

DAS SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON PHENYLQUEECKSILBER-THIOCYANAT

KURT DEHNICKE

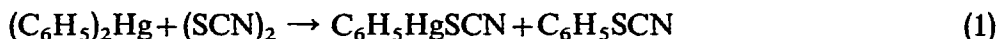
Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart (Deutschland).
(Eingegangen den 23. Dezember 1966)

I. EINLEITUNG

Azidoderivate metallorganischer Verbindungen des Typs R_xMN_3 ($R = \text{Alkyl, Aryl; } x = 1,2$) assoziieren häufig mit Hilfe der α -N-Atome der N_3 -Gruppen¹, wobei insbesondere bei den Elementen der 3. Hauptgruppe stabile Ringverbindungen beobachtet werden². Gelegentlich wird diese Assoziation auch vermieden, so z.B. bei den Alkyl- und Arylquecksilber-aziden des Typs $R-Hg-N_3$, die monomere Moleküle bilden³. Denkt man sich die N_3 -Gruppen dieser Moleküle durch die SCN-Gruppe ersetzt, so verdoppelt sich die Zahl der im Prinzip möglichen Strukturverhältnisse, da nun auch das S-Atom der SCN-Gruppe sowohl für die Bindung zum Metall wie auch für eine Assoziation in Betracht kommt. Welche von diesen Möglichkeiten bei metallorganischen Thiocyanaten anzutreffen sind, soll eine Reihe von Arbeiten klären, die parallel zu entsprechenden Untersuchungen an Alkyl- und Arylmetall-aziden ausgeführt werden. In der vorliegenden Publikation soll zunächst über das bereits seit langem bekannte Phenylquecksilber-thiocyanat berichtet werden.

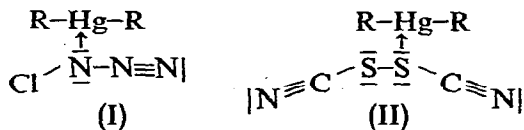
II. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON PHENYLQUEECKSILBER-THIOCYANAT

C_6H_5HgSCN läßt sich sowohl durch Komproportionierung aus $(C_6H_5)_2Hg$ und $Hg(SCN)_2$ in der Schmelze darstellen⁴, wie auch durch Umsetzung von $(C_6H_5)_2Hg$ mit Dirhodan⁵ nach Gleichung (1):



Wir bevorzugten das zweite dieser Verfahren, da es nach unseren Erfahrungen allgemein anwendbar ist und zu sehr reinen Produkten führt. Im Falle des C_6H_5HgSCN , bei dem man am besten in benzolischer Lösung arbeitet, beobachtet man keinen Wärmeeffekt. Bereits wenige Minuten nach dem Vereinigen der beiden frisch bereiteten Lösungen entsteht ein weißer, seidenglänzender Niederschlag der Zusammensetzung C_6H_5HgSCN .

Für den Reaktionsmechanismus dieser Umsetzung kann man in Analogie zu entsprechenden Reaktionen metallorganischer Verbindungen mit Chlorazid² (Modell I) als Primärschritt eine nucleophile Addition am Quecksilberatom annehmen (Modell II):



Während bei (I) der elektropositive Charakter des Cl-Atoms verstärkt wird, tritt bei (II) ein analoger Effekt für das Nachbar-S-Atom des Dirhodans auf; in beiden Fällen wird dadurch die Abspaltung von RCl bzw. RSCN begünstigt.

Phenylquecksilber-thiocyanat schmilzt in Übereinstimmung mit der Literatur⁵ kongruent bei 232°, wenige Grade höher tritt Zersetzung ein. Die Verbindung ist nicht hygroskopisch, sie wird von Wasser nicht benetzt. In zahlreichen organischen Lösungsmitteln ist $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgSCN}$ in der Kälte schwer löslich, in der Hitze jedoch leicht löslich, so daß man den Stoff leicht umkristallisieren kann. Leichtlöslich ist die Verbindung bei Raumtemperatur nur in Pyridin und Dimethylformamid. In Campher (Schmp. 178°) löst sich Phenylquecksilber-thiocyanat monomer (gef. 310, ber. 336). Der steile Temperaturgradient der Löslichkeit läßt jedoch darauf schließen, daß die Verbindung bei niedrigeren Temperaturen assoziiert. Diese Schlußfolgerung wird nun sowohl durch das Schwingungsspektrum (s.u.) wie auch durch die Analyse des

TABELLE 1

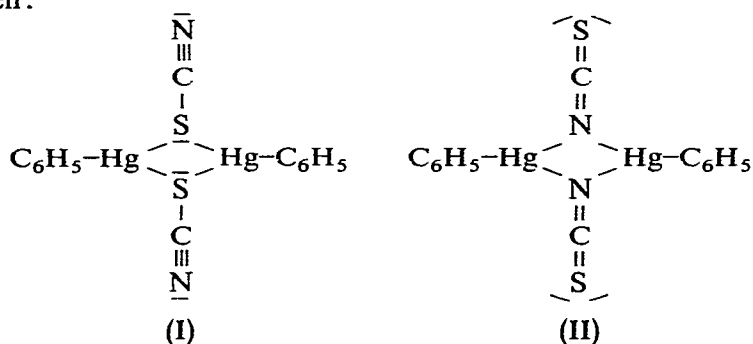
AUSZUG AUS DEM MASSENSPEKTRUM DES $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgSCN}$, 70 eV

| Massenzahl | Zuordnung | Massenzahl | Zuordnung |
|------------|-------------------------------|------------|--|
| 77 | C_6H_5^+ | | |
| 198 | Hg^+ | 352 | $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$ |
| 199 | | 353 | |
| 200 | | 354 | |
| 201 | | 355 | |
| 202 | | 356 | |
| 204 | | 358 | |
| 275 | HgC_6H_5^+ | 384 | $\text{SHg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$ |
| 276 | | 385 | |
| 277 | | 386 | |
| 278 | | 387 | |
| 279 | | 388 | |
| 281 | | 390 | |
| 301 | $\text{NCHgC}_6\text{H}_5^+$ | 589 | $(\text{NCSHg})_2\text{C}_6\text{H}_5^+$ |
| 302 | | 590 | |
| 303 | | 591 | |
| 304 | | 592 | |
| 305 | | 593 | |
| 307 | | 594 | |
| | | 595 | |
| 333 | $\text{NCSHgC}_6\text{H}_5^+$ | 596 | |
| 334 | | 597 | |
| 335 | | 598 | |
| 336 | | 599 | |
| 337 | | 601 | |
| 339 | | | |

Massenspektrums bestätigt. In Tabelle 1 sind die mit der größten Intensität auftretenden Massenzahlen mit den zugehörigen Molekülbruchstücken zusammengestellt. Man erkennt, daß neben dem monomeren Molekülpeak $C_6H_5HgSCN^+$ auch höhere, aus dem offensichtlich dimeren Molekül stammende Bruchstücke auftreten. Dabei handelt es sich um $SHg(C_6H_5)_2^+$ und vor allem $(NCSHg)_2C_6H_5^+$, das um eine Phenylgruppe ärmere, dimere Molekül. Hingegen finden sich keine Anzeichen für das Auftreten höherer Assoziante, so daß das Massenspektrum eindeutig für das Vorliegen eines dimeren Moleküls $[(C_6H_5)_2HgSCN]_2$ spricht. Infolge der 6 mit der größten prozentualen Häufigkeit auftretenden Hg-Isotope mit den Massenzahlen 198, 199, 200, 201, 202 und 204 kommt es bei dem dimeren Molekülbruchstück zu insgesamt 12 Hg-Hg-Kombinationen, die alle gefunden werden (siehe Tabelle 1).

III. SCHWINGUNGSSPEKTRUM UND STRUKTUR

Dem Massenspektrum konnte entnommen werden, daß Phenylquecksilberthiocyanat als Dimeres angesprochen werden muß. Dies deckt sich auch mit der Interpretation des Schwingungsspektrums. Man beobachtet nämlich bei den inneren Schwingungen, die nicht den unspezifischen Eigenschwingungen des Phenylringes angehören, Alternativverbot. Diese Beobachtung ließ von vornherein ein monomeres C_6H_5HgSCN ausscheiden, da für ein solches Molekül, gleichgültig, ob die SCN-Gruppe mit dem S- oder dem N-Atom gebunden ist, kein Symmetriezentrum vorhanden ist. Strukturen mit Symmetriezentrum sind in den Formen (I) und (II) wiedergegeben:



Beide Moleküle enthalten planare Vierringe und gehören somit zur Punktgruppe D_{2h} . Formen mit nichtebenen Vierringen würden zur Punktgruppe C_{2v} gehören und keinem Alternativverbot unterliegen. Die Gesamtzahl der Schwingungen ist bei beiden planaren Modellen gleich groß. Zur Unterscheidung zwischen (I) und (II) muß man daher die Frequenzverteilung der SCN-Gruppen heranziehen, was eine eindeutige Entscheidung erlaubt. Während nämlich allgemein mit dem S-Atom gebundene Thiocyanatgruppen eine verhältnismäßig hochfrequente CN-Valenzschwingung ($> 2100 \text{ cm}^{-1}$) und eine tiefliegende CS-Valenzschwingung ($\sim 700 \text{ cm}^{-1}$) aufweisen, findet man bei N-gebundenen Thiocyanatgruppen eine verhältnismäßig tiefe CN-Valenzschwingung ($2000\text{--}2100 \text{ cm}^{-1}$) sowie eine entsprechend hochfrequente CS-Valenzschwingung ($800\text{--}850 \text{ cm}^{-1}$)⁶. Der besseren Uebersichtlichkeit wegen sind in Tabelle 2 die Schwingungsbilder des für die Ausdeutung der Spektren charakteristischen Molekülgerüsts wiedergegeben.

TABELLE 2

SCHWINGUNGSBILDER DES MOLEKÜLGERÜSTES $[\text{C}-\text{Hg}-\text{SCN}]_2$; SYMMETRIE D_{2h}^a

| Klasse | IR RE | Ringschwingungen | SCN-Schwingungen | Hg-C-Schwingungen |
|----------|---------|------------------|------------------|-------------------|
| A_g | ia p | | | |
| B_{1g} | ia dp | | | |
| B_{1u} | a v | | | |
| B_{2g} | ia dp | | | |
| B_{2u} | a v | | | |
| B_{3g} | ia dp | | | |
| B_{3u} | a v | | | |

^a Schwingungen der Klasse A_u sind in diesem System nicht vorhanden.

Wegen der Anwesenheit zweier Cyanatgruppen im Ring kommt es im vorliegenden Fall bei den Schwingungen der SCN-Gruppen zu Gleich- und Gegentaktschwingungen, wobei die beiden Gleichtaktschwingungen jeweils im Ramaneffekt, die Gegentaktschwingungen nur im IR-Spektrum beobachtet werden können. Die Frequenzverteilung der Schwingungen läßt den Schluß auf das Vorliegen von Molekülform (I) zu. Die CN-Valenzschwingungen liegen nämlich sehr hoch bei 2125 cm^{-1} (Raman, Gleichtakt, Klasse A_g), bzw. bei 2182 cm^{-1} (IR, Gegentakt, Klasse B_{1u}). Demgegenüber beobachtet man bei den CS-Valenzschwingungen relativ frequenztiefe Schwingungen; nämlich bei 668 cm^{-1} (Raman, Gleichtakt, Klasse A_g), bzw. 729 cm^{-1} (IR, Gegentakt, Klasse B_{1u}).

Wichtigstes Argument für das Vorliegen von Strukturvorschlag (I) ist das beobachtete Alternativverbot. Mit Ausnahme der für die Zuordnung im vorliegenden Fall uncharakteristischen inneren Schwingungen der Phenylringe findet man das

Alternativverbot nicht nur bei den Schwingungen der Thiocyanatgruppen, sondern auch bei den frequenztiefer liegenden Schwingungen des Hg_2S_2 -Vierringes bestätigt (siehe Tabelle 3).

TABELLE 3

SCHWINGUNGSSPEKTRUM DES $[C_6H_5HgSCN]_2$

| IR | | Raman | | Klasse | Zuordnung |
|--|-------------------|-----------|-------------------|--------------------------|--------------------------------|
| cm^{-1} | Int. ^a | cm^{-1} | Int. ^a | | |
| <i>Schwingungen der Phenylringe</i> | | | | | |
| | | 3148 | m | | v(CH) |
| | | 3062 | sst | | v(CH) |
| | | 2990 | s | | v(CH) |
| 1579 | ss | 1577 | m-st | | v(Ring) |
| 1482 | s | | | | v(Ring) |
| 1434 | st | | | | v(Ring) |
| 1330 | s-m | 1330 | ss | | v(Ring) |
| 1306 | s | | | | |
| 1162 | s-m | 1168 | m | | δ (CH) |
| 1065 | m | 1060 | Sch | | v(Ring) |
| 1021 | m | 1020 | s | | v(Ring) |
| 999 | s-m | 999 | sst | | δ (Ring) |
| 976 | s | | | | δ (Ring) |
| | | 920 | s-m | | δ (Ring) |
| 850 | ss | | | | γ (CH) |
| | | 837 | s-m | | γ (CH) |
| 725 | sst | | | | γ (CH) |
| | | 708 | ss | | γ (CH) |
| 695 | sst | 695 | ss | | γ (CH) |
| | | 628 | ss | | |
| 618 | ss | 618 | ss | | δ (Ring) |
| | | 490 | s | | δ (Ring) |
| | | 465 | Sch | | |
| <i>Schwingungen des Gerüsts $[C-HgSCN]_2$</i> | | | | | |
| 2182 | m | | | B_{1u} | v(CN) Gegentakt |
| | | 2125 | sst | A_g | v(CN) Gleichtakt |
| 729 | sst | | | B_{1u} | v(CS) Gegentakt |
| | | 668 | m-st | A_g | v(CS) Gleichtakt |
| 459 | sst | 459 | m | B_{3u}, A_g | v(Hg-C) |
| 446 | s-m | | | B_{2u} | δ (SCN) |
| | | 405 | ss | B_{1g} | δ (SCN) |
| | | 362 | ss | B_{3g} | δ (SCN) |
| 290 | s-m | | | B_{3u} | δ (SCN) |
| 266 | s | | | B_{3u} | δ (SCN) |
| 236 | m | | | B_{2u} | δ (SCN) |
| | | 230 | m-st | B_{1g} | δ (SCN); v(Hg_2S_2) |
| | | 223 | m-st | $B_{3g}; A_g$ | δ (SCN); v(Hg_2S_2) |
| 203 | sst | | | B_{1u}, B_{2u} | δ (Hg-C) |
| | | 165 | Sch | A_g | δ (Hg_2S_2) |
| | | 147 | st | B_{1g}, B_{2g} | δ (Hg-C) |
| 64 | sst | | | B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} | δ (Hg_2S_2) |

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

Eine Ausnahme hiervon bilden die beiden Hg-C-Valenzschwingungen, von denen die symmetrische Valenzschwingung (Klasse A_g) nur im Ramaneffekt, die asymmetrische (Klasse B_{3u}) nur im IR-Spektrum zu beobachten sein sollte. Man findet jedoch, daß beide Schwingungen frequenzgleich bei 459 cm^{-1} liegen. Die Intensität dieser Banden ist in beiden Spektren groß genug, um sie für zufällig entartet anzusehen. Dies erscheint umso plausibler, als der zu erwartende Frequenzunterschied zwischen diesen beiden Schwingungen infolge der extremen Massenunterschiede zwischen Hg und C ohnehin als sehr klein zu veranschlagen ist, so daß die Schwingungsbewegung auch bei der asymmetrischen Valenzschwingung fast ausschließlich von den C-Atomen ausgeführt wird. In Übereinstimmung damit steht auch der Befund, daß in anderen Phenylquecksilberverbindungen die Hg-C-Valenzschwingungen in den IR-Spektren praktisch lagekonstant angetroffen werden, z.B. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-Hg}$ 462 cm^{-1} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgN}_3$ 457 cm^{-1} (Ref. 7).

Die in Tabelle 3 vorgenommene Zuordnung ist bezüglich der Ringschwingungen des Hg_2S_2 -Vierringes mit gewissen Unsicherheiten belastet. Das liegt einerseits daran, daß für Ringsysteme dieser Art bisher nur sehr wenig Vergleichsmaterial vorliegt, zum anderen daran, daß bei diesen Schwingungen in den meisten Fällen nicht eindeutig zwischen Valenz- und Deformationsschwingungen unterschieden werden kann (siehe Tabelle 2). Zusammenfassend läßt sich jedoch aus dem vorliegenden Material folgern, daß alle Anzeichen für S-gebundene Thiocyanatgruppen und für einen planaren Hg_2S_2 -Ring sprechen. Ueber die relative Stellung der Phenylgruppen zueinander und zum Hg_2S_2 -Ring kann jedoch nichts ausgesagt werden.

IV. EXPERIMENTELLES

$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgSCN}$ wurde in Anlehnung an das von Söderbäck⁵ beschriebene Verfahren dargestellt. Man vereinigt die äquimolekulare Mengen enthaltenden benzolischen Lösungen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ und $(\text{SCN})_2$, wobei bereits nach wenigen Minuten die ersten Kristalle von $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgSCN}$ entstehen. Nach zwei Stunden ist die Reaktion beendet, Ausbeute nahezu quantitativ. Das Arbeiten in Benzol hat nach unseren Erfahrungen den Vorteil, daß die Kristalle wohlausgebildet sind und bereits genügend rein sind. Schmp. 232° (Lit.⁵ $231\text{--}232.5^\circ$). (Gef.: C, 24.9; H, 1.78; N, 4.0. $\text{C}_7\text{H}_5\text{HgNS}$ ber.: C, 25.04; H, 1.50; N, 4.17%.)

Das Massenspektrum wurde mit einem Hitachi/Perkin-Elmer-Gerät, Modell RMV 6E aufgenommen. Die Anregungsenergie betrug 70 eV , die Temperatur 150° , der Druck $2 \cdot 10^{-6}\text{ mm}$.

Das IR-Spektrum wurde im Bereich von $33\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ mit einem Beckmann IR-11-Gerät registriert, Lupolenfenster, Nujolverreibung. Im Bereich von 200 bis 4000 cm^{-1} wurde mit CsBr-Scheiben gearbeitet (Beckmann IR 12), die Proben wurden in Nujol bzw. Hostaflonöl verrieben. Ein eventueller SCN/Br-Austausch wurde nicht beobachtet.

Das Ramanspektrum wurde im kristallisierten Zustand mit Hilfe eines Kegelrohres registriert, es stand ein selbstregistrierendes Gerät der Firma Applied Physics, Modell Cary 81 zur Verfügung.

DANK

Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU danke ich für die Bereitstellung von Instituts-

mitteln. Herrn Dr. F. K. SCHOLL, Robert-Bosch-GmbH Stuttgart, möchte ich für die Ausführung des Massenspektrums sehr herzlich danken.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Schwingungsspektrum (IR und Raman) des dimeren Phenylquecksilberthiocyanats, $[(C_6H_5)HgSCN]_2$, wurde registriert und zugeordnet. Danach bildet die Verbindung einen planaren Hg_2S_2 -Vierring (Symmetrie D_{2h}).

SUMMARY

The vibrational spectrum (IR and Raman) of the dimeric phenylmercurythiocyanate, $[(C_6H_5)HgSCN]_2$, was registered and assigned. The compound forms a four-membered Hg_2S_2 -ring with symmetry D_{2h} .

LITERATUR

- 1 J. S. THAYER, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 157.
- 2 J. MÜLLER UND K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) P1; *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, im Druck.
- 3 K. DEHNICKE, J. STRÄHLE, D. SEYBOLD UND J. MÜLLER, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 298.
- 4 R. OTTO, *J. Prakt. Chem.*, [2] 1 (1870) 182.
- 5 E. SÖDERBÄCK, *Ann. Chem.*, 419 (1919) 266.
- 6 H. SIEBERT, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, Springer, Berlin/Heidelberg/New York, 1966.
- 7 D. SEYBOLD, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, in Vorbereitung.

J. Organometal. Chem., 9 (1967) 11–17