

## DIE SCHWINGUNGSSPEKTREN EINIGER QUECKSILBERDICYCLO- ALKYLE

A.-F. SHIHADA UND KURT DEHNICKE

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

(Eingegangen den 11. März 1970)

### SUMMARY

IR- and Raman spectra of dicyclopropylmercury (I) and the IR spectra of dicyclopentylmercury (II) and dicyclohexylmercury (III) are recorded and assigned. Whereas (II) and (III) have low symmetries (probably  $C_s$  or  $C_1$ ), (I) is present in the *trans*-form with the high symmetry  $C_{2h}$ .

### ZUSAMMENFASSUNG

IR- und Raman-Spektren von Dicyclopropylquecksilber (I) und die IR-Spektren von Dicyclopentylquecksilber (II) und Dicyclohexylquecksilber (III) werden mitgeteilt und zugeordnet. Während (II) und (III) niedrige Symmetrien aufweisen (wahrscheinlich  $C_s$  oder  $C_1$ ) liegt (I) in der hochsymmetrischen *trans*-Form vor (Symmetrie  $C_{2h}$ ).

---

### I. EINLEITUNG

Als Fortsetzung unserer Arbeiten über Schwingungsspektren von Organoquecksilberverbindungen des Typs  $R-Hg-R$  ( $R=Alkyl, Aryl$ )<sup>1</sup> und  $R-Hg-X$  ( $X=Pseudohalogen$ )<sup>2</sup> berichten wir im folgenden über IR- und Raman-Spektren von Dicyclopropylquecksilber und über die IR-Spektren von Dicyclopentyl- und Dicyclohexylquecksilber im Bereich von 400 bis 4000  $cm^{-1}$ .

### II. SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON DICYCLOPROPYLQUECKSILBER

In Fig. 1 ist das Schwingungsspektrum von Dicyclopropylquecksilber wiedergegeben. Man erkennt, dass nur im langwelligen Teil des Spektrums Alternativverhalten zu erkennen ist; er ist daher für das vorliegende Problem über eine Strukturaussage von besonderer Bedeutung. Die Schwingungen, an denen im wesentlichen die H-Atome beteiligt sind, sollen daher hiervon abgetrennt behandelt werden, was mit den Zuordnungen in Tabelle 1 geschehen ist. Als spektroskopische Hilfsmittel wurden das Schwingungsspektrum von Cyclopropan<sup>3</sup> und zur genaueren Festlegung der C-C-Gerüstschwingungen das von Aethylenoxid<sup>4</sup> berücksichtigt.

Zudem haben wir das IR-Spektrum von Cyclopropylbromid registriert; es ist mit in Tabelle 1 verzeichnet.

Man entnimmt Tabelle 1, dass sich Unterschiede der inneren Schwingungen

TABELLE 1

SCHWINGUNGSSPEKTREN VON DICYCLOPROPYLQUECKSILBER UND CYCLOPROPYLBROMID (500–4000  $\text{cm}^{-1}$ )

$\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$			$\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ (Symmetrie $\text{C}_s$ )		
IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	Raman <sup>a</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )	Zuordnung	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	Zuordnung	Klasse
3058 st <sup>b</sup>	3059 ss	$\nu(\text{C-H})$	3093 s	$\nu(\text{C-H})$	$A'$
2986 sst	2987 m	$\nu(\text{CH}_2)$	3006 m	$\nu_{s,as}(\text{CH}_2)$	$A', A''$
2894 s		$\nu(\text{CH}_2)$			
2864 s		$\nu(\text{CH}_2)$			
1451 m		$\delta(\text{CH}_2)$	1445 m	$\delta(\text{CH}_2)$	$A''$
1432 m	1434 s	$\delta(\text{CH}_2)$	1420 m	$\delta(\text{CH}_2)$	$A'$
1251 st	1246 m	$\delta(\text{CH}_2)$ , Ring- $\nu$	1263 sst	Ring- $\nu$	$A'$
1183 st	1187 sst	$\rho(\text{CH}_2)$ , Ring- $\nu$			
1169 m					
1102 m					
1044 st					
1027 st		$\delta(\text{CH}_2)$	1022 st	$\delta(\text{CH}_2)$	
1003 m					
960 ss			926 m	$\delta(\text{H-C-Br})$	$A'$
876 sst	872 m-st	Ring- $\delta$	861 m	Ring- $\delta$	$A'$
834 s	832 m-st	Ring- $\delta$			
808 st		Ring- $\delta$	803 m-st	Ring- $\delta$	$A''$
787 m		$\tau(\text{CH}_2)$	758 s	$\tau(\text{CH}_2)$	$A', A''$
720 ss			547 st	$\nu(\text{C-Br})$	$A'$

<sup>a</sup> Polarisationsmessung s. Fig. 1. <sup>b</sup> ss=sehr schwach, s=schwach, m=mittel, st=stark, sst=sehr stark.

der Cyclopropylringe zwischen  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$  und  $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  insbesondere bei folgenden Banden ergeben:

1. Die C-H-Valenzschwingung des  $\alpha$ -H-Atoms ist bei  $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  um 35 Wellenzahlen langwellig verschoben, was in erster Linie auf die veränderte Elektronegativität zurückgeht.
2. Die Zahl der Gerüstschwingungen der  $\text{C}_3$ -Ringe ist bei  $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  grösser als bei  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ , was mit der Kopplung der beiden miteinander verbundenen Ringe zusammenhängt (s.u.).
3. Naturgemäss fehlen im Spektrum des  $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  die Banden, die sich im wesentlichen auf die H-C-Br-Gruppe beziehen, nämlich  $\delta(\text{H-C-Br})$  bei  $926 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu(\text{C-Br})$  bei  $547 \text{ cm}^{-1}$ .

Die spektroskopischen Erfahrungen an Quecksilberdialkylen lehren, dass die Verbindungen  $\text{R-Hg-R}$  mit  $\text{R}=\text{CH}_3^5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  und  $i\text{-C}_3\text{H}_7^1$  im flüssigen Zustand um die Hg-C-Achse frei rotieren, was zu hohen Pseudosymmetrien führt. Im Prinzip ist ein solches Verhalten auch für das bei Raumtemperatur flüssige  $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  zu erwarten, wobei die Beantwortung der Frage interessiert, ob die beiden Cyclopropylringe hierbei einen bestimmten Diederwinkel  $\varphi$  zueinander einhalten. Spek-

troskopisch lassen sich dabei die folgenden drei Möglichkeiten unterscheiden :

1. *trans*-Stellung der  $C_3H_5$ -Ringe, Symmetrie  $C_{2h}$  ( $\varphi = 0^\circ$ )
2. *cis*-Stellung der  $C_3H_5$ -Ringe, Symmetrie  $C_{2v}$  ( $\varphi = 180^\circ$ )
3. Symmetrie  $C_2$ , Stellung der  $C_3H_5$ -Ringe zwischen  $\varphi = 0$  und  $180^\circ$ .

Da im Schwingungsspektrum (vgl. Fig. 1) mit Ausnahme der wenig charak-

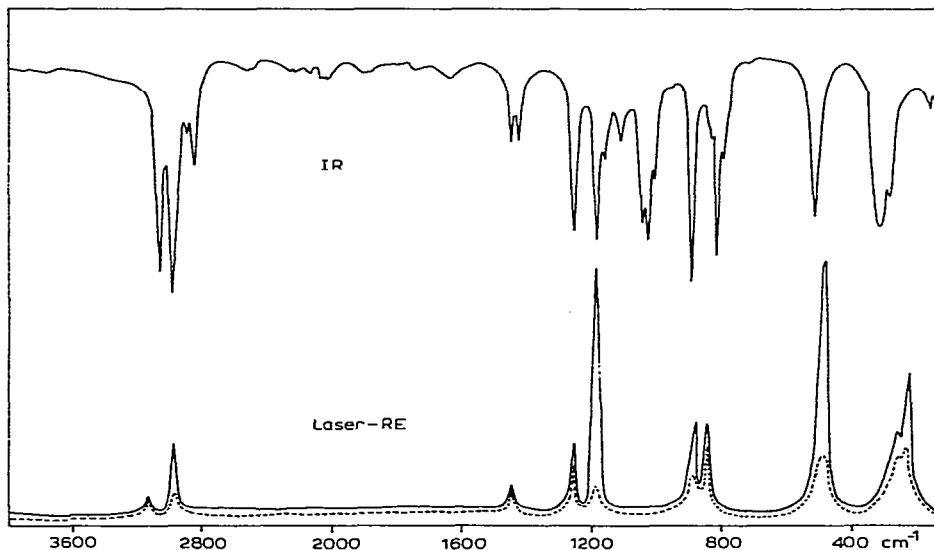
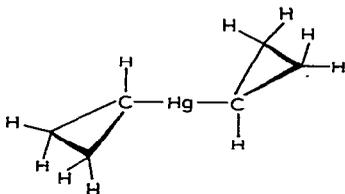


Fig. 1. Schwingungsspektren von  $Hg(C_3H_5)_2$ , Polarisationsmessung ----

teristischen CH-Schwingungen Alternativverhalten beobachtet wird, scheidet die Möglichkeiten 2 und 3 ohne Symmetriezentrum aus. In Tabelle 2 sind daher die Symmetriekoordinaten und die Zuordnungen der Gerüstschwingungen für die Punktgruppe  $C_{2h}$  zusammengestellt. Der Einfachheit wegen sind die Symmetriekoordinaten des Gerüsts für das Molekül in die Ebene projiziert.



Nach den Auswahlregeln sind für das in Tabelle 2 behandelte Gerüst 15 innere Schwingungen zu erwarten, von denen 4 Schwingungen in  $A_u$  und 5 in  $B_u$  IR-aktiv sind, während 4 in  $A_g$  und 2 in  $B_g$  nur im Raman-Effekt erlaubt sind. Man erkennt, dass bei den Deformationsschwingungen der Cyclopropylringe (876/872 bzw. 834/832  $cm^{-1}$ ) IR- und Raman-Banden praktisch zusammenfallen. Dies bedeutet, dass die Schwingungen nahezu ungekoppelt sind, was aber nach den Symmetriekoordinaten verständlich ist. Unter Berücksichtigung der Polarisationsverhältnisse des Ramanspektrums ist diese Zuordnung jedoch gerechtfertigt. Ganz deutlich ist das Alternativverbot bei den Schwingungen zu beobachten, an denen das Zentralatom

TABELLE 2

SCHWINGUNGEN DES GERÜSTS  $\text{Hg}(\text{C}_3)_2$ 

Symmetriekoordinate	Klasse	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	Raman <sup>a</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )
	$B_u$	1251 st	
	$A_g$		1187 sst
	$B_u$	876 sst	
	$A_g$		872 m-st
	$A_u$	834 s	
	$B_g$		832 m-st
$\bar{C}-\bar{\text{Hg}}-\bar{C}$	$B_u$	497 st	
$\bar{C}-\bar{\text{Hg}}-\bar{C}$	$A_g$		472 sst
	$A_u$	296 st	
	$B_u$	272 m	
	$B_g$		257 m
	$A_u$	213 s	
	$A_g$		204 st
	$A_u$	131 s	
	$B_u$	120 s	

<sup>a</sup> Polarisationsmessungen s. Fig. 1.

erheblich beteiligt ist. Von diesen, unterhalb  $500\text{ cm}^{-1}$  liegenden Schwingungen sind die Banden bei  $497$  und  $472\text{ cm}^{-1}$  die beiden C-Hg-C-Valenzschwingungen, die damit gegenüber anderen Quecksilberdialkylen und Quecksilberdicycloalkylen [ $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_9)_2$  und  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$  sind bereits mit aufgenommen] keine nennenswerten Besonderheiten aufweisen.

TABELLE 3

## QUECKSILBER-KOHLENSTOFF-VALENZSCHWINGUNGEN IN VERBINDUNGEN DES TYPUS R-Hg-R

R	$\nu_{\text{as}}(\text{IR})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_s(\text{RE})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref.	R	$\nu_{\text{as}}(\text{IR})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_s(\text{RE})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ref.
$\text{C}_6\text{H}_5$	462		1	$\text{C}_2\text{H}_5$	520	480	1, 6
$\text{C}_6\text{H}_{11}$	501			i- $\text{C}_3\text{H}_7$	524	478	1
$\text{C}_5\text{H}_9$	492	430 (IR)		$\text{CH}_3$	550	515	5
$\text{C}_6\text{F}_5$	496		1	n- $\text{C}_3\text{H}_7$	553	546	1
$\text{C}_3\text{H}_5$	497	472		n- $\text{C}_4\text{H}_9$	561	551	1

Ausser den beiden nach den Auswahlregeln für das Raman-Spektrum zu erwartenden zwei Deformationsschwingungen, an denen nach den Symmetriekoordinaten das Hg-Atom beteiligt ist, die bei  $204$  und  $257\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, treten keine weiteren Raman-Linien auf, was eine Bestätigung der *trans*-Stellung der  $\text{C}_3$ -Ringe ist. Für die Zuordnung dieser Schwingungen zu den Klassen  $A_g$  und  $B_g$  benutzen wir die Kriterien der Intensität und des Polarisationsverhaltens. Für das IR-Spektrum sind insgesamt 5 Deformationen im langwelligen Bereich zu erwarten, die sämtlich beobachtet werden und in Tabelle 2 zugeordnet sind. Danach kann die Punktgruppe  $\text{C}_{2h}$  für  $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  als gesichert gelten.

## III. IR-SPEKTRUM VON DICYCLOPENTYLQUECKSILBER

Wegen der leichten Zersetzlichkeit, insbesondere bei Lichteinwirkung, musste auf die Registrierung des Raman-Spektrums von  $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_9)_2$  verzichtet werden. In Tabelle 4 ist das IR-Spektrum mit den Zuordnungen aufgeführt; als spektroskopisches

TABELLE 4

## IR-SPEKTRUM UND ZUORDNUNGEN VON DICYCLOPENTYLQUECKSILBER (IN SUSPENSION)

( $\text{cm}^{-1}$ )	Zuordnung	( $\text{cm}^{-1}$ )	Zuordnung
2936 sst	$\nu(\text{C-H})$	1067 s-m	$\tau(\text{CH}_2)$
2854 st-sst	$\nu(\text{CH}_2)$	1048 m	$\omega(\text{CH}_2)$
1442 st	$\delta(\text{CH}_2)$	963 s	$\nu(\text{C-C})$
1303 st	$\omega(\text{CH}_2)$	940 s	$\nu(\text{C-C})$
1293 (Sch)	$\omega(\text{CH}_2)$	921 s-m	$\rho(\text{CH}_2)$
1283 s-m	$\nu(\text{C-C})$	886 st-sst	$\nu(\text{C-C})$
1258 ss	$\nu(\text{C-C})$	795 s-m	$\rho(\text{CH}_2)$
1208 st	$\tau(\text{CH}_2)$	695 s	$\rho(\text{CH}_2)$
1180 (Sch)	$\tau(\text{CH}_2)$	492 m	$\nu_{\text{as}}(\text{C-Hg-C})$
1149 ss	$\tau(\text{CH}_2)$	430 m	$\nu_s(\text{C-Hg-C})$
1091 st	$\tau(\text{CH}_2)$	420 (Sch)	

Vergleichsmaterial dienen die IR-Spektren von Cyclopentan<sup>7</sup> und Cyclopentylbromid<sup>8</sup>.

Die inneren Schwingungen des Cyclopentylringes erweisen sich beim Uebergang vom  $C_5H_9Br$  zum  $Hg(C_5H_9)_2$  als im wesentlichen unverändert. Erwähnenswerte Ausnahme ist die langwellige Verschiebung der C-H-Valenzschwingung in der  $\alpha$ -Stellung, die in der gleichen Grössenordnung ( $\Delta = -28 \text{ cm}^{-1}$ ) liegt wie bei  $C_3H_5Br/Hg(C_3H_5)_2$  ( $\Delta = -35 \text{ cm}^{-1}$ ), so dass auch hier die veränderte Elektronegativität des Substituenten massgebend sein dürfte. Die asymmetrische C-Hg-C-Valenzschwingung lässt sich unschwer bei  $492 \text{ cm}^{-1}$  erkennen, die damit im Vergleich zu nichtcyclischen Quecksilberdialkylen (s. Tabelle 3) verhältnismässig langwellig ist, was als Ausdruck der sehr labilen Hg-C-Bindung von  $Hg(C_5H_9)_2$  zu deuten ist. Auffällig ist das Auftreten der symmetrischen C-Hg-C-Valenzschwingung im IR-Spektrum bei  $430 \text{ cm}^{-1}$ , die eine niedrige Symmetrie des Moleküls  $Hg(C_5H_9)_2$  nahelegt ( $C_2, C_{2v}, C_s, C_1$ ). Ursache hierfür kann sowohl der kristalline Zustand sein, der eine freie Drehbarkeit der  $C_5H_9$ -Ringe verhindert, als auch das Vorliegen eines Gemisches von Konformationsisomeren.

#### IV. IR-SPEKTRUM VON DICYCLOHEXYLQUECKSILBER

Auch von dieser Substanz konnte wegen ihrer Lichtempfindlichkeit nur das IR-Spektrum registriert werden; es ist in Tabelle 5 mit den Zuordnungen aufgeführt. Das IR-Spektrum von  $C_6H_{11}Br$  fand hierbei Berücksichtigung.

TABELLE 5

IR-SPEKTRUM UND ZUORDNUNGEN VON DICYCLOHEXYLQUECKSILBER (IN SUSPENSION)

$(\text{cm}^{-1})$	Zuordnung	$(\text{cm}^{-1})$	Zuordnung
2915 sst	$\nu(\text{C-H})$	1070 m	$\tau(\text{CH}_2)$
2860 (Sch)	$\nu(\text{CH}_2)$	1034 s	$\tau(\text{CH}_2)$
2845 st	$\nu(\text{CH}_2)$	989 m	$\nu(\text{C-C})$
2815 m	$\nu(\text{CH}_2)$	925 ss	
2655 s	1443 + 1248	903 s	$\rho(\text{CH}_2)$
1455 (Sch)	$\delta(\text{CH}_2)$	879 (Sch)	
1443 st	$\delta(\text{CH}_2)$	874 s	$\nu(\text{C-C})$
1438 (Sch)	$\delta(\text{CH}_2)$	865 s	$\nu(\text{C-C})$
1347 s	$\omega(\text{CH}_2)$	840 m-s	$\nu(\text{C-C})$
1332 m	$\omega(\text{CH}_2)$	802 m	$\rho(\text{CH}_2)$
1282 s	$\nu(\text{C-C})$	657 s	$\rho(\text{CH}_2)$
1260 s-m	$\nu(\text{C-C})$	643 ss	$\rho(\text{CH}_2)$
1248 m-st	$\nu(\text{C-C})$	501 m	$\nu_{\text{as}}(\text{C-Hg-C})$
1166 m	$\tau(\text{CH}_2)$	452 ss	
1078 ss		437 ss	$\nu_s(\text{C-Hg-C})$

Die spektroskopischen Veränderungen beim Uebergang  $C_6H_{11}Br$  nach  $Hg(C_6H_{11})_2$  bezüglich der inneren Schwingungen des  $C_6H_{11}$ -Restes sind geringfügig und entsprechen denen des Ueberganges  $C_5H_9Br$  nach  $Hg(C_5H_9)_2$  (s.o.). Auch hier ist die C-H-Valenzschwingung der  $\alpha$ -CH-Gruppierung langwellig verschoben

( $\Delta = -18 \text{ cm}^{-1}$ ). Im Gegensatz zu  $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_9)_2$  ist die symmetrische C-Hg-C-Valenzschwingung von  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$  im IR-Spektrum nur sehr schwach, was auf eine etwas höhere Symmetrie hinweist.

#### V. EXPERIMENTELLES

Die IR-Spektren wurden im Bereich von  $250\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$  mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 457 registriert; im Bereich von  $33\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$  mit einem Gerät der Firma Beckman, Typ IR 11. Es fanden KBr- bzw. Lupolenfenster Verwendung.  $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  wurde in kapillarer Schicht aufgenommen, die kristallinen Proben in Nujol- bzw. Hostaflonsuspension.

Für das Raman-Spektrum stand ein Gerät der Firma Coderg des Typs PH 1 zur Verfügung, die Anregung erfolgte durch die  $6328 \text{ \AA}$ -Linie eines He-Ne-Gaslasers (Spectra Physics). Die Quecksilbercycloalkyle wurden nach Ref. 9 durch Grignard-Umsetzung der Cycloalkylmagnesium-bromide mit  $\text{HgCl}_2$  in Tetrahydrofuran hergestellt und durch Vakuumdestillation [ $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ ] bzw. durch Rekrystallisation aus Äthylalkohol gereinigt.

#### LITERATUR

- 1 D. SEYBOLD UND K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 1.
- 2 K. DEHNICKE UND D. SEYBOLD, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 227; K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 11.
- 3 G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. van Nostrand, New York, 1951, S. 352.
- 4 *ibid.* S. 341.
- 5 H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 128.
- 6 H. D. KAESZ UND F. G. A. STONE, *Spectrochim. Acta*, 15 (1959) 360.
- 7 F. A. MILLER UND R. G. INSKIP, *J. Chem. Phys.*, 18 (1950) 1519.
- 8 I. O. C. EKEJIUBA UND H. E. HALLAM, *Spectrochim. Acta, Part A*, 26 (1970) 59.
- 9 J. F. REYNOLDS, R. E. DESSY UND H. H. JAFFE, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 1217.

*J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 45–51