

DIE SCHWINGUNGSSPEKTREN EINIGER QUECKSILBERDIALKYLE UND -ARYLE

DIETER SEYBOLD UND KURT DEHNICKE

Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart (Deutschland)

(Eingegangen den 29. Juni 1967)

I. EINLEITUNG

Im Zusammenhang mit den Schwingungsspektren und den Strukturen gemischter Alkyl- und Arylquecksilber-azide¹ interessieren uns die Schwingungsspektren (IR und Raman) der korrespondierenden Quecksilberdialkyle und -aryle $\text{Hg}(\text{R})_2$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , *iso*- C_3H_7 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_6H_5 und C_6F_5 , da man mit ihrer Kenntnis Aufschluß über charakteristische Schwingungen der entsprechenden Organoquecksilber-azide R-Hg-N_3 erhalten kann. Dabei interessieren vor allem die Schwingungen, die sich auf die unmittelbare Umgebung des Quecksilbers beziehen, also solche der Gruppe $\text{C}_n\text{-Hg-C}_n$ (mit $n = 1-4$), während die inneren Schwingungen der Reste R als unspezifisch gelten können und keine nennenswerten Informationen über die Strukturen erwarten lassen. Im folgenden werden daher die Schwingungen der Reste R nicht im einzelnen behandelt, sondern nur die des Grundgerüsts $\text{C}_n\text{-Hg-C}_n$. Von den zur Diskussion stehenden Quecksilberdialkylen ist das Schwingungsspektrum des $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ vollständig bekannt und zugeordnet^{2,3}, während von $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ das Ramanspektrum⁴ sowie das IR-Spektrum im Bereich von 4000 bis 650 cm^{-1} bekannt war⁴, so daß dieses in der vorliegenden Arbeit nur von 33 bis 650 cm^{-1} registriert wurde. Von den Organoquecksilber-Verbindungen mit $\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$, C_3H_7 , C_4H_9 wurden die IR-Spektren ($33-4000\text{ cm}^{-1}$) und die Ramanspektren, einschließlich der Polarisationsmessungen ausgeführt, während von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ wegen der starken Fluoreszenz dieser Verbindungen nur die IR-Spektren zu erhalten waren.

II. ALLGEMEINES

Bemerkenswertes Kennzeichen der Spektren der Quecksilberdialkyle in dem für die Diskussion derselben fruchtbaren Bereich unterhalb 600 cm^{-1} ist das Vorhandensein von Alternativverbot bei den Verbindungen mit $\text{R} = \text{CH}_3$ ², C_2H_5 und *iso*- C_3H_7 , während dieses bei $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ und C_4H_9 nicht mehr zu beobachten ist. Dies läßt auf eine Symmetrierniedrigung bei den höheren Quecksilberdialkylen schließen. Gutowsky² hatte für $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ die Symmetriegruppe D_{3h} mit gestreckter C-Hg-C-Gruppierung und freier Rotation der CH_3 -Gruppen ermittelt. Da auch alle anderen bisher untersuchten Hg-C-Verbindungen die gestreckte Anordnung aufweisen, die auch aus theoretischen Gründen zu erwarten ist, kann sie auch bei den höheren Dialkylen angenommen werden. Nach den Schwingungsspektren gilt

dies streng bei den Dialkylen mit $R=C_2H_5$ und $iso-C_3H_7$, wahrscheinlich auch bei $R=C_3H_7$ und C_4H_9 , obwohl bei den beiden letzteren kein signifikantes Alternativverbot zu beobachten ist. Die Analogie in der Frequenzlage der charakteristischen Schwingungen berechtigt allerdings zu dieser Annahme. Die oben erwähnte Symmetrierniedrigung muß daher eine Funktion der Alkylketten sein. Dafür gibt es verschiedene Möglichkeiten:

1. Die beiden Alkylreste schwingen ungekoppelt zueinander (Symmetrie C_1).
2. Die C-Atome der Alkylketten befinden sich in *cis*-Stellung, was zur Punktgruppe C_s führt:

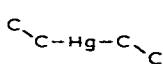
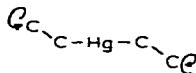


3. Es liegen verschiedene Rotationsisomere vor, was auf eine gegenüber CH_3 , C_2H_5 und $iso-C_3H_7$ behinderte freie Rotation der Alkylketten schließen ließe.

Dagegen kann man für diese höheren Alkyle Punktgruppen höherer Symmetrie, wie C_{2h} oder Pseudo- $D_{\infty h}$ wegen des fehlenden Alternativverbots ausschließen. Nach der Diskussion der Schwingungsspektren von $Hg(C_2H_5)_2$ und $Hg(iso-C_3H_7)_2$ (s.u.) kommt als wahrscheinlichste die unter 3. aufgeführte Möglichkeit in Betracht.

III. SCHWINGUNGSSPEKTRUM DES $Hg(C_2H_5)_2$

Strukturen mit Symmetriezentrum, die dem beobachteten Alternativverbot gerecht werden, sind die in den Modellen (I) und (II) skizzierten Gerüste:

(I) C_{2h} (II) Pseudo- $D_{\infty h}$

Bei Annahme ungehinderter Rotation der Aethylgruppen erhöht sich die Symmetrie von C_{2h} auf Pseudo- $D_{\infty h}$. Die für diese Gerüste zu erwartenden Grundschiwingungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Man erkennt, daß nur mit Hilfe des IR-Spektrums signifikant zwischen C_{2h} und $D'_{\infty h}$ zu unterscheiden ist, während das Ramanspektrum nur um eine depolarisierte Linie differieren sollte. Im IR-Spektrum müssen bei C_{2h} ohne Berücksichtigung der C-C-Valenzschwingung, die frequenzhöher zu erwarten ist, 5 Absorptionen auftreten, bei $D'_{\infty h}$ sind es drei. Beobachtet werden unterhalb 600 cm^{-1} zwei starke Banden bei 520 und 262 cm^{-1} , was eindeutig für $D'_{\infty h}$ spricht. Die frequenzhöhere entspricht der asymmetrischen HgC_2 -Valenzschwingung (Klasse Σ_u^+), die im Ramanspektrum kein Pendant besitzt. Die entsprechende symmetrische HgC_2 -Valenzschwingung (Klasse Σ_g^+), die im IR inaktiv ist, wird bei 486 cm^{-1} als starke, polarisierte Linie beobachtet. Die im IR bei 262 cm^{-1} auftretende Bande ist unzweifelhaft eine HgC_2 -Deformationsschwingung, die offenbar mit der zweiten Deformationsschwingung (beide Klasse Π_u) zufällig zusammenfällt. Dies ist umso wahrscheinlicher, als bei 255 cm^{-1} im Ramaneffekt ebenfalls eine HgC_2 -Deformationsschwingung auftritt. Gegenüber $Hg(CH_3)_2^2$ sind die beiden Valenzschwingungen etwas langwellig verschoben (ν_{as} 520 gegenüber 550 cm^{-1} ; ν_s 480 gegenüber 515 cm^{-1}), worin möglicherweise eine Analogie zur Abnahme der thermischen Beständigkeit beim Uebergang $Hg(CH_3)_2 \rightarrow Hg(C_2H_5)_2$ zum Ausdruck kommt. Das von Kaesz und Stone⁴

TABELLE 1

GRUNDSCHWINGUNGEN DES GERÜSTES C_2-Hg-C_2 (SYMMETRIE C_{2h})

Klasse	Auswahl	Anzahl	Schwingungstyp	
A_g	ia p	3	$\nu_3(HgC_2)$	$\bar{C}-Hg-\bar{C}$
			$\delta(HgC_2)$	
			$\nu(C-C)$ Gleichtakt	
A_u	a v	2	$\delta(HgC_2)$	
			$\delta(HgC_2)$	
B_g	ia dp	0		
B_u	a v	4	$\nu_{as}(HgC_2)$	$\bar{C}-Hg-\bar{C}$
			$\delta(HgC_2)$	
			$\delta(HgC_2)$	
			$\nu(C-C)$ Gegentakt	

TABELLE 2

GRUNDSCHWINGUNGEN DES GERÜSTES C_2-Hg-C_2 (SYMMETRIE $D_{\infty h}$)

Klasse	Auswahl	Anzahl	Schwingungstyp	
Σ_g^+	ia p	2	$\nu_3(HgC_2)$	$\bar{C}-Hg-\bar{C}$
			$\nu(C-C)$ Gleichtakt	$\bar{C}-\bar{C}-Hg-\bar{C}-\bar{C}$
Σ_u^+	a v	2	$\nu_{as}(HgC_2)$	$\bar{C}-Hg-\bar{C}$
			$\nu(C-C)$ Gegentakt	$\bar{C}-\bar{C}-Hg-\bar{C}-\bar{C}$
Π_g	ia dp	1	$\delta(HgC_2)$	$\bar{C}-\bar{C}-Hg-\bar{C}-\bar{C}$
Π_u	a v	2	$\delta(HgC_2)$	$\bar{C}-\bar{C}-Hg-\bar{C}-\bar{C}$
			$\delta(HgC_2)$	$\bar{C}-\bar{C}-Hg-\bar{C}-\bar{C}$

aufgenommene Ramanspektrum des $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ weist im Bereich unterhalb 600 cm^{-1} insgesamt 6 Banden auf, von denen drei sehr schwach sind ($140, 329$ und 562 cm^{-1}). Diese können von uns nicht bestätigt werden. Wir konnten trotz hoher Intensität nur Banden bei $209, 255$ und 480 cm^{-1} beobachten, die mit geringfügigen Abweichungen mit denen der Literatur⁴ übereinstimmen. Nach der Theorie dürfen in jedem Falle unterhalb 600 cm^{-1} nur zwei Grundschwingungen auftreten; die sehr schwache Ramanlinie bei 209 cm^{-1} kann daher vorläufig nicht zugeordnet werden.

IV. SCHWINGUNGSSPEKTRUM DES $\text{Hg}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2$

Auch im Spektrum des $\text{Hg}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2$ wird im Bereich unterhalb 600 cm^{-1} Alternativverbot beobachtet, so daß man auch bei dieser Verbindung eine freie Rotation der Isopropylgruppen annehmen muß. Die Symmetrie entspricht dann wieder einer Pseudo- $D_{\infty h}$ -Punktgruppe, wofür die geringe Zahl der beobachteten Frequenzen charakteristisch ist (siehe Tabelle 3). Die asymmetrische Valenzschwin-

TABELLE 3

SCHWINGUNGSSPEKTREN VON $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ UND $\text{Hg}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2$ (SYMMETRIE PSEUDO- $D_{\infty h}$)

Klasse	Schwingungstyp	$\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$			$\text{Hg}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$					
		IR		Raman	IR		Raman			
		$(\text{cm}^{-1})\text{Int.}^a$		$(\text{cm}^{-1})\text{Int.}$	$(\text{cm}^{-1})\text{Int.}$	$(\text{cm}^{-1})\text{Int.}$	Depol.-Grad			
			209	ss	?		205	s	0.6	
Π_g	$\delta(\text{HgC}_2)$		255	s	0.4		240	s-m	0.4	
Π_u	$\delta(\text{HgC}_2)$	262	st			265	sst			
	$\delta(\text{CCC})$					406	m-st	408	s	?
Σ_g^+	$\nu_s(\text{HgC}_2)$		480	sst	0.5		478	sst	0.5	
Σ_u^+	$\nu_{as}(\text{HgC}_2)$	520	sst			524	sst			

^a ss=sehr schwach, s=schwach, m=mittel, st=stark, sst=sehr stark.

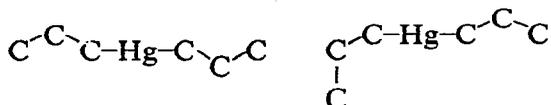
gung liegt bei 524 cm^{-1} (Klasse Σ_u^+), die symmetrische, nur im Ramaneffekt zu beobachtende Schwingung bei 478 cm^{-1} (Klasse Σ_g^+), die polarisiert sein muß, was der Beobachtung entspricht. Die Frequenzlagen dieser Schwingungen entsprechen damit den Verhältnissen beim $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Auch die Hg-C-Deformationsschwingungen werden etwa wie bei der Aethylverbindung angetroffen: 265 cm^{-1} im IR-Spektrum (Klasse Π_u) bzw. 240 cm^{-1} (Klasse Π_g) im Ramanspektrum. Eine Bande, die bei 406 im IR-Spektrum bzw. bei 408 cm^{-1} im Ramanspektrum auftritt und weder im Spektrum des $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ ² noch in dem des $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ⁴ beobachtet wird, muß der CCC-Deformationsschwingung angehören. Da es sich um eine innere Schwingung der iso- C_3H_7 -Gruppe handelt, kann man nicht erwarten, daß das Alternativverbot signifikant zu beobachten ist.

V. SCHWINGUNGSSPEKTREN VON $\text{Hg}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$ UND $\text{Hg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$

Auffälligstes Kennzeichen beim Uebergang von den Schwingungsspektren der Quecksilberdialkyle mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ und iso- C_3H_7 zu denen mit $\text{R} = \text{n-C}_3\text{H}_7$ und $\text{n-C}_4\text{H}_9$ ist das Fehlen von Alternativverhalten. Alle Schwingungen im IR treten mit

nur unwesentlichen Frequenzänderungen auch im Ramaneffekt auf. Da aus bereits oben erwähnten Gründen auch bei den höheren Quecksilberdialkyle mit einer gestreckten C-Hg-C-Bindung zu rechnen ist, muß man die beobachtete Symmetrierniedrigung auf eine bereits bei $\text{Hg}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$ einsetzende Rotationsbehinderung zurückführen, die das gleichzeitige Vorliegen verschiedener Rotationsisomere bedingt, etwa wie im folgenden formal angedeutet:



Dies sieht man auch besonders deutlich, wenn man die Depolarisationsgrade bestimmter Schwingungen der höheren Quecksilberdialkyle mit denen der niederen Dialkyle vergleicht (siehe Tabellen 3 und 4). Man erkennt, daß diese bei $\text{Hg}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$

TABELLE 4

SCHWINGUNGSSPEKTREN VON $\text{Hg}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$ UND $\text{Hg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$

Schwingungstyp	$\text{Hg}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$			$\text{Hg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$						
	IR		Raman	IR		Raman				
	(cm^{-1}) Int.		(cm^{-1}) Int.	Depol.-Grad	(cm^{-1}) Int.	(cm^{-1}) Int.	Depol.-Grad			
			169	ss		170	ss			
			219	ss						
$\delta(\text{HgC}_2)$	292	m	278	sst	0.6	247	m	230	ss	
$\delta(\text{CCC})$	389	m-st	379	sst	0.7	434	s	389	ss	
						453	s	432	s	
								451	s-m	0.9
$\nu_s(\text{HgC}_2)$	519	sst	504	sst	0.6	519	sst	505	sst	0.7
$\nu_{as}(\text{HgC}_2)$	596	sst	587	sst	0.7	602	sst	596	sst	0.7

und $\text{Hg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$ erheblich größer sind als bei den entsprechenden Schwingungen von $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{Hg}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2$, was seine Ursache in erster Linie darin hat, daß bei den rotationsbehinderten Quecksilberdialkyle polarisierte und depolarisierte Ramanlinien zusammenfallen, die ihrerseits mit den entsprechenden IR-Absorptionen korrelieren.

Bemerkenswert ist weiterhin die Frequenzlage der HgC_2 -Valenzschwingungen, vergleicht man sie mit denen der entsprechenden niederen Quecksilberdialkyle. Man beobachtet nämlich einen auffälligen Anstieg, der sich zum $\text{Hg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$ hin fortsetzt. Die asymmetrische Valenzschwingung liegt bei 596 cm^{-1} (IR) bzw. 587 cm^{-1} (Raman), die symmetrische bei 519 cm^{-1} (IR) bzw. 504 cm^{-1} (Raman). Die Schwingungen liegen damit im Mittel sogar noch etwas höher als bei $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2^2$, während sie bei $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{Hg}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2$ die niedrigsten Frequenzlagen innerhalb dieser Reihe aufweisen. Offenbar macht sich bei den höheren Quecksilberdialkyle wieder eine Verfestigung der Hg-C-Bindung bemerkbar. Parallel mit dieser Beobachtung geht die Frequenzerhöhung der HgC_2 -Deformationsschwingung, die bei $\text{Hg}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$ bei 292 cm^{-1} (IR) bzw. 278 cm^{-1} (Raman) liegt. Die CCC-Deformationsschwingung ist dagegen deutlich langwellig verschoben; sie wird bei 389 cm^{-1} (IR) bzw. 379 cm^{-1} (Raman) beobachtet.

Die bei $\text{Hg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$ vorliegenden Verhältnisse entsprechen weitgehend denen des $\text{Hg}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$. Alternativverhalten wird nicht beobachtet; die Lage der HgC_2 -Valenzschwingungen ist vergleichbar, wenngleich diese noch einmal erhöht werden (ν_{as} bei 602 bzw. 596 cm^{-1} ; ν_s bei 519 bzw. 505 cm^{-1}). Im Gebiet der CCC-Deformationen werden 2 Schwingungen (im Raman 3) beobachtet, was mit der verlängerten C-Kette zusammenhängt.

VI. DIE IR-SPEKTREN VON $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ UND $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

Wegen der starken Fluoreszenz dieser Verbindungen konnte kein Raman-spektrum erhalten werden. Da im IR-Spektrum des kristallisierten $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ unterhalb 600 cm^{-1} insgesamt nur 6 Absorptionen beobachtet werden (siehe Tabelle 5), kann es sich auch in diesem Fall nur um eine Verbindung hoher Symmetrie

TABELLE 5

IR-SPEKTREN VON $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ UND $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (33 BIS 600 cm^{-1})

Schwingungstyp	$\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$		$\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$					
	(cm^{-1})	Int.	(cm^{-1})	Int.				
$\delta(\text{HgC}_2)$ }	98	s	97	s				
$\delta(\text{HgCC})$ }					104	s	116	ss
	210	st	125	s				
$\delta(\text{HgC}_2)$								
$\delta(\text{CF})$	310	s	200	st				
$\delta(\text{CF})$					462	st	232	m
$\delta(\text{HgC}_2)$	310	s	250	s				
$\delta(\text{Ring})$					496	s	310	s
	496	s	358	s				
					496	s	370	s
$\nu_{\text{as}}(\text{HgC}_2)$	496	s	496	s				

handeln. Man darf annehmen, daß im festen Zustand keine freie Rotation der Phenylringe stattfinden kann, so daß Pseudosymmetrien, wie sie bei den Quecksilberdiäkylen diskutiert wurden, auszuschließen sind. Nehmen beide Phenylringe Parallelstellung zueinander ein, dann liegt die Punktgruppe D_{2h} vor, bei Verdrillung gegeneinander C_{2h} . Beide Symmetrien enthalten ein Symmetriezentrum; eine Unterscheidung zwischen ihnen ist jedoch aus dem IR-Spektrum allein nicht möglich, so daß keine Aussagen über die relative Stellung der C_6H_5 -Gruppen zueinander gemacht werden können. Für das uns interessierende Problem¹ ist es in erster Linie wichtig, die Lage der $\text{Hg}-\text{C}_2$ -Valenz- und der HgC_2 -Deformationsschwingungen zu kennen, da beim Uebergang $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgN}_3$ neu auftretende Banden von der $\text{Hg}-\text{N}_3$ -Gruppierung herrühren müssen. Dagegen sind auch hier die inneren Schwingungen des Phenylringes für die Information wenig ertragreich, so daß sie nicht diskutiert werden sollen.

Im IR-Spektrum des $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ tritt im Bereich von 700 bis 310 cm^{-1} nur eine Absorption bei 462 cm^{-1} auf, die keiner Ringschwingung angehören kann. Sie kommt danach nur für die asymmetrische HgC_2 -Valenzschwingung in Betracht.

Vergleicht man sie mit den entsprechenden Valenzschwingungen der Quecksilberdialkyle (s.o.), die im Bereich von 500 bis 600 cm^{-1} beobachtet werden, dann fällt ihre tiefe Frequenzlage auf. Sie ist wahrscheinlich Ausdruck einer gegenüber den Dialkyl-Verbindungen größeren Polarität der Hg-C-Bindungen, die sich durch die folgenden Verhältnisse formal wiedergeben läßt:



Dafür spricht auch das Löslichkeitsverhalten: In unpolaren Lösungsmitteln, wie CCl_4 oder Benzol löst sich $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ nur wenig, während die Quecksilberdialkyle darin sehr leicht löslich sind. Entsprechend tief werden im Mittel auch die HgC_2 -Deformationen angetroffen; sie liegen bei 254, 210 und 104 cm^{-1} gegenüber etwa 250 cm^{-1} bei den Quecksilberdialkylen. Die Zuordnung der Deformationsschwingungen zu einzelnen Schwingungsrassen ist allerdings kompliziert, da an ihnen stets Ringschwingungen beteiligt sind. Ohne Kenntnis des Ramanspektrums soll daher im einzelnen davon abgesehen werden.

Im Gegensatz zum IR-Spektrum des $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ist das des $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ auch im Bereich unterhalb 600 cm^{-1} sehr linienreich. Dies hat seinen Grund in erster Linie darin, daß hier auch die C-F-Deformationsschwingungen der Gruppe Hg-C-F liegen. Eine einwandfreie Zuordnung aller Schwingungen ist daher zur Zeit nicht möglich. Man kann jedoch nach Zuordnung der inneren Schwingungen der C_6F_5 -Gruppe, die sich im wesentlichen auf die Zuordnung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ (X = Cl, Br, J) stützt, wie sie von Long und Steele⁵ gegeben wurde, mit einiger Sicherheit die asymmetrische HgC_2 -Valenzschwingung erkennen. Sie liegt bei 496 cm^{-1} und damit etwas höher als im $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

VII. EXPERIMENTELLES

Die Quecksilberdiorganyle mit R = C_2H_5 , iso- C_3H_7 , n- C_3H_7 , n- C_4H_9 und C_6H_5 wurden nach dem üblichen Verfahren nach Grignard unter Verwendung der entsprechenden Alkylbromide bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ in Aether hergestellt. Die Reinigung erfolgte bei den Dialkylen durch Destillation, zur Teil im Vakuum mit Hilfe einer 50 cm-Vigreux-Kolonnen. $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ wurde aus Aethanol umkristallisiert. $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ wurde nach einem analogen Verfahren⁶ aus Pentafluorbrombenzol (K u. K. Laboratories Inc.) erhalten; zur Reinigung wurde im Hochvakuum bei 130° sublimiert.

Die IR-Spektren wurden in kapillarer Schicht zwischen Lupolenscheiben bzw. CsBr-Fenstern registriert; $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ wurden vorher geschmolzen und in erstarrter Form zwischen den Platten aufgenommen. Zur Verfügung stand ein Gerät der Firma Beckman, Modell IR-11 bzw. IR-12.

Die Ramanspektren wurden mit Hilfe eines selbstregistrierenden Geräts der Firma Applied Physics, Modell Cary 81 erhalten.

DANK

Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU sind wir für großzügige Unterstützung sehr dankbar. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchten wir für materielle Hilfe danken.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Schwingungsspektren der Quecksilberdialkyle HgR_2 [$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, iso- C_3H_7 , n- C_3H_7 , n- C_4H_9 , C_6H_5 (IR) und C_6F_5 (IR)] wurden im Bereich von 33 bis 600 cm^{-1} aufgenommen und zugeordnet. $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{Hg}(\text{iso-}\text{C}_3\text{H}_7)_2$ gehören zur Symmetriegruppe Pseudo- $D_{\infty h}$ mit freier Rotation der Alkylgruppen im flüssigen Zustand, während die Symmetrie bei $\text{Hg}(\text{n-}\text{C}_3\text{H}_7)_2$ und $\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ infolge gestörter Rotation der Alkylgruppen sinkt. Die HgC_2 -Valenz- und HgC_2 -Deformations-schwingungen von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ wurden ermittelt.

SUMMARY

The vibrational spectra (IR and Raman) of the mercury dialkyls HgR_2 [$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, iso- C_3H_7 , n- C_3H_7 , n- C_4H_9 , C_6H_5 (IR) and C_6F_5 (IR)] are measured and assigned between 33 and 600 cm^{-1} . $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ and $\text{Hg}(\text{iso-}\text{C}_3\text{H}_7)_2$ belong to the symmetry group pseudo- $D_{\infty h}$ with free rotation of the alkyls in the liquid phase, whereas $\text{Hg}(\text{n-}\text{C}_3\text{H}_7)_2$ and $\text{Hg}(\text{n-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$ have a lower symmetry, which is due to inhibited rotation of the alkyl groups. The HgC_2 -stretching and HgC_2 -bending vibrations of $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ and $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ are established.

LITERATUR

- 1 K. DEHNICKE UND D. SEYBOLD, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
 - 2 H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 128.
 - 3 L. A. WOODWARD, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 1963.
 - 4 H. D. KAESZ UND F. G. A. STONE, *Spectrochim. Acta*, 15 (1959) 360.
 - 5 D. A. LONG UND D. STEELE, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 1955.
 - 6 R. D. CHAMBERS, G. E. COATES, J. G. LIVINGSTONE UND W. K. R. MUSGRAVE, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4370.
- J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 1-8