

Preliminary communication

DARSTELLUNG UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON BIS(METHYLMERCURIO)-CYANONIUM-NITRAT $[\text{CH}_3\text{HgCNHgCH}_3]^+\text{NO}_3^-$

W. MORELL und D. BREITINGER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, 852 Erlangen, Egerlandstr. 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 28. März 1974)

Summary

The new cyanonium complex $[\text{CH}_3\text{HgCNHgCH}_3]^+$ has been synthesized, and IR and Raman spectroscopic data show it to have a linear structure.

Im Verlauf unserer Arbeiten über Halogene als Koordinationszentren in Metallo-Komplexen [1—4] haben wir Pseudohalogene als potentielle Komponenten von Metallo-Komplexen eingesetzt [2,5]. Erste Versuche zur Synthese von Verbindungen mit einkernigen Komplexen des Typs $[\text{X}(\text{HgCH}_3)_2]^+$ führten zur Isolierung des Bis(methylmercurio)-cyanonium-nitrats $[(\text{CN})(\text{HgCH}_3)_2]^+\text{NO}_3^-$, das bei Reaktion von CH_3HgBr , AgCN und AgNO_3 (Molverhältnis 2/1/1) in Diäthyläther erhalten werden konnte (Analysen: Gef.: C, 7.02; H, 1.17; N, 5.49; Hg, 75.8. $\text{C}_3\text{H}_6\text{Hg}_2\text{N}_2\text{O}_3$ Ber.: C, 6.95; H, 1.16; N, 5.39; Hg, 77.4%).

Lineare, pseudo-zentrosymmetrische Struktur des Kations $[\text{CH}_3\text{HgCNHgCH}_3]^+$ leiten wir aus dem in den Schwingungsspektren der festen Verbindung (Tab. 1) beobachteten Fast-Alternativ-Verbot ab. Besonders die pseudo-ungerade Schwingung der CN-Gruppe zwischen den beiden Hg-Atomen ($\text{Hg}-\overset{\leftarrow}{\text{C}}\equiv\overset{\rightarrow}{\text{N}}-\text{Hg}$) und die pseudo-gerade Deformationsschwingung $\text{Hg}-\overset{\uparrow}{\text{C}}\equiv\overset{\downarrow}{\text{N}}-\text{Hg}$ zeigen sehr stark ausgeprägt konträre Intensitäten in IR- und Raman-Spektren. Die verbrückende Funktion der CN-Gruppe geht aus der hypsochromen Verschiebung der CN-Valenzschwingung (Raman-Spektrum 2207 cm^{-1}) gegenüber CH_3HgCN (2150 cm^{-1}) hervor. Höhere CN-Valenzfrequenzen werden nur noch in Verbindungen mit polymeren Kationen $^\ominus [\text{Hg}(\text{CN})_{2/2}]^+$ gefunden [4—7, 2].

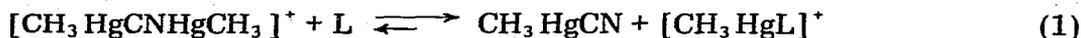
In konzentrierten Methanol-Lösungen (ca. 0.44 M) stellt sich nach Aussage des Raman-Spektrums ein Gleichgewicht (1) ein (L = Lösungsmittel-Molekül).

TABELLE 1

SCHWINGUNGSSPEKTREN^a VON [(CN)(HgCH₃)₂]NO₃

Raman	IR	Zuordnung
3005 s	3010 s	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2922 } ^s	2920 s	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2916 } ^s		
2207 m	2220 m	$\nu(\text{CN})$
1187 m	1195 m	$\delta_s(\text{CH}_3)$
790 ss	785 sst	$\rho(\text{CH}_3)$
565 sst	560 m	$\nu(\text{Hg}-\text{CH}_3)$
	476 sst	$\nu(\text{Hg}-\overset{\leftarrow}{\text{C}}\equiv\overset{\rightarrow}{\text{N}}-\text{Hg})$
330 st	328 m	$\delta(\text{Hg}-\overset{\uparrow}{\text{C}}\equiv\overset{\downarrow}{\text{N}}-\text{Hg})$
145 s		$\delta(\text{CH}_3-\text{Hg}-\text{CN})$
111 m		$\nu(\leftarrow\text{Hg}-\text{CN}-\text{Hg}\rightarrow)$

^a ss, sehr schwach; s, schwach; m, mittel; st, stark; sst, sehr stark.



¹H-NMR-Spektren dieser Lösungen (CD₃OD als Solvens) zeigen nur das Vorliegen von CH₃HgCN und [CH₃HgL]⁺ an, wobei eine Signalverbreiterung bei -70°C zu beobachten ist. Offenbar stellt sich das dynamische Gleichgewicht mit relativ zur ¹H-NMR-Zeitskala kurzer Lebensdauer des Cyanonium-Kations ein.

Einen weitgehenden Zerfall im Sinne der Gleichung 1 legen vergleichende Leitfähigkeitsmessungen an 2 × 10⁻³ M Lösungen von [(CN)(HgCH₃)₂]NO₃ und CH₃HgNO₃ in Methanol nahe.

Während anionische Komplexe mit verbrückenden CN-Gruppen bekannt sind (vgl. z.B. [8,9]) und verbrückte Kationen in Lösung wahrscheinlich gemacht werden konnten [6], ist damit erstmals ein "einkerniger", kationischer Cyanonium-Komplex mit einfacher Struktur präparativ in Substanz erhalten worden.

Dank

Herrn Prof. Dr. K. Brodersen danken wir für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Unsere Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt,

Literatur

- 1 D. Breiting und K. Köhler, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **8** (1972) 957.
- 2 K. Köhler, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg, Dez. 1973.
- 3 K.J. Geske, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg, Mai 1974.
- 4 K. Köhler, D. Breiting und G. Thiele, *Naturwissenschaften*, im Druck.
- 5 R. Sieber, Zulassungsarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg, März 1973.
- 6 R.J. Gillespie, R. Hulme und D.A. Humphreys, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 3574.
- 7 C. Mahon und D. Britton, *Inorg. Chem.*, **10** (1971) 2331.
- 8 F. Weller und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, **36** (1972) 23.
- 9 K. Dehnicke und I.L. Wilson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 1428.