

CYCLOALKYLQUECKSILBER-AZIDE

A.-F. SHIHADA UND KURT DEHNICKE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 29. Juli 1970)

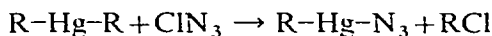
SUMMARY

The preparation, some properties, and the vibrational spectra of the cycloalkylmercury azides $R-Hg-N_3$ ($R = C_3H_5, C_5H_9, C_6H_{11}$) are described.

ZUSAMMENFASSUNG

Darstellung, einige Eigenschaften und die Schwingungsspektren der Cycloalkylquecksilber-azide $R-Hg-N_3$ ($R = C_3H_5, C_5H_9, C_6H_{11}$) werden angegeben.

Als Fortsetzung unserer Arbeiten über Organometall-azide¹ berichten wir im folgenden über die Darstellung und einige Eigenschaften von Cyclopropyl-, Cyclopentyl- und Cyclohexylquecksilber-azid. Die Verbindungen bilden sich, wenn man in die benzolischen Lösungen der entsprechenden Quecksilberdicycloalkyle mit N_2 verdünntes Chlorazid einleitet, wie an anderer Stelle¹ ausführlich beschrieben:



Die entstandenen Cycloalkylquecksilber-azide mit $R = C_3H_5, C_5H_9$ und C_6H_{11} sind weisse, kristalline, monomer in Benzol lösliche, nicht hygroskopische, gegenüber den Dicycloalkylen deutlich stabilere Verbindungen. Über ihre Analysenwerte, die Schmelzpunkte und die kryoskopischen Messergebnisse unterrichtet Tabelle 1. In

TABELLE I

ANALYSENERGEBNISSE

Verbindung	N (%)		C (%)		H (%)		Mol.-Gew.		Schmp. (°C)
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	
$C_3H_5HgN_3$	15.0	14.81	13.2	12.70	2.0	1.76	285	283.6	127
$C_5H_9HgN_3$	13.6	13.48	19.3	19.22	3.1	2.88	327	311.6	105
$C_6H_{11}HgN_3$	12.9	12.88	22.0	22.03	3.4	3.38	331	325.7	113

den Massenspektren finden sich keine Anzeichen für das Vorhandensein von Assoziaten; aus den relativen Intensitäten der Molekülpeaks $RHgN_3^+$ der unter jeweils gleichen Bedingungen registrierten Massenspektren ergibt sich eine Zunahme der

TABELLE 2

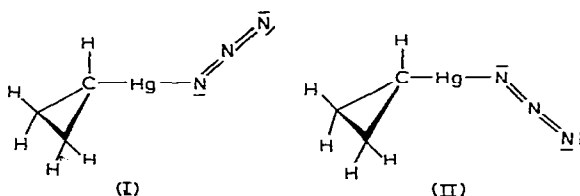
SCHWINGUNGSSPEKTREN VON CYCLOALKYLQUECKSILBER-AZIDEN^a

C ₃ H ₅ HgN ₃		C ₅ H ₉ HgN ₃		C ₆ H ₁₁ HgN ₃		Zuordnung
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
3060 ss	3075 ss		2955 m	2920 s	2924 m	v(C-H)
3020 s					2912 (Sch)	
2995 m	2992 s		2863 s		2852 s	v(CH ₂)
	2085 sst		2075 sst		2060 (Sch)	
2077 sst						v _{as} (N ₃)
	2058 sst		2047 sst		2042 sst	
		1515 s		1511 m		δ(CH ₂)
1433 s		1449 s-m	1450 s	1456 ss	1447 ss	δ(CH ₂)
1428 s	1429 s		1443 (Sch)		1441 m	δ(CH ₂)
				1412 ss	1428 ss	δ(CH ₂)
1335 s	1343 m					ω(CH ₂)
	1330 m		1331 m		1330 ss	ω(CH ₂)
			1313 ss	1296 s	1316 s-m	ω(CH ₂)
1287 m	1290 m	1278 m	1279 st	1275 s	1272 st	v _s (N ₃)
1285 m	1281 m					v _a (N ₃)
1250 s	1252 s		1264 (Sch)		1262 m	δ(CH ₂), Ring-v(C ₅ , C ₆)
1188 st		1215 s-m	1186 ss		1178 s	ρ(CH ₂), Ring-v(C ₃)
1160 s		1162 sst	1168 ss		1171 st	τ(CH ₂)
	1093 m	1104 s-m	1097 m	1084 s	1083 st	τ(CH ₂)
	1052 (Sch)		1063 ss		1070 ss	τ(CH ₂)
	1048 m				1042 s	τ(CH ₂)
	1032 m	1025 m		1026 s		τ(CH ₂)
			972 ss		987 m	v(C-C)
			935 ss		906 ss	v(C-C)
870 m-st	869 st	890 st	892 ss		881 (Sch)	v(C-C), Ring-δ(C ₃)
861 m					879 s-m	
				842 s	840 (Sch)	
					837 s-m	
810 ss	799 st					Ring- δ(C ₃)
	779 m		768 ss			τ(CH ₂)
				678 s	671 s-m	ρ(CH ₂)
	673					δ(N ₃)
665 s	663 m	660 m-st	655 st	657 s	651 m	δ(N ₃)
	622 ss					γ(N ₃)
	591 st		595 m-st		594 m	γ(N ₃)
518 st	518 s					v(Hg-C)
507 m	508 m				488 s	v(Hg-C)
					438 ss	
388 m-st	398 m-st		393 m		390 m	v(Hg-N)
367 sst	371 s	370 sst	372 m	372 st	372 s	v(Hg-N)
281 ss	280 (Sch)				322 ss	
	277 m					
250 st	247 m	239 st	233 sst	218 st		δ(HgNN), δ(NHgC), δ(HgCC)
177 m-st	168 st		166 st			
	113 m		124 s			
			104 ss			
			99 ss			
	82 m		87 st			Gitter

^a ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, (Sch) = Schulter.

Stabilität in der Reihenfolge $C_5H_9-Hg-N_3$, $C_6H_{11}-Hg-N_3$, $C_3H_5-Hg-N_3$.

Tabelle 2 enthält die Ergebnisse der Schwingungsspektren mit den Zuordnungsvorschlägen. Diese stützen sich einerseits auf die Interpretation der Schwingungsspektren der entsprechenden Quecksilberdicycloalkyle², andererseits auf spektroskopische Befunde an aliphatischen Organoquecksilber-aziden¹. Gegenüber diesen weisen die inneren Schwingungen der Azidogruppe keine bemerkenswerten Besonderheiten auf. Die für kovalent gebundene N_3 -Gruppen verhältnismässig langwellige Lage der antisymmetrischen N_3 -Valenzschwingung (etwa 2060 cm^{-1} ; diese Bande ist infolge Fermi-Resonanz in zwei Komponenten aufgespalten) sowie die relativ kurzwellige Lage der symmetrischen N_3 -Valenzschwingung (etwa 1280 cm^{-1}) ist Ausdruck einer recht symmetrischen Elektronenverteilung innerhalb der N_3 -Gruppe³ und spiegelt sich in der thermischen und mechanischen Stabilität dieser Verbindungen. Auffällig ist das zweifache Auftreten der symmetrischen N_3 -Valenzschwingung des $C_3H_5-Hg-N_3$, das sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum zu beobachten ist. Man kann diese Beobachtung dem Vorliegen eines *cis/trans*-Isomerenmischens im Sinne der Formen (I) und (II) zuordnen:



Die beiden Isomeren zugrundeliegende optimale Symmetrie C_s erfordert je zwei N_3 -Deformationsschwingungen (2 ebene Deformationsschwingungen der Klasse A' , 2 nichtebene Deformationen der Klasse A''), die im IR-Spektrum den Banden bei 673 , 663 , 622 und 591 cm^{-1} entsprechen.

Auch im Bereich der $Hg-C$ - und $Hg-N$ -Valenzschwingungen findet man je zwei dicht beieinander liegende Werte ($507/517$ und $367/388\text{ cm}^{-1}$), die jeweils der *cis*- und *trans*-Form entsprechen. Solche Verhältnisse wurden bisher bei anderen Organoquecksilber-aziden nicht beobachtet. Bezüglich der Lage der $Hg-N$ -Valenzschwingung in Organoquecksilber-aziden neigen wir auf Grund spektroskopischer Beobachtungen am Tris(methylquecksilber)amin⁴ dazu, einen wesentlich langwelligeren Bereich (etwa $350-480\text{ cm}^{-1}$) als ursprünglich für verschiedene Alkylquecksilber-azide vorgeschlagen (etwa $500-600\text{ cm}^{-1}$)¹ anzusehen. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die Lage verschiedener $Hg-N$ -Valenzschwingungen.

Für die im Mittel etwas langwelligere Lage der $Hg-N$ -Valenzschwingungen der Azide ist die grössere schwingende Masse der N_3 -Gruppe mit zu berücksichtigen.

EXPERIMENTELLES

Die nach⁸ erhaltenen Quecksilberdicycloalkyle wurden nach zweimaliger Vakuumdestillation bzw. zweimaligem Umkristallisieren in Form 5%-iger Lösungen in Benzol wie bei¹ beschrieben mit Chlorazid umgesetzt. Die erhaltenen Cycloalkylquecksilber-azide lassen sich durch zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol in reiner Form erhalten. Die IR-Spektren wurden im Bereich von $70-300\text{ cm}^{-1}$ mit einem

TABELLE 3

Hg-N-VALENZSCHWINGUNGEN EINIGER QUECKSILBER-STICKSTOFFVERBINDUNGEN

Verbindung	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Lit.
[CH ₃ -Hg-NH ₃] ⁺	460		5
[NH ₃ -Hg-NH ₃] ²⁺	470		5
NH ₃ ⁺ -Hg-SO ₃ ⁻	462		5
[Hg(N ₂ H ₄) ₂] ²⁺	440		6
N(HgCH ₃) ₃		407/465	4
N ₃ -Hg-N ₃	410/425		7
N ₃ -Hg-Hg-N ₃	331		7
CH ₃ -Hg-N ₃	392		1
C ₃ H ₅ -Hg-N ₃	371/398	367/388	
C ₅ H ₉ -Hg-N ₃	372	370	
C ₆ H ₁₁ -Hg-N ₃	372	372	

Gerät der Firma Beckman (IR-11), im Bereich von 250–4000 cm⁻¹ mit einem Perkin-Elmer-Gerät Typ 457 registriert. Es fanden Lupolen- bzw. AgCl-Scheiben (um N₃/Halogenidaustausch zu vermeiden) Verwendung, die Proben wurden in Nujol bzw. Hostafionöl verrieben.

Für die Raman-Spektren stand ein Gerät der Firma Coderg (PH 1) zur Verfügung, die Anregung erfolgte mit der 6328 Å-Linie eines He/Ne-Gaslasers (Spectra Physics).

DANK

Herr Dr. J. Weidlein (Stuttgart) besorgte freundlicherweise einen Teil der IR-Spektren im fernen Ultrarot, Herr Dr. J. Lorberth die Massenspektren, wofür herzlich gedankt sei. Der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die Bereitstellung eines Laser-Raman-Gerätes.

LITERATUR

- 1 K. DEHNICKE UND D. SEYBOLD, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 227.
- 2 A.-F. SHIHADA UND K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 45.
- 3 K. DEHNICKE, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 240.
- 4 W. THIEL, F. WELLER, J. LORBERTH UND K. DEHNICKE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 5 K. BRODERSEN, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 2703.
- 6 K. BRODERSEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 290 (1957) 24.
- 7 D. SEYBOLD UND K. DEHNICKE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 361 (1968) 277.
- 8 J. F. REYNOLDS, R. E. DESSY UND H. H. JAFFE, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 1217.

J. Organometal. Chem., 26 (1971) 157–160