

Stabile Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen, 7¹⁾

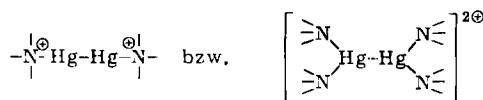
Verbindungen des Quecksilber(I)-nitrats bzw. -perchlorats mit substituierten Anilinen, Pyridin und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

Klaus Brodersen*, Rainer Eder und Heinz Menne

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

Eingegangen am 19. Dezember 1975

Eine Reihe stabiler Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen mit formal positiv geladenem Stickstoff-Atom (1 – 21) kann durch Umsetzung von Quecksilber(I)-nitrat bzw. -perchlorat mit aromatischen Aminen im Lösungsmittelsystem Wasser/Methanol bzw. 2-Äthoxyethanol dargestellt werden. Dabei erweist sich die Basizität der eingesetzten Amine als bedeutender Faktor für die Stabilität der Bindungen im System

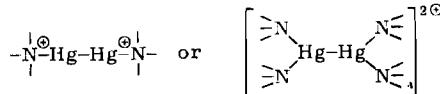


Aber auch sterische Effekte von Substituenten am aromatischen Ringgerüst der Amine können die Bindungsbildung beeinflussen. Alle erhaltenen Verbindungen liegen in Gruppenstruktur vor. – Durch lösungsmittelbedingte Basizitätserniedrigung an den Stickstoffbasen Pyridin und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan gelang die Darstellung ihrer bisher nicht zugänglichen Additionsverbindungen mit Quecksilber(I)-nitrat (22 und 23). Analytische und schwungungsspektroskopische Untersuchungen zeigen, daß die Stickstoffatome der Liganden vierbindig vorliegen.

Stable Mercury(I)-Nitrogen Compounds, 7¹⁾

Compounds of Mercury(I) Nitrate or Perchlorate with Substituted Anilines, Pyridine, and 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane

A series of stable mercury(I)-nitrogen compounds with formally positively charged nitrogen atoms (1 – 21) can be prepared by the reaction of mercury(I) nitrate or perchlorate with aromatic amines in water/methanol or 2-ethoxyethanol solution. The basicity of the amines is evidently the determining factor for the stability of the bonding systems



However, steric effects caused by substitution on the aromatic ring can also influence their formation. All obtained compounds have group structures. – By solvent-effect lowering of the basicity of the nitrogen bases pyridine and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, their hitherto unknown addition compounds with mercury(I) nitrate have been prepared (22 and 23). Analytical and vibrational spectroscopic results indicate that the nitrogen atoms of the ligands are four-bonded.

¹⁾ K. Brodersen, N. Hacke und G. Liehr, Z. Anorg. Allg. Chem. 414, 1 (1975).

Versuche zur Darstellung stabiler Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen führten lange Zeit nur zur Disproportionierung des „Quecksilber(I)-Ions“. Es ist jedoch jetzt eine große Zahl von Verbindungen dieser Klasse mit Gruppen- und Kettenstruktur dargestellt worden¹⁻⁹⁾.

In Fortführung unserer Arbeiten¹⁻⁶⁾ wurden Verbindungen zwischen Quecksilber(I) und substituierten Anilinen dargestellt⁷⁾. Es gelang dabei durch Wahl des aprotischen Lösungsmittels 2-Äthoxyäthanol auch solche Aniline umzusetzen, die aufgrund ihrer Basizität im protischen Lösungsmittelsystem Wasser/Methanol stets zur Disproportionierung des $(\text{Hg}-\text{Hg})^{2+}$ -Ions geführt hatten. Offensichtlich ist auch das Anion der eingesetzten Quecksilber(I)-Verbindung für die Stabilität des entstehenden Quecksilber(I)-Komplexes von Bedeutung.

Die Darstellung eines Adduktes des Quecksilber(I)-nitrats mit Pyridin bzw. mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan galt bisher wegen der hohen Basizität dieser Stickstoffliganden als nicht möglich⁹⁾. Durch Umsetzung in wasserfreien Glycoläthern konnten wir jetzt stabile Quecksilber(I)-Addukte dieser Verbindungen darstellen⁸⁾, in denen das Stickstoffatom eine positive Formalladung besitzt. Voraussetzung für das Gelingen war, die Basizität bisher vergeblich eingesetzter Amine durch Lösungsmittelleffekte zu senken, um die Disproportionierungsreaktion des Quecksilber(I)-Ions zu unterdrücken. In Anlehnung an Arbeiten von *Simon* und *Mörikofer*^{10, 11)} wurden deshalb potentiometrische pK -Messungen in Äthylenglycol-monoäthyläther, dem aus meßtechnischen Gründen 20% Wasser beigemengt wurden, durchgeführt⁸⁾.

Diese Messungen ergaben folgende Ergebnisse (die pK -Werte in Äthylenglycol-monoäthyläther sind mit pK^* bezeichnet):

	$\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}}$	pK^*
Pyridin	5.6	3.7
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	8.7	8.0
γ -Picolin	6.0	4.2
Triäthylamin	10.8	9.1

Die pK^* -Werte lassen sich nicht ohne weiteres auf völlig wasserfreies Reaktionsmedium übertragen, zeigen aber die Tendenz der Basizitätsänderungen. In absolutem Lösungsmittel sind mit großer Wahrscheinlichkeit noch niedrigere Werte zu erwarten.

²⁾ *K. Brodersen und N. Hacke*, Chem. Ber. **107**, 3260 (1974).

³⁾ *K. Brodersen, N. Hacke und G. Liehr*, Z. Anorg. Allg. Chem. **409**, 1 (1974).

⁴⁾ *J. Limmer, N. Hacke und K. Brodersen*, Chem. Ber. **106**, 2185 (1973).

⁵⁾ *D. Breitinger, K. Brodersen und J. Limmer*, Chem. Ber. **103**, 2388 (1970).

⁶⁾ *K. Brodersen und L. Kunkel*, Chem. Ber. **91**, 2698 (1958).

⁷⁾ *R. Eder*, Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1975.

⁸⁾ *H. Menne*, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1975.

⁹⁾ *D. L. Kepert, D. Taylor und A. H. White*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 893.

¹⁰⁾ *W. Simon*, Angew. Chem. **76**, 772 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 661 (1964).

¹¹⁾ *W. Simon, A. Mörikofer und E. Heilbronner*, Helv. Chim. Acta **40**, 1918 (1957).

1. Darstellung der Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen 1—23

Die Umsetzungen der mono-, di- und trisubstituierten Anilinderivate mit Quecksilber(I)-nitrat (zu 1—16) bzw. -perchlorat (zu 17—19) im Molverhältnis 2:1 wurden im Lösungsmittelsystem Wasser/Methanol durchgeführt. Die Darstellung der Verbindungen 20 und 21 aus Quecksilber(I)-nitrat und dem stärker basischen *m*- und *o*-Toluidin gelang nur im aprotischen Lösungsmittel 2-Äthoxyäthanol, durch dessen Einfluß die Basizität des aromatischen Amins verringert wird¹²⁾.

$\text{Hg}_2 \left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2 \right]_2 \text{X}_2$	1—20	$\text{Hg}_2 \left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2 \right]_4 (\text{NO}_3)_2$	21
R	X	R	X
1 2-Cl	NO_3	11 2,3-Cl ₂	NO_3
2 3-Cl	NO_3	12 2-C ₆ H ₅	NO_3
3 4-Cl	NO_3	13 3-F-4-CH ₃	NO_3
4 2-Br	NO_3	14 2-CO ₂ C ₂ H ₅	NO_3
5 3-Br	NO_3	15 2-CN	NO_3
6 2-J	NO_3	16 2,4,5-Cl ₃	NO_3
7 3-J	NO_3	17 2-CO ₂ C ₂ H ₅	ClO_4
8 4-J	NO_3	18 2-CN	ClO_4
9 2,4-Cl ₂	NO_3	19 2-C ₆ H ₅	ClO_4
10 3,4-Cl ₂	NO_3	20 3-CH ₃	NO_3
22		23	
$\left[\text{Hg}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right] (\text{NO}_3)_2$		$\left[\text{Hg}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} - \end{array} \right] (\text{NO}_3)_2$	

Eine Umsetzung mit dem stärker basischen *p*-Toluidin zeigte keinen Erfolg, was auf die Bedeutung des pK-Wertes des Amins für die Verbindungsbildung hinweist. Daß auch sterische Faktoren darauf nicht ohne Einfluß sind, beweist die Tatsache, daß es nicht gelang, eine definierte Verbindung mit dem in 2- und 6-Stellung substituierten 2,6-Dichloranilin zu erhalten.

Alle Verbindungen sind licht- und luftbeständig und thermisch sehr stabil.

Die Darstellung der Verbindungen 22 und 23 ist nur bei völligem Wasserausschluß möglich. Dabei muß Quecksilber(I)-nitrat in großem Überschuß vorliegen. Ansonsten scheidet sich aus diesen Lösungen metallisches Quecksilber ab, weil sich die Bildungskonstanten der Komplexe der Liganden mit Quecksilber(I)- bzw. Quecksilber(II)-Ionen offensichtlich nur wenig unterscheiden und nun die Bildung des Quecksilber(II)-Stickstoffkomplexes begünstigt ist.

Analoge Umsetzungen mit γ -Picolin führten zu Quecksilberabscheidung. Mit Triäthylamin als Ligand lassen sich in absolutem Diäthylenglycol-diäthyläther farblose bis gelbe Produkte darstellen, deren wechselnder Zusammensetzung aber keine definierte Stöchiometrie zugeordnet werden konnte. Quecksilber(I)-perchlorat reagierte mit allen Liganden unter Disproportionierung.

¹²⁾ L. Michaelis und M. Mizutani, Z. Phys. Chem. 116, 135 (1925).

2. Spektrometrische Untersuchungen

Die neuen Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen wurden infrarotspektrometrisch im Bereich von 50–4000 cm⁻¹ in KBr-Preßlingen untersucht. Bei den Verbindungen 1–16 und 20–23 werden in den Spektren der Addukte die IR-inaktiven Schwingungen ν_2 und ν_3 des planaren Nitrat-Ions bei 820 und 1370 cm⁻¹, sowie die Kombinationsschwingungen $\nu_1 + \nu_4$ bei 1760 cm⁻¹ und $\nu_1 + \nu_3$ bei 2400 cm⁻¹ beobachtet. Bei den Verbindungen 17–19 treten die IR-aktiven Schwingungen ν_3 und ν_4 des tetraedrischen Perchlorat-Ions bei 630 und 1050–1070 cm⁻¹ auf. In diesen Festkörperspektren werden auch die in Lösung IR-aktiven Schwingungen ν_1 bei 455 cm⁻¹ sichtbar. Die Bandenlagen der Liganden sind in den Spektren der Addukte gegenüber denen in den Spektren der reinen Liganden kaum verändert.

Raman-Spektren wurden im Bereich 50–500 cm⁻¹ aufgenommen. In Anlehnung an frühere Arbeiten^{3,4,13)} werden folgende Zuordnungsvorschläge für die Hg–Hg-Schwingungsfrequenz unterbreitet (Tab. 1).

Tab. 1. Zuordnungsvorschläge für die $\nu_{\text{Hg}-\text{Hg}}$ -Raman-Linien im Bereich 120–200 cm⁻¹ (in cm⁻¹)

Verb.	$\nu_{\text{Hg}-\text{Hg}}$	Verb.	$\nu_{\text{Hg}-\text{Hg}}$	Verb.	$\nu_{\text{Hg}-\text{Hg}}$
1	186, 163	12	187, 163	18	182, 150
2	162	13	190	19	187, 159
6	174	14	185, 159	20	164
7	174	15	177, 150	21	183, 148
8	176	16	183	22	178
9	179	17	184, 155	23	170

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

Experimenteller Teil

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

IR-Spektren: KBr-Preßlinge, Perkin-Elmer-Gitterspektrometer, Modell 621; Raman-Spektren: Krypton-Ionen-Laser der Firma Cary, Modell 82. – Pulveraufnahmen wurden in einer Guinierde-Wolf-II-Kamera der Firma Nonius unter Verwendung von Cu-K_α-Strahlung (35 kV, 20 mA) am Siemens-Kristalloflex 4 hergestellt.

Quecksilber(I)-nitrat bzw. -perchlorat wurden mit den substituierten Anilinen im Molverhältnis 1:2 umgesetzt (Tab. 2). Zwei verschiedene Methoden wurden dazu angewendet:

A: 10 mmol des Liganden werden im jeweiligen Lösungsmittel gelöst. Dazu tropft man unter Röhren 5 mmol des Hg^I-Salzes im gleichen Lösungsmittel. Meist schon nach kurzer Zeit erhält man einen kristallinen Niederschlag, der abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird.

B: Zu 5 mmol des Hg^I-Salzes in Lösung gibt man langsam 10 mmol des gelösten Liganden unter Röhren hinzu. Die Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen fallen als kristalliner Niederschlag aus, der wie oben weiterbehandelt wird.

Besondere Anforderungen mußten an die Reinheit der eingesetzten Substanzen gestellt werden, da ein Umkristallisieren der Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen nicht möglich war.

¹³⁾ M. Goldstein, Spectrochim. Acta 22, 1389 (1966).

Tab. 2. Darstellung der Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen 1–21

Nr.	Verbindung	Ligand	Lösungsmittel für Ligand	Lösungsmittel für Hg ¹ -Salz	Schmp. bzw. Zers.-P. (°C)	% Ausb.
<i>Methode A</i>						
3	Bis(4-chloranilin)diquecksilber(I)-dinitrat (weiß)	4-Chloranilin	20 ml Methanol	20 ml Wasser	184 (Zers.) mikrokrist.	75
5	Bis(3-bromanilin)diquecksilber(I)-dinitrat (weiß)	3-Bromanilin	25 ml Methanol	25 ml Wasser	216 (Zers.) mikrokrist.	95
7	Bis(3-iodanilin)diquecksilber(I)-dinitrat (weiß)	3-Iordanilin	25 ml Methanol	30 ml Wasser	157 mikrokrist.	77
8	Bis(4-iodanilin)diquecksilber(I)-dinitrat (weiß)	4-Iordanilin	25 ml Methanol	25 ml Methanol	167 mikrokrist.	81
14	Bis(antranilsäure-äthyl)ester)diquecksilber(I)-dinitrat (weiß)	Antranilsäure-äthylester	25 ml Methanol	25 ml Methanol	116–117 mikrokrist.	95
15	Bis(2-aminobenzonitril)diquecksilber(I)-dinitrat (weiß)	2-Aminobenzo-nitril	25 ml Methanol	25 ml Methanol	175 mikrokrist.	90
16	Bis(2,4,5-trichloranilin)diquecksilber(I)-dinitrat (farblos)	2,4,5-Trichlor-anilin	25 ml Methanol	25 ml Methanol	188 mikrokrist.	92
17	Bisantranilsäure-äthyl)ester)diquecksilber(I)-diperchlorat (weiß)	Antranilsäure-äthylester	20 ml Methanol	20 ml Methanol	187 mikrokrist.	70
18	Bis(2-aminobenzonitril)diquecksilber(I)-diperchlorat (weiß)	2-Aminobenzo-nitril	20 ml Methanol	20 ml Methanol	224–226 (Zers.) mikrokrist.	80
21	Tetrakis(<i>o</i> -toluidin)diquecksilber(I)-dinitrat	<i>o</i> -Toluidin	20 ml 2-Äthoxy-äthanol + 10 ml Orthoameisen-säure-triäthylester	10 ml 2-Äthoxy-äthanol + 5 ml Orthoameisen-säure-triäthylester	87 mikrokrist.	65

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	Ligand	Lösungsmittel für Ligand	Lösungsmittel für Hg ^I -Salz	Schmp. bzw. Zers.-P. (°C)	% Ausb.
<i>Methode B</i>						
1	Bis(2-chloranilin)diquecksilber(I)-dinitrat (gelb)	2-Chloranilin	25 ml Wasser/Methanol (2 : 1)	25 ml Methanol	154 mikrokryst.	83
2	Bis(3-chloranilin)diquecksilber(I)-dinitrat (weiß)	3-Chloranilin	25 ml Wasser/Methanol (2 : 1)	25 ml Methanol	242 (Zers.) amorph	87
4	Bis(2-bromanilin)diquecksilber(I)-dinitrat (orange/gelb)	2-Bromanilin	25 ml Wasser/Methanol (2 : 1)	25 ml Wasser/Methanol (2 : 1)	167 (Zers.) mikrokryst.	90
6	Bis(2-jodanilin)diquecksilber(I)-dinitrat (hellgelb)	2-Jodanilin	20 ml Wasser + 5 ml Methanol	20 ml Methanol + 5 ml Wasser	155 mikrokryst.	80
9	Bis(2,4-dichloranilin)diquecksilber(I)-dinitrat (braun)	2,4-Dichloranilin	40 ml Methanol + 10 ml Wasser	40 ml Methanol + 10 ml Wasser	218 (Zers.) amorph	65
10	Bis(3,4-dichloranilin)diquecksilber(I)-dinitrat (hellgelb)	3,4-Dichloranilin	20 ml Methanol + 30 ml Wasser	40 ml Methanol + 10 ml Wasser	187 – 188 amorph	82
11	Bis(2,3-dichloranilin)diquecksilber(I)-dinitrat (hellbraun)	2,3-Dichloranilin	35 ml Wasser + 15 ml Methanol	40 ml Methanol + 10 ml Wasser	138 mikrokryst.	75
12	Bis(2-biphenylamin)diquecksilber(I)-dinitrat (weiß)	2-Biphenylamin	20 ml Wasser + 10 ml Methanol	20 ml Methanol + 5 ml Wasser	177 mikrokryst.	87
13	Bis(3-fluor-4-methylanilin)diquecksilber(I)-dinitrat (weiß)	3-Fluor-4-methylanilin	20 ml Wasser + 10 ml Methanol	15 ml Methanol + 10 ml Wasser	146 mikrokryst.	78
19	Bis(2-biphenylamin)diquecksilber(I)-diperchlorat (weiß)	2-Biphenylamin	20 ml Wasser + 10 ml Methanol	10 ml Methanol	154 mikrokryst.	65
20	Bis(<i>m</i> -toluidin)diquecksilber(I)-dinitrat (weiß)	<i>m</i> -Toluidin	20 ml 2-Äthoxyäthanol + 10 ml Orthoameisensäure-träthylester	10 ml 2-Äthoxyäthanol + 5 ml Orthoameisensäure-träthylester	153 (Zers.) mikrokryst.	60

Tab. 3. Analysenergebnisse der Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen 1–21

Nr.	Summenformel	Mol.-Masse	Analyse				
			C	H	N	Hg	
1	$[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Hg}_2\text{N}_2](\text{NO}_3)_2$	(780.3)	Ber.	18.47	1.55	7.18	51.4
			Gef.	18.77	1.47	6.56	50.8
2	$[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Hg}_2\text{N}_2](\text{NO}_3)_2$	(780.3)	Gef.	18.35	1.50	7.19	50.8
3	$[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Hg}_2\text{N}_2](\text{NO}_3)_2$	(780.3)	Gef.	18.48	1.18	6.03	51.3
4	$[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{Hg}_2\text{N}_2](\text{NO}_3)_2$	(869.2)	Ber.	16.58	1.39	6.45	46.2
			Gef.	16.64	1.35	6.01	46.0
5	$[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{Hg}_2\text{N}_2](\text{NO}_3)_2$	(869.2)	Gef.	16.85	1.39	6.45	45.9
6	$[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{J}_2\text{Hg}_2\text{N}_2](\text{NO}_3)_2$	(963.2)	Ber.	14.96	1.25	5.82	41.6
			Gef.	14.61	1.30	5.50	39.1
7	$[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{J}_2\text{Hg}_2\text{N}_2](\text{NO}_3)_2$	(963.2)	Gef.	14.39	1.11	5.26	41.4
8	$[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{J}_2\text{Hg}_2\text{N}_2](\text{NO}_3)_2$	(963.2)	Gef.	15.17	1.18	5.44	41.6
9	$[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{Hg}_2\text{N}_2](\text{NO}_3)_2$	(849.2)	Ber.	16.97	1.18	6.60	47.2
			Gef.	16.40	1.04	6.43	46.8
10	$[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{Hg}_2\text{N}_2](\text{NO}_3)_2$	(849.2)	Gef.	16.71	1.12	6.49	46.9
11	$[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{Hg}_2\text{N}_2](\text{NO}_3)_2$	(849.2)	Gef.	15.91	1.32	6.23	46.7
12	$[\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Hg}_2\text{N}_2](\text{NO}_3)_2$	(863.6)	Ber.	33.38	2.57	6.49	46.5
			Gef.	33.89	2.48	6.03	46.5
13	$[\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{Hg}_2\text{N}_2](\text{NO}_3)_2$	(775.5)	Ber.	21.68	2.08	7.22	51.7
			Gef.	21.08	1.82	6.11	51.6
14	$[\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Hg}_2\text{N}_2\text{O}_4](\text{NO}_3)_2$	(855.6)	Ber.	25.27	2.59	6.55	46.9
			Gef.	25.37	2.55	6.44	46.3
15	$[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Hg}_2\text{N}_4](\text{NO}_3)_2$	(761.5)	Ber.	22.08	1.59	11.04	52.7
			Gef.	22.28	1.55	11.07	52.2
16	$[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6\text{Hg}_2\text{N}_2](\text{NO}_3)_2$	(918.1)	Ber.	15.70	0.88	6.10	43.7
			Gef.	16.07	0.82	5.76	43.8
17	$[\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Hg}_2\text{N}_2\text{O}_4](\text{ClO}_4)_2$	(930.5)	Ber.	23.23	2.58	3.01	43.1
			Gef.	22.84	2.27	2.88	42.6
18	$[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Hg}_2\text{N}_4](\text{ClO}_4)_2$	(836.4)	Ber.	20.10	1.44	6.70	47.9
			Gef.	20.56	1.35	7.05	47.8
19	$[\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Hg}_2\text{N}_2](\text{ClO}_4)_2$	(938.5)	Ber.	30.71	2.36	2.98	42.7
			Gef.	30.58	2.30	2.37	42.4
20	$[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Hg}_2\text{N}_2](\text{NO}_3)_2$	(739.5)	Ber.	22.74	2.45	7.58	54.3
			Gef.	23.50	2.32	6.77	52.6
21	$[\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Hg}_2\text{N}_4](\text{NO}_3)_2$	(953.8)	Ber.	35.26	3.80	8.81	42.0
			Gef.	34.14	3.45	8.29	40.9

Darstellung wasserfreier Quecksilber(I)-nitrat-Lösungen in Äthylenglycol-monoäthyläther: $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird eine Woche bei Normaldruck über P_4O_{10} vorgetrocknet. Unter Feuchtigkeitsausschluß wird eine gesättigte Lösung von Quecksilber(I)-nitrat in Äthylenglycol-monoäthyläther hergestellt. Um eventuell vorhandenes Kristallwasser zu entfernen, werden dieser Lösung ca. 5 % Orthoameisensäure-triäthylester zugegeben, der mit Wasser irreversibel zu Amiensäureäthylester und Äthanol reagiert. Überschüssiger Ester bzw. Äthanol werden bei Raumtemp. abgezogen.

Pyridin-diquecksilber(I)-dinitrat (22): Zu einer wasserfreien, gesättigten Lösung von Quecksilber(I)-nitrat in Äthylenglycol-monoäthyläther gibt man langsam und unter ständigem Schütteln eine ca. 3 proz. Lösung von Pyridin im gleichen Lösungsmittel. Der sofort entstehende farblose Niederschlag muß schnell und vor Licht geschützt abgesaugt werden. Waschen mit reinem Lö-

sungsmittel, 0.001 N HNO₃ und peroxidfreiem Diäthyläther. Nach dem Trocknen i. Hochvak. ist die Substanz nicht mehr lichtempfindlich. Zersetzung bei 105°C, mikrokristallin. Ausb. 99 %, bezogen auf Pyridin.

$[(C_3H_5N)Hg_2](NO_3)_2$ (604.3) Ber. C 9.9 H 0.8 N 6.9 Hg 66.3
Gef. C 9.9 H 0.7 N 5.9 Hg 66.1

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-diquecksilber(I)-dinitrat (23): Zu einer wasserfreien, gesättigten Lösung von Quecksilber(I)-nitrat in Diäthylenglycol-diäthyläther gibt man langsam und unter ständigem Schütteln eine ca. 3 proz. Lösung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan im gleichen Lösungsmittel. Der entstehende farblose Niederschlag muß schnell und bei schwachem Licht von der Lösung befreit werden. Waschen mit reinem Lösungsmittel und 0.001 N HNO₃. Trocknen i. Hochvak. bei Raumtemp. Zersetzung bei 92°C, mikrokristallin. Ausb. 99 %, bezogen auf 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan.

$[(C_6H_{12}N_2)Hg_2](NO_3)_2$ (637.4) Ber. C 11.3 H 1.9 N 8.8 Hg 62.9
Gef. C 10.3 H 1.3 N 7.9 Hg 62.1

[545/75]