

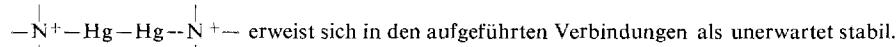
Stabile Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen, 3^{1,2)}

Jürgen Limmer, Norbert Hacke und Klaus Brodersen*

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

Eingegangen am 15. März 1973

Eine Reihe von Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen mit formal positiv geladenem Stickstoffatom (**1–13**) wird durch Umsetzung von Aminen mit Quecksilber(I)-nitrat im System Methanol/Wasser erhalten. In den Verbindungen **8–11** stellt dabei das Stickstoffatom einen Teil eines aromatischen Ringsystems dar. Schwingungsspektrometrische und röntgenographische Untersuchungen weisen auf Gruppenstrukturen bei den Verbindungen **1–11** bzw. auf Kettenstrukturen bei den Verbindungen **12** und **13** hin. — Das Bindungssystem



Eine Bindung zwischen der Hg_2 -Gruppierung und dem Aminstickstoff ist jedoch nur dann möglich, wenn die Elektronendichte am Stickstoff innerhalb noch festzulegender Grenzen liegt. Bei zu großer Elektronendichte erfolgt Disproportionierung des Hg der Oxidationsstufe +1 zu Hg^0 und Hg^{II} , bei zu niedriger Elektronendichte kann das Amin nicht mehr den Austausch der Wassermoleküle im $\text{H}_2\text{O} \text{---} \text{Hg} \text{---} \text{Hg} \text{---} \text{OH}_2$ bewirken.

Stable Mercury(I)-Nitrogen Compounds, 3^{1,2)}

A series of mercury(I)-nitrogen compounds with a formally +1 charged nitrogen atom (**1–13**) has been prepared by addition of amines to mercury(I) nitrate in methanol/water. In the compounds **8–11** the nitrogen atom is part of an aromatic ring system. On the basis of i. r. spectroscopy and X-ray studies the compounds **1–11** are formulated with a group structure; compounds **12** and **13** are assigned chain structures. — The bond system

$$\begin{array}{c} | \\ -\text{N}^+ \text{---} \text{Hg} \text{---} \text{Hg} \text{---} \text{N}^+ \text{---} \\ | \qquad | \end{array}$$
in the above compounds shows an unexpected stability. The bonding between the Hg_2 -group and the amine-nitrogen is dependent upon the electron density on the nitrogen. The limits are not yet certain. Too high an electron-density results in disproportionation of the Hg^I to Hg^0 (metal) and Hg^{II} . When the electron density is too low, the substitution of H_2O in $\text{H}_2\text{O} \text{---} \text{Hg} \text{---} \text{Hg} \text{---} \text{OH}_2$ by the amine does not occur.

Umsetzungen von Aminen mit Quecksilber(I)-Salzen führen in der Regel zur Disproportionierung des Quecksilbers der Oxidationsstufe +1. Seit einiger Zeit ist jedoch bekannt, daß beim Einhalten bestimmter Aciditätsgrenzen Wasserstoffatome in Ammoniak- und Hydrazinderivaten durch Quecksilber der Oxidationsstufe +1 ersetzt werden können. Die erste Substanz dieser Verbindungsklasse der Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen mit *drei*bindigem Stickstoffatom stellte das von

¹⁾ K. Brodersen und L. Kunkel, Chem. Ber. **91**, 2698 (1958).

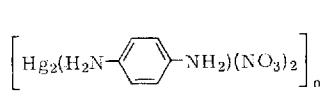
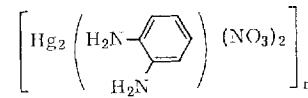
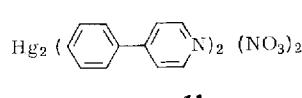
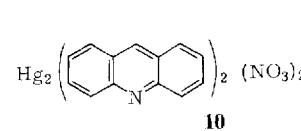
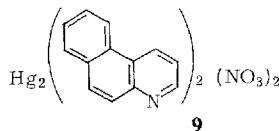
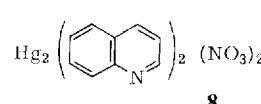
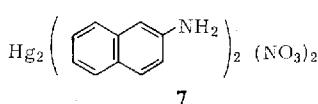
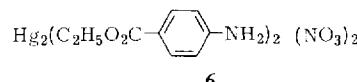
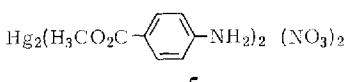
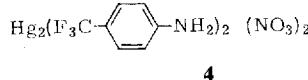
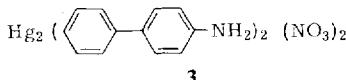
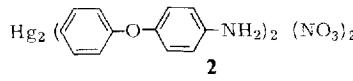
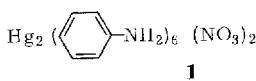
²⁾ 2. Mitteil.: D. Breitinger, K. Brodersen und J. Limmer, Chem. Ber. **103**, 2388 (1970).

Brodersen und *Kunkel*¹⁾ synthetisierte Quecksilber(I)-diacethydrazid dar. Inzwischen ist eine große Zahl weiterer Substanzen dieser Klasse mit Ketten- und Gruppenstrukturen hergestellt und untersucht worden^{2,3)}.

Eine Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindung mit vierbindigem Stickstoffatom beschrieben erstmals *Wirth* und *Davidson*⁴⁾ sowie *Barvinok* et al.⁵⁾ im Aniliniumaddukt der Zusammensetzung $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2)_2(\text{NO}_3)_2$. Neuere Untersuchungen dieser Reaktion⁶⁾ führten jetzt zur Verbindung $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2)_6(\text{NO}_3)_2$ sowie einer Reihe weiterer stabiler Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen mit vierbindigem Stickstoffatom.

1. Darstellung der Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen

Die Umsetzung der Anilinderivate (zu **1**–**6**), der kondensierten Amine (zu **7**) sowie der heterocyclischen Basen mit Quecksilber(I)-nitrat (zu **8**–**11**) im Molverhältnis 2:1 erfolgte im System Methanol/Wasser. Die Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen sind schlecht löslich und lassen sich in guter Ausbeute isolieren.



³⁾ J. Limmer, Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg 1972.

⁴⁾ T. H. Wirth und N. Davidson, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4314 (1964).

⁵⁾ M. S. Barvinok, I. S. Bukhareva und Yu. S. Varshavskii, Zh. Neorg. Khim. **10**, 2293 (1965) [C. A. **64**, 1490 d (1966)].

⁶⁾ N. Hacke, Diplomarbeit Univ. Erlangen-Nürnberg 1972.

Die Umsetzung der Phenylendiamine mit Quecksilber(I)-nitrat (zu **12**, **13**) erfolgte im selben Lösungsmittelsystem im Molverhältnis 1:1. Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen entstanden, unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, nicht bei der Umsetzung folgender Amine: *N*-Methylanilin, *N,N*-Dimethylanilin, Toluidin, Anisidin, Diphenylamin, Triphenylamin, Tris(methylsulfuryl)amin, Sulfanilylfluorid, Pyridin, 1-Naphthylamin sowie 1-Adamantylamin.

2. Spektrometrische Untersuchungen

Die neuen Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen wurden infrarotspektrometrisch im Bereich von 300–4000 cm⁻¹ in KBr untersucht. Auffällig sind die starken IR-aktiven Schwingungen ν_2 und ν_3 des planaren NO₃⁻-Anions in den erwarteten Bereichen um 820 und 1370 cm⁻¹ sowie die gekoppelten Schwingungen $\nu_1 + \nu_4$ und $\nu_1 + 2\nu_4$ bei 1760 und etwa 2400 cm⁻¹. Für Hg—N-Valenzschwingungen in Betracht kommende Absorptionen sind in der Tab. 1 zusammengestellt und mit den jeweiligen Raman-Frequenzen verglichen. Raman-Spektren wurden im Bereich von 50–1000 cm⁻¹ vermessen. Da die geringe Löslichkeit der Verbindungen Messungen der Polarisationsverhältnisse der Raman-Linien verhinderte, wurde in Anlehnung an frühere Arbeiten^{2,7)} die intensivste Linie im niederfrequenten Bereich der Hg—Hg-Valenzfrequenz zugeordnet. Diese Werte sind ebenfalls in die Tab. 1 aufgenommen.

Tab. 1. IR- und Raman-Banden der dargestellten Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen

Verbindung	$\nu\text{Hg—N}$ (cm ⁻¹)		$\nu\text{Hg—Hg}$ (cm ⁻¹)
	IR	Ra	
1	513	539	162
2	478, 440	—	187
3	531, 481	572, 478	169, 132
4	500	530, 462	174
5	522, 415	530, 490	185, 163
6	516, 419	529, 433	182, 132
7	514	530	182
8	522	532	151
9	512	563, 416	125
10	523	534	212, 192
11	487	—	—
12	—	595, 408	171
13	541, 444	588, 545, 490	180

3. Röntgenographische Untersuchungen

Von allen dargestellten Verbindungen wurden Guinier-Aufnahmen angefertigt. Die Vielzahl der Reflexe ließ jedoch im Normalfall keine Indizierung zu.

Die Verbindung Hg₂(H₃CO₂C₆H₄NH₂)₂ (NO₃)₂ konnte kristallin erhalten werden. Nach den Untersuchungen liegt die Substanz orthorhombisch vor mit den Achsen $a = 25.70$ Å, $b = 14.86$ Å, $c = 5.73$ Å.

⁷⁾ M. Goldstein, Spectrochim. Acta **22**, 1389 (1966).

Als zugehörige Raumgruppen kommen Pbam sowie Pba2 in Frage. Strukturelle Untersuchungen an der inzwischen von *Kepert et al.*⁸⁾ isolierten Verbindung 4-Cyanopyridinquecksilber(I)-chlorat(VII) ergaben einen Hg—Hg-Abstand von 2.498 Å, der mit den neuesten Messungen an Quecksilber(I)-halogeniden von *Dorm*⁹⁾ übereinstimmt.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

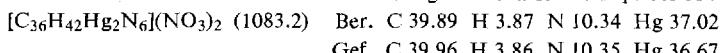
Experimenteller Teil

C,H- und N-Bestimmungen wurden nach den bekannten Verfahren der Mikroanalyse durchgeführt. Wegen des Hg-Gehaltes der Substanzen wurde zur üblichen Rohrfüllung eine Goldpulverfalle eingeschaltet. Zur Quecksilberbestimmung wurden ungefähr 200 mg Substanz in verd. Salpetersäure heiß gelöst. Anschließend wurde mit 5proz. NaCl-Lösung das Quecksilber(I) als Hg_2Cl_2 ausgefällt und gravimetrisch bestimmt.

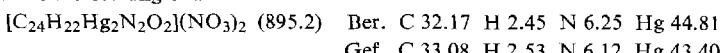
Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge im Bereich 4000—300 cm^{-1} am Perkin-Elmer-Gitterspektrometer Modell 621 aufgenommen. Dabei mußte öfters mit Sekundärstrahlabschwächung gearbeitet werden. — Raman-Spektren wurden mit dem Krypton-Ionen-Laser der Firma Cary, Modell 82, vermessen.

Pulveraufnahmen wurden in einer Guinier-de-Wolf-II-Kamera der Firma Nomius unter Verwendung von $CuK\alpha$ -Strahlung (35 kV, 20 mA) am Siemens-Kristalloflex 4 hergestellt.

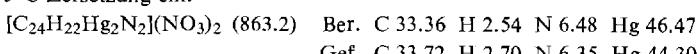
Hexakis(anilin)diquecksilber(I)-dinitrat (**1**): Dargestellt aus 5.61 g $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (0.01 mol) und 14.9 g Anilin (0.16 mol) im System Methanol/Wasser mit 95% Ausbeute. Beim Erhitzen scheidet sich ab 105°C metallisches Hg ab. Scharfer Schmp. bei 114°C.



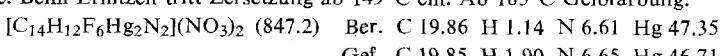
Bis(p-phenoxyanilin)diquecksilber(I)-dinitrat (**2**): Aus 5.61 g $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (0.01 mol) und 3.42 g p-Phenoxyanilin (0.02 mol) in Methanol/Wasser mit 95% Ausbeute. Beim Erhitzen tritt ab 220°C Zersetzung ein.



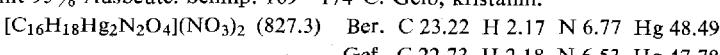
Bis(4-aminobiphenyl)diquecksilber(I)-dinitrat (**3**): Aus 5.61 g $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (0.01 mol) und 3.1 g 4-Aminobiphenyl (0.02 mol) in Methanol/Wasser mit 95% Ausbeute. Beim Erhitzen tritt ab 195°C Zersetzung ein.



Bis[4-(trifluormethyl)anilin]diquecksilber(I)-dinitrat (**4**): Aus 5.61 g $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (0.01 mol) und 3.2 g 4-(Trifluormethyl)anilin (0.02 mol) in Methanol/Wasser mit 80% Ausbeute. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ab 149°C ein. Ab 185°C Gelbfärbung.



Bis(p-aminobenzoësäure-methylester)diquecksilber(I)-dinitrat (**5**): Aus 5.61 g $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (0.01 mol) und 3.02 g p-Aminobenzoësäure-methylester (0.02 mol) in Methanol/Wasser mit 95% Ausbeute. Schmp. 169—174°C. Gelb, kristallin.



⁸⁾ D. L. Kepert, D. Taylor und A. H. White, Inorg. Chem. **11**, 1639 (1972).

⁹⁾ E. Dorm, Chem. Commun. **1971**, 466; Acta Chem. Scand. **21**, 2834 (1967).

Bis(p-aminobenzoësäure-äthylester)diquecksilber(I)-dinitrat (6): Aus 5.61 g $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.01 mol) und 3.3 g *p*-Aminobenzoësäure-äthylester (0.02 mol). Beim Vereinigen der Reaktionslösungen tritt plötzliche Gelbfärbung auf, dann Kristallwachstum. Ausb. 85%. Beim schnellen Erhitzen scharfer Schmp. bei 168–168.5°C. Beim langsamen Erhitzen tritt ab 180°C Zersetzung ein.

[$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Hg}_2\text{N}_2\text{O}_4$] (NO_3)₂ (855.4) Ber. C 25.27 H 2.57 N 6.54 Hg 46.66
Gef. C 24.94 H 2.51 N 6.11 Hg 46.14

Bis(2-naphthylamin)diquecksilber(I)-dinitrat (7): Aus 5.61 g $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.01 mol) und 2.86 g 2-Naphthylamin (0.02 mol) in Methanol/Wasser mit 90% Ausbeute. Beim Erhitzen tritt ab 177°C Zersetzung unter Braunfärbung ein.

[$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Hg}_2\text{N}_2$] (NO_3)₂ (812.4) Ber. C 29.44 H 2.34 N 6.89 Hg 49.38
Gef. C 29.68 H 2.22 N 6.72 Hg 48.42

Bis(chinolin)diquecksilber(I)-dinitrat (8): Aus 5.61 g $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.01 mol) und 2.58 g Chinolin (frisch dest.) (0.02 mol) in Methanol/Wasser mit 95% Ausbeute. Beim Erhitzen wird bei 196–197°C ein scharfer Schmp. beobachtet. Ab 200°C Zersetzung unter Disproportionierung des Hg^I.

[$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Hg}_2\text{N}_2$] (NO_3)₂ (783.4) Ber. C 27.60 H 1.77 N 7.15 Hg 51.21
Gef. C 27.68 H 1.82 N 7.30 Hg 50.78

Bis(benzo[f]chinolin)diquecksilber(I)-dinitrat (9): Aus 5.61 g $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.01 mol) und 3.58 g Benzo[f]chinolin (0.02 mol) in Methanol/Wasser mit 95% Ausbeute. Schmp. 189–192°C. Bei 191°C Gelbfärbung und langsame Zersetzung.

[$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Hg}_2\text{N}_2$] (NO_3)₂ (883.2) Ber. C 35.44 H 2.05 N 6.34 Hg 45.43
Gef. C 35.03 H 2.16 N 6.12 Hg 44.65

Bis(acridin)diquecksilber(I)-dinitrat (10): Aus 5.61 g $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.01 mol) und 3.58 g Acridin (frisch umkrist.) (0.02 mol) in Methanol/Wasser mit 85% Ausbeute. In der Reaktionslösung treten starke Fluoreszenzerscheinungen auf. Ab 197°C Braunfärbung. Zers.-P. 208°C.

[$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Hg}_2\text{N}_2$] (NO_3)₂ (883.2) Ber. C 35.44 H 2.05 N 6.34 Hg 45.43
Gef. C 35.06 H 1.95 N 6.17 Hg 44.83

Bis(4-phenylpyridin)diquecksilber(I)-dinitrat (11): Aus 5.61 g $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.01 mol) und 3.1 g frisch umkrist. 4-Phenylpyridin (0.02 mol) im System Methanol/Wasser. Schmp. 230°C (Gelbfärbung).

[$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Hg}_2\text{N}_2$] (NO_3)₂ (835.2) Ber. C 31.60 H 2.15 N 6.70 Hg 48.03
Gef. C 30.96 H 2.91 N 6.45 Hg 46.94

o-Phenyldiamindiquecksilber(I)-dinitrat (12): Aus 5.61 g $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.01 mol) und 1.08 g frisch umkrist. *o*-Phenyldiamin (0.01 mol) mit 80% Ausbeute. Das Addukt färbt sich beim Erhitzen langsam rötlich. Zers.-P. 151–152°C.

[$\text{C}_6\text{H}_8\text{Hg}_2\text{N}_2$] (NO_3)₂ (633.2) Ber. C 11.34 H 1.26 N 8.84 Hg 63.36
Gef. C 11.09 H 1.41 N 8.35 Hg 62.73

p-Phenyldiamindiquecksilber(I)-dinitrat (13): Aus 5.61 g $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.01 mol) und 1.08 g analysenreinem *p*-Phenyldiamin (0.01 mol) mit 80% Ausbeute im System Äther/Wasser/Methanol. Schmp. 150°C (Zers.).

[$\text{C}_6\text{H}_8\text{Hg}_2\text{N}_2$] (NO_3)₂ (633.2) Ber. C 11.34 H 1.26 N 8.84 Hg 63.36
Gef. C 10.70 H 1.30 N 7.94 Hg 62.04