

SYNTHESE, EIGENSCHAFTEN, SCHWINGUNGSSPEKTREN UND PROTONENRESONANZSPEKTREN VON ORGANOQUECKSILBER- AZIDEN

KURT DEHNICKE UND DIETER SEYBOLD

Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart (Deutschland)

(Eingegangen den 7. Juli 1967)

I. EINLEITUNG

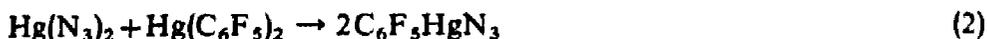
Von den organisch substituierten Quecksilber-aziden $RHgN_3$ ist die Methylverbindung CH_3HgN_3 seit langem bekannt¹, während die Azide mit $R = \text{Benzyl}^2$, Phenyl³, Aethyl^{3,4} und Isopropyl⁴ erst kürzlich erwähnt wurden. Zu ihrer Darstellung wurden die korrespondierenden Organoquecksilber-chloride mit Alkali-azid umgesetzt^{1,2,3}. Wir fanden im Rahmen von Untersuchungen über Reaktionen des Chlorazids⁵, daß ClN_3 mit verschiedenen Diorganoquecksilber-Verbindungen unter Substitution reagiert (Gl. 1), worüber bereits vorläufig berichtet wurde⁴. Auf



diese Weise sind Organoquecksilber-azide sehr bequem zugänglich. Da über die erwähnten Organo-Quecksilber-Azide nur sehr fragmentarische Informationen vorliegen, soll im folgenden ausführlich darüber berichtet werden.

II. DARSTELLUNG DER ORGANOQUECKSILBER-AZIDE

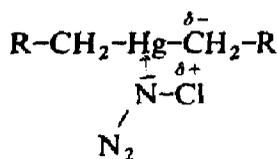
Leitet man gasförmiges, mit Stickstoff als Trägergas verdünntes Chlorazid, das man sich in einfacher Weise aus wäßriger Natriumazid-Lösung und Chlor bereitet⁶, in Lösungen von Dialkylquecksilber-Verbindungen ein, so erhält man alsbald Niederschläge, die sich nach der Bruttoreaktion (1) gebildet haben. Als Lösungsmittel verwendet man Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff. Man erhält so die organisch substituierten Quecksilberazide $RHgN_3$ mit $R = CH_3, C_2H_5, \text{iso-}C_3H_7, n-C_3H_7, n-C_4H_9, C_6H_5$ in hervorragenden Ausbeuten. Dagegen gelang es nicht, nach Gl. (1) (Pentafluorphenyl)quecksilber-azid herzustellen. Diese Verbindung erhielten wir jedoch nach Gl. (2) durch Ligandenaustausch zwischen Quecksilberdiazid und Bis-(pentafluorphenyl)quecksilber:



Zur Darstellung erhitzt man die beiden Komponenten zwei Stunden in Aethanol, wobei sich nach dem Abkühlen $C_6F_5HgN_3$ in Form farbloser Kristalle abscheidet.

Der Reaktionsmechanismus der Gl. (1) läßt sich verstehen, wenn man als Primärschritt einen Uebergangskomplex annimmt, der durch eine Adduktbildung

zwischen HgR_2 und Chlorazid charakterisiert ist, wobei das am stärksten basische N-Atom des ClN_3 , das α -N-Atom, als Donator fungiert:



In einem zweiten Schritt können dann die sterisch günstig zueinander stehenden Partner Cl^+ und der partiell negative Kohlenstoff der Alkylgruppe Alkylchlorid bilden. Die Tatsache, daß $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ nicht mit ClN_3 reagiert, obwohl die Acceptor-eigenschaften des Quecksilbers größer sein sollten als die des $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, läßt sich nur durch eine sterische Hinderung durch die sperrigeren C_6F_5 -Gruppen erklären, die den Primärschritt der Adduktbildung verhindern. Zur Reinigung kann man die Organoquecksilber-azide sowohl aus Aethanol umkristallisieren, als auch im Hochvakuum sublimieren.

III. EIGENSCHAFTEN DER ORGANOQUECKSILBER-AZIDE

Alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Organoquecksilber-azide sind farblose, kristalline, nicht hygroskopische, mit Ausnahme der Arylverbindungen in unpolaren Lösungsmitteln leicht lösliche Festkörper. Ueber die Schmelzpunkte und die Ergebnisse der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen unterrichtet Tabelle 1.

Man entnimmt Tabelle 1, daß sich die Alkylquecksilber-azide monomer in Benzol lösen; sie zeigen keine Assoziationstendenz. Dagegen ist die Löslichkeit der Arylquecksilber-azide in Benzol so gering, daß keine kryoskopischen Werte erhalten werden konnten. Aus der Tatsache, daß sich die Arylquecksilber-azide ebenso wie die Alkylverbindungen unzersetzt bei 60 – 80° und 10^{-3} mm sublimieren lassen, darf man den Schluß ziehen, daß auch sie als monomer aufzufassen sind. Dies wird auch durch das Massenspektrum bestätigt, das keine Hinweise auf das Vorliegen von Assoziaten gestattet, wie sie kürzlich bei dem dimeren Phenylquecksilber-thiocyanat nachgewiesen wurden⁷.

TABELLE 1

SCHMELZPUNKTE UND MOLEKULARGEWICHTE VON ORGANOQUECKSILBER-AZIDEN

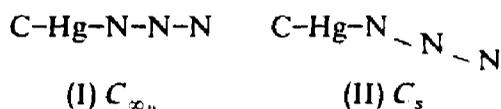
Verbindung	Schmp. (°C)	Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol)	
		Ber.	Gef.
CH_3HgN_3	130	257.6	240
$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgN}_3$	151	271.6	275
<i>iso</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{HgN}_3$	89	285.6	278
<i>n</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{HgN}_3$	91	285.6	276
<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{HgN}_3$	94	299.6	287
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgN}_3$	155		
$\text{C}_6\text{F}_5\text{HgN}_3$	205		

Die Organoquecksilber-azide lösen sich leicht in Methanol, heißem Aethanol und in Aceton, während sie in CCl_4 schwerer löslich sind. Die Löslichkeit der Alkylquecksilber-azide in Benzol nimmt mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes etwas ab. Von Wasser werden diese Verbindungen weder gelöst noch angegriffen.

Während die Organoquecksilber-azide nach unseren Erfahrungen auf mechanische Behandlung, z. B. Schlag mit dem Hammer, nicht ansprechen, explodieren sie beim raschen Erhitzen mit der freien Flamme, wobei die Methylverbindung heftig explodiert, während die übrigen nur verpuffen.

IV. SCHWINGUNGSSPEKTRUM DES METHYLQUECKSILBER-AZIDS

Nach dem Molekulargewicht sowie der leichten Flüchtigkeit ist Methylquecksilber-azid als monomeres Molekül anzusprechen. Für dieses kommen in erster Linie zwei Strukturen in Betracht, die in den Formen (I) und (II) schematisch in ihrem Gerüst dargestellt sind:



In beiden Formen wird davon ausgegangen, daß der C-Hg-N -Winkel 180° beträgt, was allgemein für Hg^{II} -Verbindungen zu erwarten ist. Um mit Hilfe des Schwingungsspektrums zwischen der gestreckten Form (I) und der am α -N-Atom gewinkelten Form (II) unterscheiden zu können, sollen in Tabelle 2 die Eigenschwingungen beider Molekülformen einander gegenübergestellt werden.

Hinzu kommen die inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppe, 5 bei $C_{\infty v}$ (davon sind 3 zweifach entartet) bzw. 8 bei Symmetrie C_s . Die beiden Formen unterscheiden sich daher in der Zahl der Eigenschwingungen erheblich. Insgesamt sind bei $C_{\infty v}$ 12 zu erwarten, bei C_s 17. In beiden Fällen müssen alle Schwingungen sowohl im IR- wie im Ramanspektrum zu beobachten sein. Bezüglich des Gerüsts C-Hg-N_3 unterscheiden sich (I) und (II) nur in zwei Deformationsschwingungen.

TABELLE 2

EIGENSCHWINGUNGEN DER GERÜSTE C-Hg-N_3 FÜR $C_{\infty v}$ UND C_s

Symmetrie $C_{\infty v}$		Symmetrie C_s	
Klasse	Schwingungstyp	Klasse	Schwingungstyp
Σ^+	$\nu(\text{Hg-C})$	A'	$\nu(\text{Hg-C})$
Σ^+	$\nu(\text{Hg-N})$	A'	$\nu(\text{Hg-N})$
Σ^+	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$	A'	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$
Σ^+	$\nu_s(\text{N}_3)$	A'	$\nu_s(\text{N}_3)$
Π	$\delta(\text{C-Hg-N})$	A'	$\delta(\text{C-Hg-N})$
		A''	$\gamma(\text{C-Hg-N})$
Π	$\delta(\text{Hg-N-N})$	A'	$\delta(\text{Hg-N-N})$
		A''	Rotation
Π	$\delta(\text{N-N-N})$	A'	$\delta(\text{N-N-N})$
		A''	$\gamma(\text{N-N-N})$

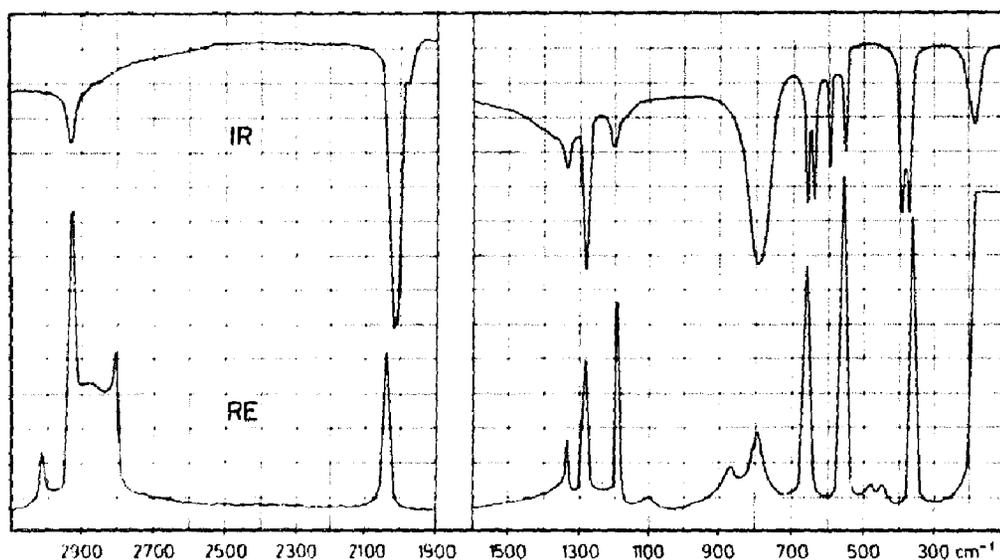


Fig. 1. Schwingungsspektrum (IR und Raman) von CH_3HgN_3 im kristallisierten Zustand.

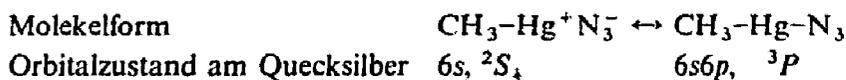
TABELLE 3

SCHWINGUNGSSPEKTRUM UND ZUORDNUNGEN VON CH_3HgN_3 (SYMMETRIE C_4)

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter.

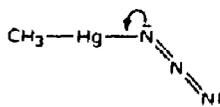
Klasse	Schwingungstyp	IR(cm^{-1})	Raman(cm^{-1})
A'	$\delta(\text{Hg-N-N})$	192 m	
A'	$\delta(\text{C-Hg-N})$	374 st	365 st
A'	$\gamma(\text{C-Hg-N})$	392 st	450 ss
			481 ss
A'	$\nu(\text{Hg-C})$	551 m	553 sst
A'	$\nu(\text{Hg-N})$	594 m	
A'	$\gamma(\text{N}_3)$	641 m-st	
A'	$\delta(\text{N}_3)$	660 m-st	659 st
A', A''	$\rho(\text{CH}_3)$	793 st	795 m
			869 s
			1102 ss
A'	$\delta(\text{CH}_3)$	1201 s	1194 sst
A'	$\nu_2(\text{N}_3)$	1281 st	1281 st
A', A''	$\delta(\text{CH}_3)$	1336 s	1338 m
		1984 ss	
A'	$\nu_{as}(\text{N}_3)$	{ 2014 sst 2020 sst	2039 m
			{ 2803 s 2870 Sch
A', A''	$\nu_s, \nu_{as}(\text{CH}_3)$	2928	{ 2924 sst 3010 st

In Fig. 1 und Tabelle 3 ist das Schwingungsspektrum des CH_3HgN_3 mit den Zuordnungen wiedergegeben. In dem Bereich unterhalb 700 cm^{-1} , in dem alle Deformationsschwingungen des Gerüstes erwartet werden können, sind im IR-Spektrum insgesamt 7 Grundschnwingungen zu beobachten, von denen zwei Valenzschwingungen sein müssen, an denen das Hg-Atom beteiligt ist. Diesen können die Banden bei 551 cm^{-1} [$\nu(\text{Hg}-\text{C})$] sowie 594 cm^{-1} [$\nu(\text{Hg}-\text{N})$] zugeordnet werden. Verglichen mit der symmetrischen Valenzschwingung des $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ (515 cm^{-1})⁸ liegt die Hg-C-Valenzschwingung etwas frequenzhöher. Dies hat wahrscheinlich seine Ursache in der größeren Polarität der Hg-N-Bindung:



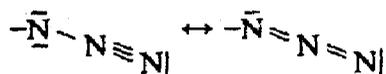
Ein solcher Effekt drückt sich auch in dem Wert der Kopplungskonstanten $J(^{199}\text{Hg}-\text{H})$ des Protonenresonanzspektrums aus (s.u.). Nach Zuordnung der beiden Valenzschwingungen verbleiben im Bereich unterhalb 700 cm^{-1} noch 5 Schwingungen: $660, 641, 392, 374$ und 182 cm^{-1} . Die beiden frequenzhöchsten bei 660 und 641 cm^{-1} entsprechen Deformationsschwingungen der N_3 -Gruppe, die allgemein in diesem Bereich angetroffen werden. Die Tatsache, daß es sich um 2 Deformationen handelt, spricht für das gewinkelte Molekül (II). Allerdings deutet die sehr kleine Aufspaltung in eine ebene Deformationsschwingung (δ, A') und eine nichtebene Schwingung (γ, A'') auf ein nur wenig gewinkeltes Modell hin, das der gestreckten Form (I) sehr nahe kommt. Auch das der C-Hg-N-Deformation zuzuordnende Frequenzpaar $374/392\text{ cm}^{-1}$ steht in Einklang mit einem nur wenig von 180° abweichenden C-Hg-N-Winkel. Die Bande bei 182 cm^{-1} , die der Hg-N-N-Deformation entspricht, ist in Übereinstimmung mit der Theorie (siehe Tabelle 2) nicht aufgespalten. Auch im Bereich der CH_3 -Deformationen ist im IR-Spektrum keine Aufspaltung zu beobachten; man findet sie bei 1201 und 1336 cm^{-1} , während die rocking-Schwingung bei 793 cm^{-1} auftritt. Wahrscheinlich vermag die CH_3 -Gruppe bei Zimmertemperatur selbst im kristallisierten Zustand frei zu rotieren, wie das auch für $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ nachgewiesen wurde⁸. Die Dreizähligkeit der Achse Hg- CH_3 wird dadurch aufgehoben, was die Ursache für das nur einfache Auftreten dieser Banden sein kann.

Ein am α -N-Atom der Azidogruppe nur wenig aus der gestreckten Lage abweichendes Modell ist zu verstehen, wenn zwischen Hg und der N_3 -Gruppe ein erheblicher π -Bindungsanteil wirksam wird:



Die Azidogruppe kommt dadurch zu einer dem Azidion vergleichbaren Elektronenverteilung, was zugleich einen erheblichen Stabilitätsgewinn bedeutet. Die beiden Azidvalenzschwingungen liegen daher auch in dem für eine symmetrische Elektronenverteilung der N_3 -Gruppe zu erwartenden Bereich: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ bei $2014/2020\text{ cm}^{-1}$ (diese Bande ist durch Fermi-Resonanz aufgespalten: $1281 + 793$), was für homöopolare gebundene N_3 -Gruppen sehr tief ist, aber etwa der Lage des Azidions (2070 cm^{-1})⁹ entspricht. Die symmetrische N_3 -Valenzschwingung liegt demgegenüber verhältnismäßig hoch bei 1281 cm^{-1} , was wieder etwa dem Azidion (1345 cm^{-1})⁹ entspricht. Im Gegensatz dazu beobachtet man die N_3 -Valenzschwingungen in Aziden ohne

π -Bindungsanteil der X-N₃-Bindung, z. B. HN₃¹⁰, CH₃N₃¹¹ oder TiCl₃N₃⁶ bei etwa 2150 bzw. 1200 cm⁻¹, entsprechend einem höherem Diazoniumanteil:



Im Ramanspektrum des Methylquecksilber-azids sind die oben diskutierten Aufspaltungen der Gerüstdeformationsschwingungen nicht zu beobachten. Es treten allerdings an diesen Frequenzstellen jeweils sehr starke Ramanlinien auf. (siehe Tabelle 3). Im übrigen entsprechen die im Ramaneffekt beobachteten Intensitäten den für die einzelnen Klassen zu fordernden. Bemerkenswert erscheint schließlich noch, daß die Hg-N-Valenzschwingung weder im Ramanspektrum der Methylverbindung noch in der der Aethylverbindung zu beobachten ist. Die Ursache dafür kann in der relativ großen Polarität dieser Bindung zu suchen sein.

V. SCHWINGUNGSSPEKTRUM DES AETHYLQUECKSILBER-AZIDS

Zur Beurteilung des Schwingungsspektrums des Aethylquecksilber-azids (siehe Fig. 2 und Tabelle 4) ist ein Vergleich mit dem Spektrum des Diäthylquecksilbers^{12,13} und des CH₃HgN₃ erforderlich. Bei den Azidvalenzschwingungen fällt auf, daß sie nahezu frequenzgleich sind mit denen des CH₃HgN₃. Man findet sie bei 2037/2085 cm⁻¹ (Fermi-Resonanz: 2 × 1024) bzw. bei 1281 cm⁻¹. Man kann daraus schließen, daß die Azidogruppe einen vergleichbaren Bindungszustand besitzt wie in der Methylverbindung. Auch der Wert der Kopplungskonstante $J(^{199}\text{Hg}-\alpha\text{CH})$ des Protonenresonanzspektrums ist annähernd der gleiche wie der von $J(^{199}\text{Hg}-\text{CH}_3)$ im CH₃HgN₃ (s.u.). Man darf daher auch für die Aethylverbindung einen sehr großen Hg-N-N-Bindungswinkel erwarten, der der gestreckten Molekülform nahe kommt. Dagegen ist es nicht möglich, einen solchen Schluß aus der Gesamtzahl der inneren

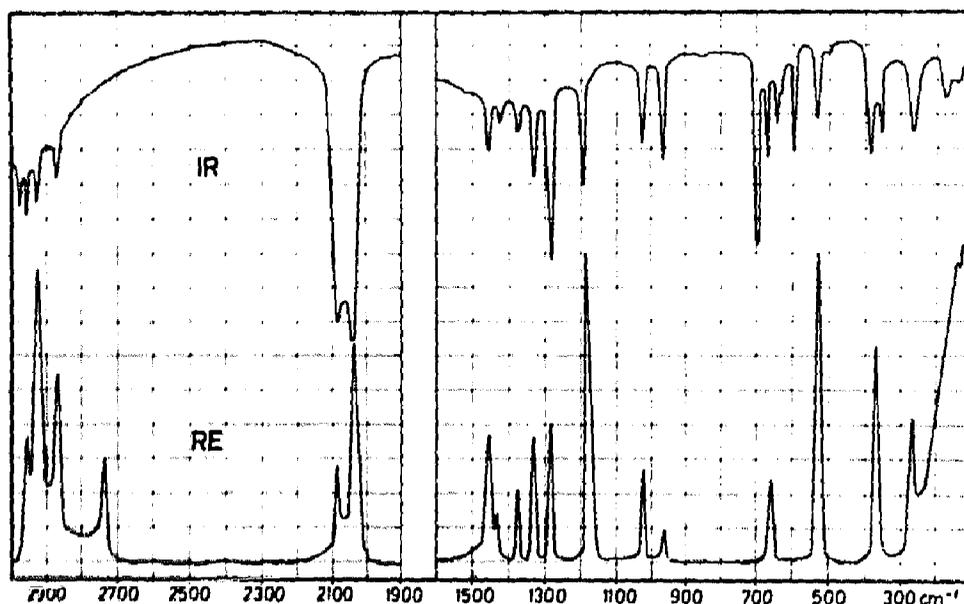


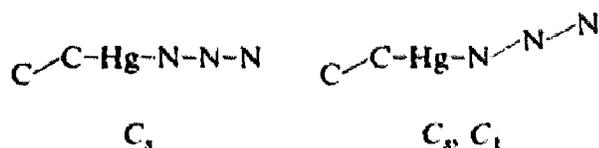
Fig. 2. Schwingungsspektrum (IR und Raman) des kristallisierten Aethylquecksilber-azids.

TABELLE 4

SCHWINGUNGSSPEKTRUM UND ZUORDNUNGEN VON $C_2H_5HgN_3$ SYMMETRIE C_s

Klasse	Schwingungstyp	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})
A''	$\gamma(Hg-N-N)$	139 s	138 ss
A'	$\delta(Hg-N-N)$	175 s	
A'	$\delta(Hg-C-C)$	268 m	264 m
A'	$\delta(C-Hg-N)$	356 m	369 st
A''	$\gamma(C-Hg-N)$	386 m	
		496 ss	
A'	$\nu(Hg-C)$	532 m	529 st
A'	$\nu(Hg-N)$	597 m	
		630 ss	
A''	$\gamma(N_3)$	642 s-m	
A'	$\delta(N_3)$	657 m	654 m
A''	$\rho(CH_2)$	{ 691 st 698 st	
A''	$\rho(C-CH_3)$	966 m	966 s
A'	$\nu(C-C)$	1024 m	1023 m
A'	$\rho(C-CH_3)$	1191 m	1188 st
A'	$\nu_s(N_3)$	1281 m-st	1284 m-st
A'	$\delta_s(CH_3)$	1330 m	1332 m-st
A'	$\delta(CH_2)$	1378 s	1377 m
		1434 s	1431 s
A''	$\delta(CH_2)$	1455 s	1457 m-st
A'	$\nu_{as}(N_3)$	{ 2037 st 2085 st	2032 st 2087 m
			2734 m
A', A''	$\nu_{as}, \nu_s(CH_2, CH_3)$	{ 2868 s 2929 s 2956 s 2976 s	2867 st 2926 st 2955 st

Schwingungen des $C_2H_5-Hg-N_3$ zu ziehen, da infolge der sp^3 -Hybridisierung am α -C-Atom der Aethylgruppe diese auf keinen Fall koaxial angeordnet sein kann. Die Symmetrie des Moleküls sinkt dabei mindestens auf C_s (einziges Symmetrieelement eine Ebene), wenn nicht auf C_1 (kein Symmetrieelement):



Dabei darf man voraussetzen, daß die Aethylgruppe im kristallisierten Zustand nicht frei rotieren kann, wie das für Diäthylquecksilber im flüssigen Zustand kürzlich nachgewiesen wurde¹³.

Unterhalb 700 cm^{-1} ähnelt das Spektrum des Aethylquecksilber-azids sehr stark dem der Methylverbindung. Neu erscheint ein Bandenpaar sehr starker Intensität bei $691/698\text{ cm}^{-1}$, das im Ramanspektrum nicht zu beobachten ist und der $\rho(CH_2)$ -Schwingung zugeordnet werden kann. Zusätzlich erscheint auch eine mittelstarke

Bande bei 268 cm^{-1} , die auch im Ramanspektrum auftritt und mit nahezu gleicher Frequenz im Spektrum des Diäthylquecksilbers¹³ erscheint und daher der Hg-C-C-Deformation angehört. Eine gegenüber $\text{CH}_3\text{-Hg-N}_3$ zusätzliche Deformationsschwingung wird noch bei 139 cm^{-1} gefunden, während die andere, mit der Methylverbindung vergleichbar, bei 175 cm^{-1} liegt. Auch die beiden zu erwartenden C-Hg-N-Deformationsschwingungen liegen ganz ähnlich wie im Methylquecksilberazid bei 356 cm^{-1} (δ, A') und 386 cm^{-1} (γ, A''). Auch hier steht die Geringfügigkeit der Aufspaltung in die ebene und die nichtebene Deformationsschwingung in Uebereinstimmung mit der Vorstellung einer nur wenig von 180° abweichenden Molekülform. Dies äußert sich auch überzeugend bei den beiden Aziddeformationsschwingungen der Klassen A' und A'' , die bei 642 und 657 cm^{-1} liegen. Im Ramanspektrum sind diese Aufspaltungen, wie auch bei der Methylverbindung, nicht zu beobachten. Die inneren Schwingungen der Aethylgruppe sind für das vorliegende Problem ohne großen Informationsgehalt; sie sollen daher nicht im einzelnen diskutiert werden. Die in Tabelle 4 vorgenommene Zuordnung dieser Schwingungen lehnt sich im wesentlichen an die von Kaesz und Stone¹² getroffene an.

VI. IR-SPEKTREN VON ISOPROPYL-, n-PROPYL- UND n-BUTYLQUECKSILBER-AZID

In Tabelle 5 sind die IR-Spektren von Isopropyl-, n-Propyl- und n-Butylquecksilber-azid mit den für das vorliegende Problem wichtigen Zuordnungen zusammengestellt. Da wegen der niedrigen Symmetrie dieser Verbindungen die Ramanspektren keine zusätzlichen Informationen erwarten lassen, wurde auf diese verzichtet. Die IR-Spektren sind einander sehr ähnlich, so daß sie gemeinsam abgehandelt werden können. Bemerkenswert erscheint wiederum, daß die Azidvalenzschwingungen wie bei den Aziden mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ wenig oberhalb 2000 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$] bzw. bei etwa 1280 cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$] auftreten. Da auch die Kopplungskonstanten $J(^{199}\text{Hg}-\alpha\text{CH})$ recht lagekonstante Werte aufweisen, kann man auch bei diesen Verbindungen auf ganz ähnliche Bindungs- und Strukturverhältnisse schließen. Die Hg-C-Valenzschwingungen liegen in den Alkylquecksilber-aziden mit $\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$ bei 525 , mit $\text{R} = \text{n-C}_3\text{H}_7$ bei 596 und mit $\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9$ bei 597 cm^{-1} . Damit setzt sich auch in den Alkylquecksilber-aziden, wie bei den Quecksilberdialkylen¹³ die Tendenz fort, daß mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes R die Hg-C-Bindung eine Verstärkung erfährt. Wegen der Polarität der Hg-N-Bindung liegen die Hg-C-Frequenzen der gemischten Alkylquecksilber-azide im Durchschnitt sogar noch etwas höher. Die Hg-N-Valenzschwingungen treten, wie schon bei den Verbindungen mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ beobachtet, frequenzhöher als die Hg-C-Valenzschwingungen auf. Man beobachtet sie für $\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$ und $\text{n-C}_3\text{H}_7$ bei 596 cm^{-1} bzw. 619 , bei $\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9$ bei 621 cm^{-1} . Die Ursache für diesen Frequenzanstieg kann nicht eindeutig gedeutet werden, da mit einer Veränderung des π -Anteils an der Hg-N-Bindung die Winkelverhältnisse der Gruppe Hg-N-N gekoppelt sind.

VII. IR-SPEKTREN VON PHENYL- UND (PENTAFLUOROPHENYL)-QUECKSILBER-AZID

Obwohl von diesen Verbindungen keine kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt werden konnten, können auch diese, wie insbesondere die leichte Flüchtigkeit sowie das Massenspektrum (vergl. Abschnitt III) zeigen, als

TABELLE 5

IR-SPEKTREN UND ZUORDNUNGEN VON $iso-C_3H_7HgN_3$, $n-C_3H_7HgN_3$, $n-C_4H_9HgN_3$

Schwingungstyp	$iso-C_3H_7HgN_3$ (cm^{-1})	$n-C_3H_7HgN_3$ (cm^{-1})	$n-C_4H_9HgN_3$ (cm^{-1})
$\delta(Hg-N-N)$	157 m-st	177 s-m	167 m
$\delta(Hg-C-C)$	255 m-st	221 s-m	214 s
$\delta(C-Hg-N)$	391 m	363 m	360 st
$\delta(C-C-C)$	408 m	391 m	396 st
		531 s	
$\nu(Hg-C)$	525 m	596 m-st	597 st
$\nu(Hg-N)$	596 st	619 s-m	621 m
	644 ss	640 s-m	640 s
$\gamma(N_3)$	656 st	656 m-st	656 st
$\delta(N_3)$		691 st	695 st
$\rho(CH_2)$	729 st	735 st	725 st
		805 m-st	773 m
			854 s-m
	879 s	892 ss	876 st
	922 s		888 Sch
$\rho(C-CH_3)$	965 ss	1001 st	969 s
$\nu(C-C)$	1007 m	1021 st	1027 m
	1107 ss	1075 m-st	1087 m
	1158 s-m	1169 m	1160 st
		1182 s	1182 s
$\rho(C-CH_3)$	1200 m-st	1210 s	1199 s
$\nu_s(N_3)$	1282 m-st	1285 st	1288 st
$\delta(CH_3)$	1330 m	1332 m-st	1331 m
	1369 s-m		1375 s
		1427 s	1425 s
$\delta(CH_2)$	1450 m	1457 m-st	1462 m
		1465 m-st	
$\nu_{as}(N_3)$	2037 sst	2023 sst	2020 sst
			2075 st
	2861 s-m	2854 Sch	2850 st
	2924 s	2875 m	
	2950 m	2934 Sch	2918 sst
	2972 m	2962 m-st	2948 st

monomere Moleküle aufgefaßt werden. Vergleicht man das IR-Spektrum des $C_6H_5HgN_3$ mit dem des $Hg(C_6H_5)_2$ ¹³, dann treten im Bereich unterhalb der nicht-ebenen C-H-Deformationsschwingungen (694 st, 727 st) neue Absorptionen auf bei 668, 653, 642, 593, 403 und 165 cm^{-1} . Im Ramanspektrum finden sich Banden bei 661, 622, 375, 314, 240, 205 und 162 cm^{-1} , die allerdings wegen des fehlenden Ramanspektrums des Diphenylquecksilbers¹³ nicht direkt mit diesem verglichen werden können. Die im Bereich von 593 bis 668 cm^{-1} auftretenden Banden entsprechen δ - bzw. $\gamma(N_3)$ -Schwingungen; sie liegen danach in dem Bereich, in dem auch die Alkylquecksilber-azide absorbieren. Die Tatsache des Auftretens von 4 dieser Schwingungen im IR-Spektrum anstelle von 2 zu erwartenden läßt sich möglicherweise mit einer größeren Elementarzelle des $C_6H_5HgN_3$ erklären, so daß dieser Effekt mit einer Korrelationsaufspaltung zu interpretieren wäre. Bemerkenswert ist die nahezu unveränderte Lage der Hg-C-Valenzschwingung bei 458 cm^{-1} [im $Hg(C_6H_5)_2$ liegt

sie bei 462 cm^{-1}]¹³, während für die Hg-N-Valenzschwingung nur die neu auftretende Bande bei 403 cm^{-1} in Betracht kommt. Sie liegt damit tiefer als die Hg-C-Valenzschwingung, was in auffälligem Gegensatz zu den Alkylquecksilber-aziden steht, in denen sie jeweils höher als die Hg-C-Valenzschwingung angetroffen wird. Wahrscheinlich ist die Ursache dieses Effektes in einer erheblichen Polarität der Hg-N-Bindung zu suchen. Die Bande bei 165 cm^{-1} entspricht dann der Hg-N-N-Deformationsschwingung, die damit vergleichbar mit denen der übrigen Organoquecksilber-azide ist. Auch die Azidvalenzschwingungen beobachtet man analog wie bei den übrigen Aziden: Mit asymmetrischem Charakter bei $2012/2020\text{ cm}^{-1}$ (Fermi-Resonanz 2×998 oder $998 + 1018$), mit symmetrischem Charakter, ebenfalls mit großer Intensität, bei 1281 cm^{-1} .

Schwieriger ist eine eindeutige Zuordnung des IR-Spektrums der perfluorierten Verbindung $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgN}_3$, da diese außerordentlich bandenreich ist. Mit Sicherheit können die Azidvalenzschwingungen zugeordnet werden; sie geben Absorptionen bei $2034/2090\text{ cm}^{-1}$ (Fermi-Resonanz 2×1020) sowie ν_s bei 1276 cm^{-1} . Die symmetrische Valenzschwingung fällt allerdings mit einer Ringschwingung des C_6F_5 -Ringes zusammen, wie ein Vergleich mit dem Spektrum des $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}^{14}$ zeigt, doch ist ihre größere Intensität im Vergleich mit $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ¹³ untrügliches Kennzeichen dafür. Die Lage dieser Banden kennzeichnet den Bindungszustand der N_3 -Gruppe auch in dieser Verbindung als adäquat zu denen aller anderen Alkyl- und Arylquecksilber-azide. Auch die Aziddeformationsschwingung bei 666 cm^{-1} ist eindeutig identifizierbar, da zwischen 614 und 721 cm^{-1} im IR-Spektrum des $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ keine Absorption auftritt¹³. Hingegen gelingt es nicht, sichere Angaben über die Lage von Hg-C- und Hg-N-Valenzschwingung in dieser Verbindung zu machen.

VIII. DIE PROTONENRESONANZSPEKTREN DER ALKYLQUECKSILBER-AZIDE

Um zu weiteren Aussagen über die Charakterisierung der Alkylquecksilber-azide zu gelangen, wurden die Protonenresonanzspektren in benzolischer Lösung vermessen. Die Tabellen 6 und 7 enthalten die Ergebnisse, wobei die chemischen Verschiebungen gegen Tetramethylsilan als innerem Standard bestimmt wurden.

Von den Isotopen des Quecksilbers besitzen 2 ein kernmagnetisches Moment: ^{199}Hg , $J = \frac{1}{2}$ und ^{201}Hg , $J = \frac{3}{2}$. Letzteres besitzt ein Quadrupolmoment und führt daher zu Aufspaltungen von Protonenresonanzlinien, die sehr schwach und breit sind und daher im allgemeinen nicht zu beobachten sind, was auch für die vorliegenden Verbindungen zutrifft. Auch eventuelle Aufspaltungen, die von einer Kopplung der

TABELLE 6

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER ALKYLQUECKSILBER-AZIDE (IN ppm GEGENÜBER TMS)

Verbindung	$\alpha\text{-C-H}$	$\beta\text{-C-H}$
CH_3HgN_3	-0.08	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgN}_3$	0.96	0.73
iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{HgN}_3$	1.72	0.89
n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{HgN}_3$	1.09	0.67
n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{HgN}_3$	1.31	0.78

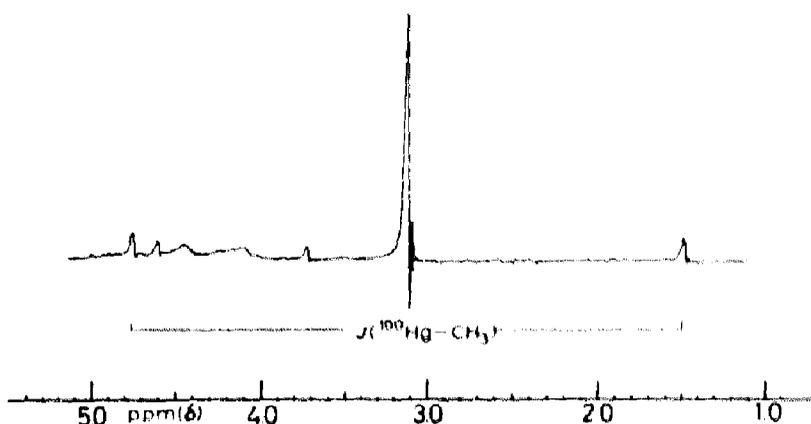
TABELLE 7

KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(^{199}\text{Hg}-\text{CH})$ DER ALKYLQUECKSILBER-AZIDE (IN Hz)

Verbindung	$J(^{199}\text{Hg}-\alpha\text{-CH})$	$J(^{199}\text{Hg}-\beta\text{-CH})$
CH_3HgN_3	196	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgN}_3$	201	282
iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{HgN}_3$		275
n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{HgN}_3$	195	248
n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{HgN}_3$	197	240

CH-Protonen mit ^{14}N der Azidogruppe herrühren könnten, wurden nicht beobachtet. Aufspaltungen können jedoch unter dem Einfluß des Hg-Isotops mit der Massenzahl 199 erwartet werden. In den Abbildungen 3 bis 7 sind die Protonenresonanzspektren der untersuchten Alkyl-Quecksilber-Azide wiedergegeben.

Für CH_3HgN_3 beobachtet man ein Resonanzsignal der Methylprotonen, die an Hg-Isotope gebunden sind, welche kein kernmagnetisches Moment besitzen. Die CH_3 -Protonen, die am Hg-Isotop 199 gebunden sind, geben Veranlassung zur Aufspaltung dieser Resonanzlinie (siehe Fig. 3). Für 4 weitere, sehr schwache Resonanzlinien konnte keine Interpretation gefunden werden; sie treten nur in der Methylverbindung auf. Beim Uebergang zum $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgN}_3$ (Fig. 4) beobachtet man eine komplizierte Multipllettstruktur, die von der Kopplung der CH_2 -Protonen mit den CH_3 -Protonen herrührt. Die durch Spin-Spin-Kopplung von CH_2 -Protonen mit den CH_3 -Protonen herrührende Aufspaltung durch das ^{199}Hg -Isotop führt zu einem Quartett, das der CH_3 -Protonen zu einem Triplet. Bei n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{HgN}_3$ findet man ein Triplet ($\alpha\text{-CH}_2/\beta\text{-CH}_2$) und ein Sextett, das von der Kopplung der $\beta\text{-CH}_2$ -Protonen mit $\alpha\text{-CH}_2$ - und den CH_3 -Protonen herrührt. Dagegen konnte sowohl in der n-Propyl- wie auch in der n-Butylverbindung kein Anzeichen für eine Kopplungsaufspaltung der $\gamma\text{-CH}$ -Protonen entdeckt werden. Bei der Isopropylverbindung (Fig. 5) läßt sich, offenbar wegen der relativ geringen Konzentration des $\alpha\text{-CH}$ -Protons keine Kopplungsaufspaltung mit ^{199}Hg beobachten. CH- und CH_3 -Protonen sind aber im mittleren Teil des Spektrums eindeutig als Dublett bzw. Septett erkennbar, so daß die chemischen Verschiebungen vermessen werden konnten. Betrachtet man die Größe

Fig. 3. Protonenresonanzspektrum des CH_3HgN_3 .

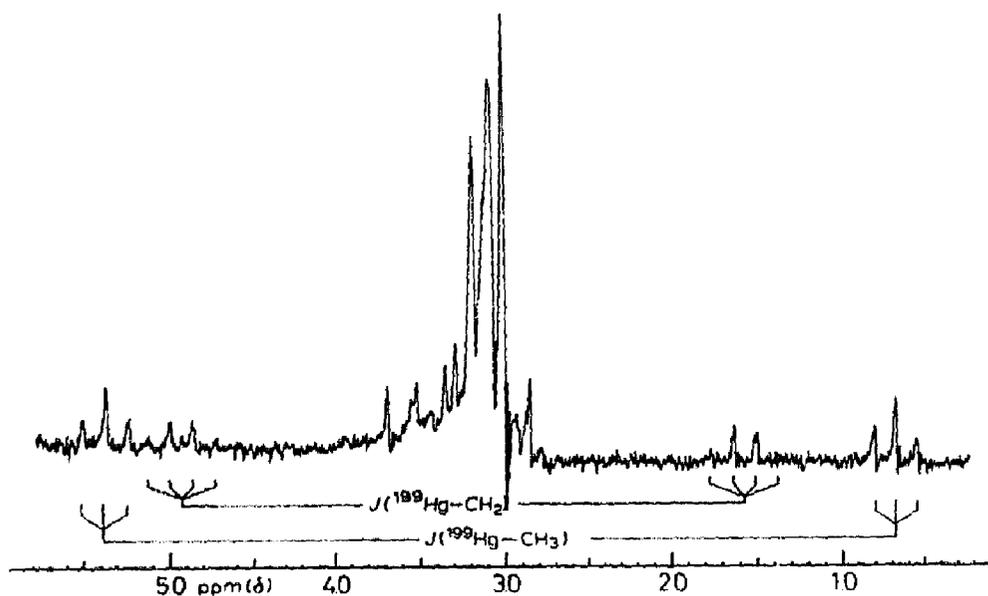


Fig. 4. Protonenresonanzspektrum des $C_2H_5HgN_3$.

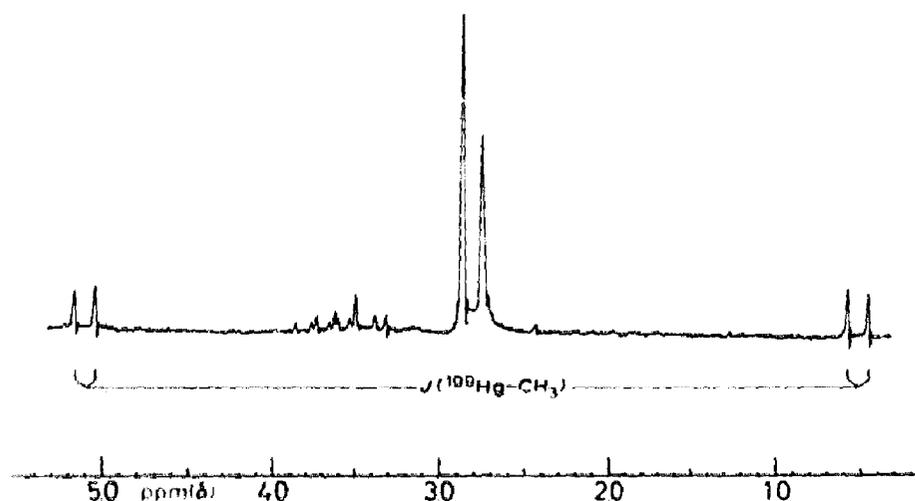
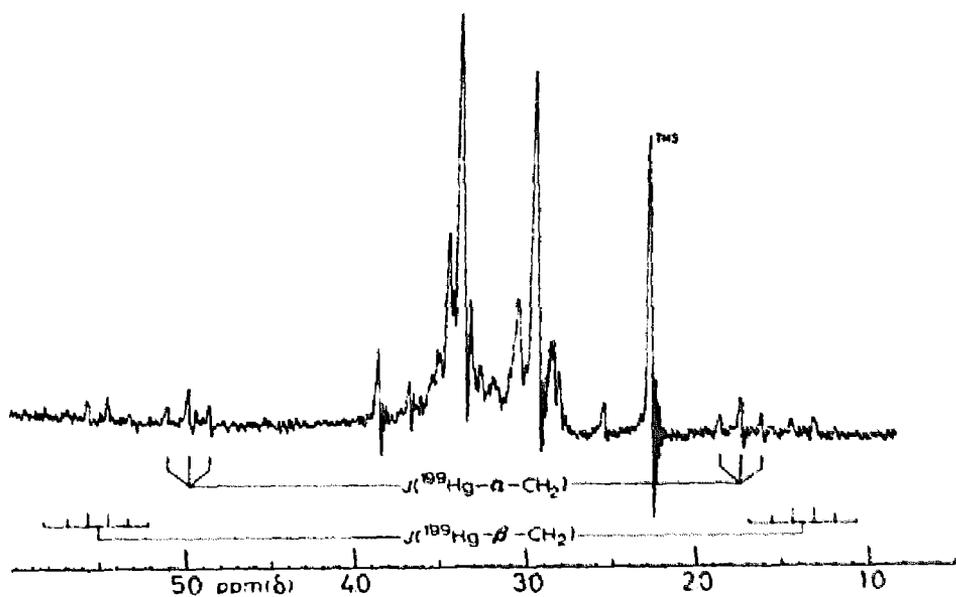
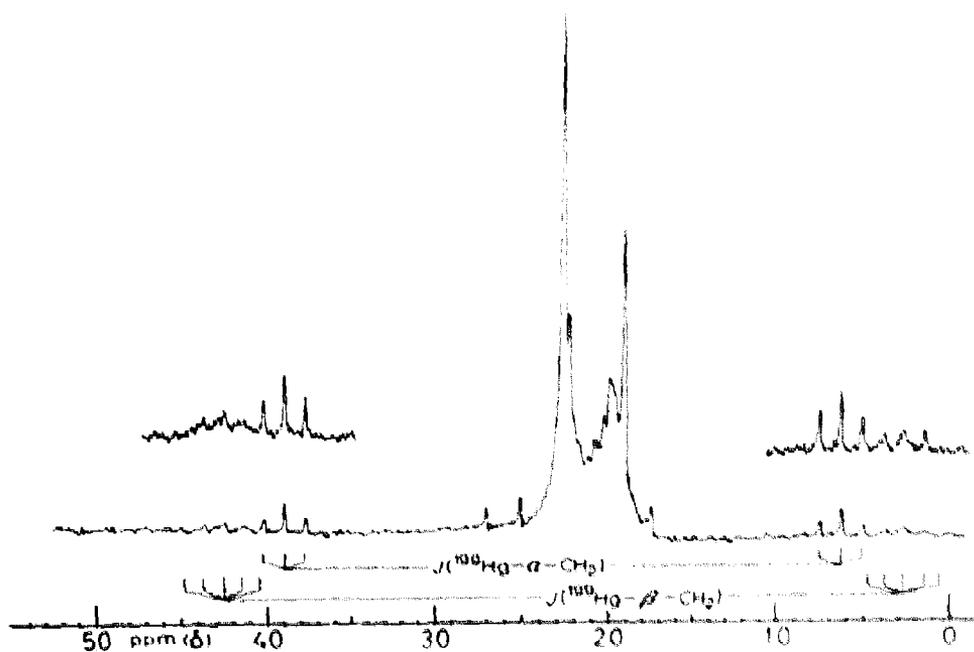


Fig. 5. Protonenresonanzspektrum des $iso-C_3H_7HgN_3$.

der Kopplungskonstanten, dann fällt auf, daß die Werte für die β -CH-Protonen einerseits erheblich größer sind als die Werte für die α -CH-Protonen. Dieser Effekt wird auch von anderen Autoren bei Quecksilberdialkylen¹⁵ und verschiedenen Alkylquecksilber-Salzen¹⁶ beobachtet. Andererseits unterliegen sie größeren Schwankungen innerhalb der Reihe der Alkylquecksilber-azide. Auffällig ist jedoch, daß die Kopplungskonstanten $J(^{199}Hg-\alpha-CH)$ demgegenüber recht lagekonstant bei etwa 200 Hz beobachtet werden, was in erster Linie mit dem bei allen untersuchten Alkylquecksilber-aziden sehr ähnlichen Bindungszustand am Hg-Atom in Verbindung gebracht werden muß. Dies steht auch mit der Ausdeutung der Schwingungsspektren in Übereinstimmung.

Fig. 6. Protonenresonanzspektrum des $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-HgN}_3$.Fig. 7. Protonenresonanzspektrum des $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{-HgN}_3$.

IX. EXPERIMENTELLES

Die als Ausgangsverbindungen benutzten Diorganoquecksilberverbindungen wurden nach dem üblichen Verfahren durch Grignardierung von HgCl_2 hergestellt und zur Reinigung im Vakuum destilliert bzw. sublimiert.

Zur Umsetzung mit Chlorazid werden etwa 5%ige Lösungen der Quecksilberdialkyle in CCl_4 hergestellt, während man zur Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{HgN}_3$ eine

gesättigte Lösung von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in CCl_4 verwendet. Die Lösungen befinden sich in einem mit Gasableitungs- und weitem Einleitungsrohr versehenen Reaktionsgefäß, wobei man darauf achten muß, Druckschwankungen zu vermeiden, da durch diese das ClN_3 explodieren kann. Dies erreicht man, indem das Einleitungsrohr höchstens 5 mm in die Lösung eintaucht. Das ClN_3 bereitet man sich auf einfache Weise durch Einleiten von Cl_2 (mit N_2 im Verhältnis 1 : 1 verdünnt) in auf 0°C gekühlte wäßrige NaN_3 -Lösung⁶ und anschließende Trocknung mit P_4O_{10} . Man leitet solar ge ClN_3 ein, bis nur noch ein geringer Ueberschuß an Dialkylquecksilber vorhanden ist, filtriert dann durch eine Glasfritte, wäscht mit CCl_4 und kristallisiert aus wasserfreiem Aethanol um.

(Pentafluorphenyl)quecksilber-azid stellt man durch 2-stündiges Erwärmen der äquimolekularen Mischungen von $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ und $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ in Aethanol her; nach dem Abkühlen scheidet sich $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgN}_3$ mit 90% Ausbeute aus. $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgN}_3$ reinigt man durch Vakuumsublimation bei 80° .

Quecksilberdiazid stellt man unter Beachtung größter Vorsicht in 50 mg-Mengen durch Fällen gesättigter Lösungen von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und NaN_3 her¹⁷. Das ausgeschiedene Quecksilberdiazid wird in noch feuchtem Zustand verwendet, wobei keinesfalls große Kristalle entstehen dürfen¹⁷.

Die Analysen wurden auf die übliche Weise durch Verbrennung bestimmt (C, H), Stickstoff nach Dumas. Ueber die Ergebnisse der Analysen unterrichtet Tabelle 8.

TABELLE 8

ANALYSENERGEBNISSE DER ORGANOQUECKSILBER-AZIDE

Verbindung	N (%)		C (%)		H (%)	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
CH_3HgN_3	16.3	16.30	4.7	4.66	1.2	1.29
$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgN}_3$	15.3	15.46	8.7	8.84	2.3	1.85
iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{HgN}_3$	14.6	14.73	12.9	12.58	2.7	2.46
n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{HgN}_3$	15.0	14.73	12.7	12.58	2.7	2.46
n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{HgN}_3$	14.2	13.99	16.1	15.99	3.3	3.02
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgN}_3$	13.1	13.21	22.3	22.56	1.9	1.58
$\text{C}_6\text{F}_5\text{HgN}_3$	10.1	10.25	17.4	17.65		

Die IR-Spektren wurden im Bereich von $33\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ mit einem Beckman-IR-11-Gerät registriert, Lupolenfenster, Nujolverreibung. Im Bereich von 200 bis 4000 cm^{-1} fanden CaBr_2 -Scheiben Verwendung (Beckman-IR-12); die Proben wurden in Nujol bzw. Hostafonöl verrieben. Ein eventueller Br^-/N_3^- -Austausch mit dem Plattenmaterial wurde nicht beobachtet, wie Kontrollmessungen mit Si-Fenstern zeigten. Die Ramanspektren wurden im kristallisierten Zustand mit Hilfe von Kegelrohren registriert, es stand ein Gerät der Firma Applied Physics, Modell Cary 81 zur Verfügung. Für die Protonenresonanzspektren fand ein Gerät der Firma Varian, Modell A 60 (14000 Gauß, 60 MHz) Verwendung.

DANK

Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU möchten wir sehr herzlich für großzügige Unterstützung danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Deutschen Chemischen Industrie sind wir Dank für materielle Hilfe schuldig.

Herr Dipl.-Chem. K. HILDENBRAND war so freundlich, für uns die Protonenresonanzspektren zu messen; ihm sei an dieser Stelle ebenfalls herzlich gedankt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Organoquecksilber-azide $R\text{-Hg-N}_3$ mit $R = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{iso-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$ und C_6H_5 wurden aus den korrespondierenden Quecksilberdiorganyle HgR_2 und Chlorazid hergestellt, während $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgN}_3$ durch Kommutterung aus $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ zugänglich war. Einige Eigenschaften wurden beschrieben, die IR- und einige Ramanspektren registriert und zugeordnet, sowie die Protonenresonanzspektren der Alkylquecksilber-azide vermessen. Aus den Molekulargewichtsbestimmungen und den Schwingungsspektren geht hervor, daß es sich um monomere Molekeln handelt, die weitgehend gestreckte C-Hg-N_3 -Baugruppen aufweisen (Symmetrie C_s).

SUMMARY

The organomercury azides $R\text{-Hg-N}_3$ ($R = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{iso-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$ and C_6H_5) were prepared from diorganomercury compounds HgR_2 and chlorine azide. Commutation of $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ and $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ yielded $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgN}_3$. Some properties of these compounds are given, their IR spectra, some of their Raman spectra and the ^1H NMR spectra of the alkylmercury azides are discussed. Molecular weight determinations and the vibrational spectra show that all of the organomercury azides form monomeric molecules with nearly straight C-Hg-N_3 bonds (symmetry C_s).

LITERATUR

- 1 A. PERRET UND R. PERROT, *Helv. Chim. Acta*, 16 (1933) 848.
- 2 W. BECK, E. SCHUIERER UND K. FELD, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 267.
- 3 J. S. THAYER, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 157.
- 4 K. DEHNICKE, J. STRÄHLE, D. SEYBOLD UND J. MÜLLER, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 298.
- 5 K. DEHNICKE, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 253.
- 6 K. DEHNICKE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 809.
- 7 K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 11.
- 8 H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 128.
- 9 H. SIEBERT, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, Springer, Berlin, 1966.
- 10 D. A. DOWS UND G. C. PIMENTEL, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 1258.
- 11 D. E. MILLIGAN, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 1491.
- 12 H. D. KAISZ UND F. G. A. STONE, *Spectrochim. Acta*, 15 (1959) 361.
- 13 D. SEYBOLD UND K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 1.
- 14 D. A. LONG UND D. STELLI, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 1955.
- 15 H. H. JAFFE UND G. F. REYNOLDS, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 1422.
- 16 J. V. HATTON UND W. G. SCHNEIDER, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1330.
- 17 A. R. HITCH, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1202.