

PRELIMINARY COMMUNICATION

METHYLMERCURO-AMMONIUM-KOMPLEXE

DIETRICH BREITINGER und NGUYEN QUY DAO

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Erlangen (Deutschland) und Laboratoire de Recherche de Chimie Systematique, Paris (Frankreich)

(Eingegangen den 7. November 1968)

Im Rahmen systematischer Untersuchungen über Metallo-Komplexe (vgl. hierzu Ref.1) als einkernigen Modellsubstanzen für koordinationspolymere Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen (jüngste Übersicht in Ref.2) stellten wir uns die Aufgabe, Organomercurio-ammonium-Salze steigenden Substitutionsgrades zu synthetisieren. Von diesem Verbindungstyp sind bisher nur vereinzelt Vertreter dargestellt und untersucht worden, nämlich $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{Cl}$ ³, $[\text{NC}_5\text{H}_5(\text{HgCH}_3)]\text{ClO}_4$ ⁴, $[\text{NH}_2(\text{HgC}_6\text{H}_5)_2]\text{X}$ ⁵. Mit diesen Modellsubstanzen sollen strukturelle Daten röntgenographisch an Einkristallen und schwingungsspektroskopisch speziell an Lösungen erarbeitet werden zur Ergänzung der bislang meist mit pulverförmigen Substanzen gewonnenen Ergebnisse.

In der Reihe der Methylmercurio-ammonium-Salze $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]\text{X}$ als Modell für die ab $n = 2$ im Kation koordinationspolymeren Mercurio-ammonium-Komplexe $\infty^{-1}[\text{NH}_{4-n}\text{Hg}_n/2]\text{X}$ gelang uns die Darstellung der im folgenden besprochenen Spezies.

Monomethylmercurio-ammonium-chlorat(VII), $[\text{NH}_3(\text{HgCH}_3)]\text{ClO}_4$ (I), Punktgruppe des Kations C_{3v} , Modell für $[\text{NH}_3\text{Hg}_1/2]^+$ in $(\text{NH}_3)_2\text{HgX}_2$ ⁶, wurde erhalten bei Reaktion von Methylquecksilberhydroxid (vgl. ⁷) in Methanol mit überschüssigem, wässrig-konzentriertem Ammoniak und Zusatz von 0.1 N Chlor(VII)-säure in Methanol im Formelverhältnis $\text{H}_3\text{CHgOH}:\text{HClO}_4 = 1:1$. Nach halbstündigem Erwärmen auf 80° wurde das Lösungsmittel am Vakuum bei Temperaturen unter 80° abgezogen. Aus der filtrierten Lösung des Rückstands in Isopropanol kristallisierte nach Zugabe von Äther bei -20° das farblose (I), Sch.m.p. 164° (visuell und mit DTA). (Gef.: C, 3.95; H, 2.12; N, 4.21; Hg, 59.3. Ber.: C, 3.62; H, 1.81; N, 4.22; Hg, 60.2.)

Bis(methylmercurio)ammonium-chlorat(VII), $[\text{NH}_2(\text{HgCH}_3)_2]\text{ClO}_4$ (II), Punktgruppe C_{2v} , Modell für $\infty[\text{NH}_2\text{Hg}_2/2]^+$ in NH_2HgX ⁸, entstand analog wie (I), jedoch mit Formelverhältnis $\text{H}_3\text{CHgOH}:\text{HClO}_4 = 2:1$. Farblose Nadeln mit Sch.m.p. 104°. (Gef.: C, 4.61; H, 1.73; N, 2.47; Hg, 72.4. Ber.: C, 4.39, H, 1.46; N, 2.56; Hg, 73.0.)

Tris(methylmercurio)ammonium-chlorat(VII), $[\text{NH}(\text{HgCH}_3)_3]\text{ClO}_4$ (III), Punktgruppe C_{3v} , Modell für $\infty[\text{NH}\text{Hg}_3/2]^+$ in $\text{NH}\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ⁹, wurde dargestellt durch Reaktion von H_3CHgOH und (II) in Isopropanol nach:



wobei das entstehende Wasser mit Molekularsieb 3 Å abgefangen wurde. Nach weiterer

Aufarbeitung wie bei (I) fiel (III) in farblosen Blättchen mit Schm.p. 117° an. (Gef.: C, 4.84; H, 1.28; N, 1.80; Hg, 79.7. Ber.: C, 4.74; H, 1.32; N, 1.85; Hg, 79.0.)

Tetrakis(methylmercuro)ammonium-chlorat(VII), $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]\text{ClO}_4$ (IV), Punktgruppe T_d , Modell für ${}^3_\infty[\text{NHg}_4/2]^+$ in $\text{NHg}_2\text{X}^{10}$, dargestellt analog (III) nach:



kristallisiert in Parallelepipeden und zersetzt sich um 250° unter Rotbraun-Färbung. (Gef.: C, 5.11; H, 1.20; N, 1.66; Hg, 82.4. Ber.: C, 4.92; H, 1.23; N, 1.44; Hg, 82.2.)

(I), (II) und (III) sind löslich in Wasser, Methanol, Isopropanol und Acetonitril, unlöslich in Äther und Hexan. Die sehr geringe Löslichkeit von (IV) in Wasser ist verantwortlich für die Disproportionierung von (III) in wässriger Lösung nach:



Den Erwartungen entsprechend (vgl. Ref.11) werden (I) bis (IV) in Lösung durch die höheren Halogenide abgebaut unter Bildung von Methylquecksilberhalogeniden, was offenbar auch beim Verpressen der Substanzen mit festen Alkalihalogeniden der Fall ist. Bei der Bewertung der IR-spektroskopischen Ergebnisse in Ref.3 müssen diese Fakten berücksichtigt werden.

Über eigene schwingungsspektroskopische Untersuchungen wird an anderer Stelle berichtet werden.

DANK

Der eine von uns (N. Q. D.) dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Weiter danken wir dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für eine Sachbeihilfe und Herrn Prof. Dr. K. Brodersen für Institutsmittel.

LITERATUR

- 1 G. Bergerhoff, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 697.
- 2 D. Grdenic, *Quart. Rev. (London)*, 19 (1965) 303.
- 3 K. Brodersen, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 2703.
- 4 G.E. Coates und A. Lauder, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1857.
- 5 G.B. Deacon und J.H.S. Green, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1182.
- 6 C.H. MacGillavry und J.M. Bijvoet, *Z. Kristallogr. A*, 94 (1936) 240.
- 7 D. Grdenic und F. Zado, *J. Chem. Soc.*, (1962) 521.
- 8 W. Rüdorff und K. Brodersen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 270 (1952) 145.
- 9 W. Rüdorff und K. Brodersen, *Z. Naturforsch.*, 9b (1954) 164.
- 10 W. Rüdorff und K. Brodersen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 287 (1956) 24.
- 11 G. Schwarzenbach und M. Schellenberg, *Helv. Chim. Acta*, 48 (1965) 28.