 2a Hg ₂ L ₂ (ClO ₄) ₂ | 2 | M |
| 1b Hg ₂ L ₂ (ClO ₄) ₂ · 2 HClO ₄ | 1 | M ^{a)} |
| 2c Hg ₂ L ₂ (NO ₃) ₂ | 2 | M, W ^{a)} |
| 3c Hg ₂ L ₂ (NO ₃) ₂ | 3 | M |
| 5c Hg ₂ L ₂ (NO ₃) ₂ | 5 | W ^{a)} , M, E |
| 4c Hg ₂ L(NO ₃) ₂ · HNO ₃ | 4 | W ^{a)} |
| 1c Hg ₂ L(NO ₃) ₂ | 1 | W ^{a)} |
| 6c Hg ₂ L(NO ₃) ₂ | 6 | M |

W = Wasser, M = Methanol, E = 2-Ethoxyethanol.

^{a)} Durch leichtes Ansäuern mit Salpetersäure bzw. Perchlorsäure wurde die Disproportionierung des Quecksilbers(I) vermieden.

Die Liganden **7** und **8** gingen keine Verbindungen mit Quecksilber(I) ein.

Die Umsetzungen der Amino- und (Trichloracetamido)pyridine mit Quecksilber(I)-nitrat und -perchlorat wurden in Wasser, Methanol und 2-Ethoxyethanol ausgeführt (siehe Formelschema). Durch Ansäuern der Reaktionslösungen oder Verwendung von 2-Ethoxyethanol als Lösungsmittel wurden zu hohe Basizitäten von Liganden, die sonst die Disproportionierung des Quecksilbers(I) verursachen würden, herabgesetzt.

In den Verbindungen **1a**, **b**, **2a**, **c**, **3c**, **5c** mit einem Ligand: Quecksilber(I)-Verhältnis von 2:1 liegen wahrscheinlich Gruppenstrukturen vor. Die Verbindungen **1c**, **4c**, **6c** enthalten den Liganden und Quecksilber(I) im Verhältnis 1:1. Für **1c** kann daraus geschlossen werden, daß Quecksilber(I) sowohl am Amin- als auch am Pyridin-Stickstoff gebunden wird und sich so eine Kettenstruktur ausbildet. In den Verbindungen **4c** und **6c** kann jeweils nur ein Ligand an die (Hg-Hg)-Einheit koordiniert sein.

Die Amine **2** und **3** ergeben keine Verbindung analog **1c** mit Kettenstruktur. Dies wird auf den Raumbedarf der Halogensubstituenten zurückgeführt, welcher die Bindung einer

zweiten (Hg–Hg)-Einheit unmöglich macht. Die gleichen sterischen Gegebenheiten können das im Vergleich zu 3-(Trichloracetamido)pyridin (**5**) andersartige Verhalten der halogenhaltigen Amide **6** und **7** verursachen.

Das häufig zu beobachtende unterschiedliche Reaktionsverhalten von Quecksilber(I)-nitrat und -perchlorat wird besonders deutlich bei den Umsetzungen mit 3-Aminopyridin (**1**). Das Nitrat reagiert zur Verbindung **1c** mit Kettenstruktur; das Perchlorat bildet, abhängig vom Reaktionsmedium, zwei verschiedene Addukte, von denen **1a** wahrscheinlich, **1b** mit Sicherheit Gruppenstrukturen aufweist.

Eine Verbindung **4c** des stark basischen 4-Aminopyridins (**4**) ($pK_a = 9.17$)¹⁴⁾ mit Quecksilber(I)-nitrat wurde erhalten. Die wegen der hohen Basizität des Liganden zu erwartende Disproportionierung unterblieb nach Ansäuern der Reaktionslösung.

2. Spektrometrische Untersuchungen

Die IR-Spektren der Perchlorat-Verbindungen (**1a**, **b**, **2a**) in KBr enthalten die IR-aktiven Schwingungen ν_3 und ν_4 des tetraedrischen Perchlorat-Ions bei 615 und 1100 bis 1060 cm^{-1} . Bei den Nitrat-Verbindungen (**1c**, **2c**, **3c**, **4c**, **5c**, **6c**) treten die IR-aktiven Schwingungen ν_2 und ν_3 des planaren Nitrat-Ions bei 820–840 und $1340\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$ auf.

Eine Koordination des Quecksilber(I)-Ions an eine Amino-Gruppe sollte zu tieferen NH-Valenz¹⁵⁾- und zu höheren NH-Deformationsfrequenzen¹⁶⁾ führen. In Festkörperspektren wirkt sich auch der Wegfall von NH-Brückenbindungen infolge Koordination von Quecksilber(I) aus. Die beobachteten Veränderungen im NH-Valenz- und -Deformationsbereich der Spektren der Addukte im Vergleich zu den Spektren der reinen Liganden deuten darauf hin, daß das Quecksilber(I)-Ion wahrscheinlich an den Amino-Stickstoff koordiniert ist.

Raman-Spektren wurden im Bereich $50\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. In Anlehnung an frühere Arbeiten^{3,4,17)} werden folgende Zuordnungsvorschläge für die Hg–Hg-Schwingungsfrequenzen unterbreitet:

| Verbindung | $\nu_{\text{Hg-Hg}}(\text{cm}^{-1})$ | Verbindung | $\nu_{\text{Hg-Hg}}(\text{cm}^{-1})$ | Verbindung | $\nu_{\text{Hg-Hg}}(\text{cm}^{-1})$ |
|------------|--------------------------------------|------------|--------------------------------------|------------|--------------------------------------|
| 1a | 139 | 2a | 136, 159, 199 | 4c | 164 |
| 1b | 172 | 2c | 129, 134, 196 | 5c | 133, 161, 194 |
| 1c | 162 | 3c | 111, 183 | 6c | 171 |

3. Röntgenographische Untersuchungen

Von allen dargestellten Verbindungen wurden Guinier-Aufnahmen angefertigt, die zeigen, daß Umsetzungen zu Addukten eingetreten sind.

Einkristalle wurden von **1b** erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin ($a = 1591.3\text{ pm}$; $b = 2579.4\text{ pm}$; $c = 597.9\text{ pm}$; $\beta = 95.42^\circ$) in der Raumgruppe $P 2_1/n$ (Standardaufstellung $P 2_1/c - C_{2h}^2$, Nr. 14) mit $Z = 4$. Es liegen Hg_2L_2 -Gruppen vor

¹³⁾ R. Dölling, Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1976.

¹⁴⁾ A. Albert, R. Goldacre und J. Philipps, *J. Chem. Soc.* **1948**, 2240.

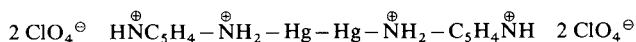
¹⁵⁾ J. Chatt, L. A. Duncanson und L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4461.

¹⁶⁾ H. W. Thompson, D. L. Nicholson und L. N. Short, *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 222 (1950).

¹⁷⁾ M. Goldstein, *Spectrochim. Acta* **22**, 1389 (1966).

(L = 3-Aminopyridin). Der Ligand koordiniert jeweils mit dem Amino-Stickstoff an die Hg–Hg-Einheit. Die sp^3 -Hybridisierung des Amino-Stickstoffs führt zur Winkelung der Gruppenstruktur. Auch die Anordnung $-\overset{\oplus}{N}-Hg-Hg-\overset{\oplus}{N}-$ ist nicht linear. Die N–Hg–Hg-Winkel betragen $172 \pm 1^\circ$ bzw. $162 \pm 1^\circ$. Der Hg–Hg-Abstand mißt 251 ± 1 pm. In der N–Hg–Hg–N-Gruppierung existieren zwei unterschiedliche Hg–N-Abstände von 219 ± 3 bzw. 225 ± 3 pm, die kovalenten Bindungsabständen entsprechen. Dabei ist der Hg–N-Abstand der relativ kürzere, der zu dem kleineren N–Hg–Hg-Winkel gehört. Die Ebenen der Pyridinringe sind stark gegeneinander verdreht. Die ClO_4^- -Anionen sind noch nicht genau lokalisiert. (Die Atomparameter sind bei den Autoren abrufbar.)

Der R-Wert beträgt bisher 11%. Für eine Konstitutionsermittlung reichen die bisher erhaltenen Ergebnisse jedoch aus, insbesondere für die Aussage, daß die Hg–N-Bindungen mit den Amino- und nicht mit den Pyridinstickstoffen geknüpft werden. Es liegt demnach bei der Verbindung **1b** die folgende Konstitution vor:



Experimenteller Teil

Die C-, H-, N-Bestimmungen wurden nach den bekannten Methoden der Mikroanalyse ausgeführt. Der Quecksilbergehalt der Verbindungen **1a–c**, **4c** wurde nach Oxidation mit konz. Salpetersäure rhodanometrisch nach Volhard bestimmt. Bei den anderen Substanzen wurden jeweils ca. 200 mg in verd. Salpetersäure gelöst, wenn nötig in der Hitze, und anschließend in der Kälte das Quecksilber(I) mit 5proz. NaCl-Lösung als Hg_2Cl_2 ausgefällt und gravimetrisch bestimmt.

IR-Spektren: KBr-Presslinge, Perkin-Elmer-Gitterspektrometer, Modell 621. – Raman-Spektren: Ramanspektrometer Cary 82 der Firma Varian, Argon-Laser der Firma Spectra Physics, Modell 164.

Pulver-Aufnahmen wurden in einer Guinier-de Wolff-II-Kamera der Firma Nonius unter Verwendung von Cu- K_α -Strahlung (45 KV, 18 mA) am Siemens-Kristalloflex 4 hergestellt.

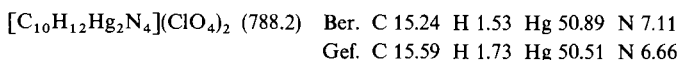
Einkristallaufnahmen wurden mit Weissenberg-Kameras der Firma Nonius, Explorer der Firma Stoe und an Precession-Kameras der Firma Nonius angefertigt. Intensitätsmessungen wurden an einem Vierkreisdiffraktometer (Philips Typ PW 1100/10) mit monochromatischer Mo- K_α -Strahlung durchgeführt.

Darstellung der neuen Verbindungen: Für die Umsetzungen wurden gesättigte Lösungen der Quecksilber(I)-Salze hergestellt. Konzentrationen dieser Lösungen:

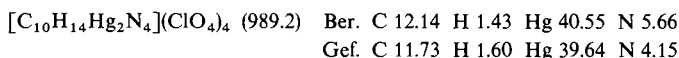
| | |
|--|-------------|
| Quecksilber(I)-nitrat in Wasser | 0.095 mol/l |
| Quecksilber(I)-nitrat in Methanol | 0.047 mol/l |
| Quecksilber(I)-nitrat in 2-Ethoxyethanol | 0.070 mol/l |
| Quecksilber(I)-perchlorat in Methanol | 0.125 mol/l |

Bis(3-aminopyridin)diquecksilber(I)-diperchlorat (1a): Zu einer Lösung von 672 mg (1 mmol) Quecksilber(I)-perchlorat-tetrahydrat in 10 ml Wasser unter Zusatz von 3 Tropfen 60proz. Perchlorsäure wird unter Rühren langsam eine Lösung von 188 mg (2 mmol) 3-Aminopyridin (**1**) in 20 ml Wasser getropft. Die Zugabe der Amin-Lösung wird abgebrochen, wenn sich die weiße Ausfällung grau zu färben beginnt. Es wird abgesaugt, mit schwach perchlorsaurem Wasser ge-

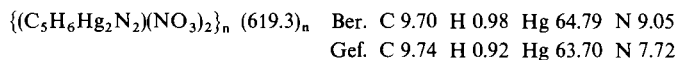
waschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Schwarzfärbung beim Erhitzen, schwarze Schmelze bei 270°C. Ausb. 15%.



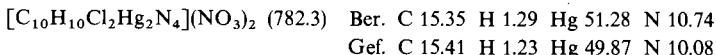
Bis(3-aminopyridiniumperchlorat)diquecksilber(I)-diperchlorat (1b): 8 ml (1 mmol) der methanolischen Quecksilber(I)-perchlorat-Lösung werden mit 0.5 ml 60proz. Perchlorsäure angesäuert. Man gibt tropfenweise eine Lösung von 94 mg (1 mmol) 3-Aminopyridin (1) in 5 ml Methanol, angesäuert mit 3 Tropfen verd. Perchlorsäure, zu. Das Becherglas mit der Reaktionslösung bleibt, mit einem Uhrglas bedeckt, längere Zeit stehen. Dann ist das Lösungsmittel bis auf einen kleinen Rest verdampft. Es sind Büschel von miteinander verwachsenen Nadeln auskristallisiert. Es wird abgesaugt, mit wenig perchlorsaurem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Schmp. 238°C (Zers.), Ausb. 11%.



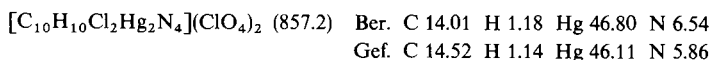
(3-Aminopyridin)diquecksilber(I)-dinitrat (1c): Zur Lösung von 561 mg (1 mmol) Quecksilber(I)-nitrat-dihydrat in 3 ml verd. Salpetersäure und 2 ml Wasser wird eine Lösung von 94 mg (1 mmol) 3-Aminopyridin (1) in 2 ml Wasser, angesäuert mit etwas verd. Salpetersäure, zugetropft. An der Eintropfstelle entsteht eine milchige Trübung, die beim Umschwenken wieder verschwindet. Man läßt über Nacht mit einem Uhrglas bedeckt stehen. Am nächsten Tag liegen kleine, braune Substanzklumpen am Boden des Becherglases. Sie werden abgesaugt, mit schwach salpetersaurem Wasser gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Bei 209°C Zersetzung. Ausb. 43%.



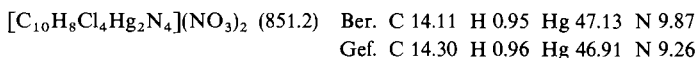
Bis(3-amino-2-chlorpyridin)diquecksilber(I)-dinitrat (2c): Eine Lösung von 128 mg (1 mmol) 3-Amino-2-chlorpyridin (2) in 5 ml Methanol gießt man in 10.5 ml (0.5 mmol) der methanolischen Quecksilber(I)-nitrat-Lösung. Nach Trübung der Lösung folgt schnell die Kristallisation eines weißen Produkts. Dieses färbt sich im Kontakt mit der überstehenden Lösung gelb. Es wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ein gelbes Produkt erhält man auch aus wäbriger, schwach salpetersaurer Lösung. Schwarzfärbung beim langsamen Aufheizen, schwarze, schäumende Schmelze bei 208°C. Ausb. (aus Methanol): 66%; Ausb. (aus Wasser): 60%.



Bis(3-amino-2-chlorpyridin)diquecksilber(I)-diperchlorat (2a): Darstellung wie Verbindung 2c aus methanolischer Lösung mit 4 ml (0.5 mmol) der methanolischen Quecksilber(I)-perchlorat-Lösung. Die weiße Substanz wird beim langsamen Aufheizen schwarz. Schwarze Schmelze bei 271°C. Ausb. 92%.



Bis(3-amino-2,6-dichlorpyridin)diquecksilber(I)-dinitrat (3c): Eine Lösung von 163 mg (1 mmol) 3-Amino-2,6-dichlorpyridin (3) in 5 ml Methanol wird zu 10.5 ml (0.5 mmol) der methanolischen Quecksilber(I)-nitrat-Lösung gegeben. Die Mischung färbt sich innerhalb kurzer Zeit gelb. Man läßt das Becherglas, mit einem Uhrglas bedeckt, stehen. Nach einigen Tagen sind kleine Haufen von orangen Kristallen entstanden. Sie werden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Rote, schäumende Schmelze bei 117°C. Ausb. 35%.



(4-Aminopyridiniumnitrat)diquecksilber(1)-dinitrat (**4c**): In einem schmalen 15 ml Becherglas löst man 561 mg (1 mmol) Quecksilber(I)-nitrat in 2 ml verd. Salpetersäure und 2 ml Wasser. Eine Lösung von 94 mg (1 mmol) 4-Aminopyridin (**4**) in 1 ml verd. Salpetersäure und 2 ml Wasser wird unter Umschwenken zugetropft. Das Becherglas bleibt unbedeckt stehen. Beim langsamen Eindunsten der Lösung bilden sich an der Gefäßwand weiße bis farblose Kristalle und am Boden leicht rosa gefärbte, dicke Nadeln, die mit wenig schwach salpetersaurem Wasser gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet wurden. Schmp. 132°C. Ausb. 18%.

$[\text{C}_5\text{H}_7\text{Hg}_2\text{N}_2](\text{NO}_3)_3$ (682.3) Ber. C 8.80 H 1.03 Hg 58.80 N 10.25
Gef. C 8.68 H 1.24 Hg 57.84 N 8.60

Bis[(3-trichloracetamido)pyridin]diquecksilber(1)-dinitrat (**5c**): Die Lösung von 239 mg (1 mmol) 3-(Trichloracetamido)pyridin (**5**) in 30 ml Wasser und 5 ml verd. Salpetersäure wird mit 6 ml (0.5 mmol) der wäßrigen Quecksilber(I)-nitrat-Lösung vereinigt. Beim Stehenlassen über Nacht bilden sich am Boden des Becherglases kleine, weiße Kugeln. Sie werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Schmp. 180°C (Zers.). Ausb. 63%.

Die Darstellung ist auch in Methanol oder 2-Ethoxyethanol möglich; dabei werden Ausbeuten von 86 bzw. 92% erhalten.

$[\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_6\text{Hg}_2\text{N}_4\text{O}_2](\text{NO}_3)_2$ (1004.2) Ber. C 16.75 H 1.00 Hg 39.96 N 8.37
Gef. C 16.87 H 0.98 Hg 38.23 N 7.82

[2-Chlor-3-(trichloracetamido)pyridin]diquecksilber(1)-dinitrat (**6c**): Die Lösung von 274 mg (1 mmol) 2-Chlor-3-(trichloracetamido)pyridin (**6**) in 5 ml Methanol wird zu 21 ml (1 mmol) der methanolischen Quecksilber(I)-nitrat-Lösung gegeben. Nach 2 Tagen findet man am Boden des Becherglases Kristalle von Verbindung **2c**, die offenbar infolge Hydrolyse des Amids entstanden sind. An der Gefäßwand über der Lösung hat sich ein Ring einer weißen Substanz gebildet. Diese wird isoliert, mit wenig Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Schmp. 157°C (Zers.). Ausb. 15%.

$[\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_4\text{Hg}_2\text{N}_2\text{O}](\text{NO}_3)_2$ (799.1) Ber. C 10.52 H 0.50 Hg 50.20 N 7.01
Gef. C 11.13 H 0.62 Hg 47.87 N 6.45