

**Preliminary communication**

---

**ZUR STRUKTUR VON BIS(TRIMETHYLSILYL)QUECKSILBER**

P. BLECKMANN\*, M. SOLIMAN\*, K. REUTER und W.P. NEUMANN

*Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund, D-46 Dortmund 50,  
Postfach 50 05 00 (Deutschland)*

(Eingegangen den 19. Januar 1976)

**Summary**

Structural data of crystalline  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$  (I) have been determined by means of X-ray diffraction, IR, and Raman methods. The crystals are orthorhombic with  $a = 9.028$ ,  $b = 15.244$ ,  $c = 17.783$  Å. The space group is  $D_2^2$  ( $C222_1$ ) with 8 molecules in the unit cell. The Si—Hg bond length in the linear Si—Hg—Si system is  $2.500 \pm 0.005$  Å. Infrared and Raman investigations in solution also led to the linear structure.

---

**Einleitung**

Bis(trimethylsilyl)quecksilber  $\text{Me}_3\text{Si—Hg—SiMe}_3$  (I) hat wegen seiner Fähigkeit zu zahlreichen Substitutions- und Additionsreaktionen innerhalb der präparativen organischen Chemie erhebliche Bedeutung gewonnen [2]. Um die Reaktionsfähigkeit und die gelbe Farbe von I aus Bindungseigenschaften ableiten zu können, mussten Bindungsabstände und -winkel ermittelt werden. Daten für diese Strukturparameter wurden gewonnen aus einer kombinierten Anwendung der Röntgenbeugung und der Infrarot- und Ramanspektroskopie.

**Experimentelles**

I wurde aus Natrium-Amalgam und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  dargestellt\*\*. Die untersuchten Kristalle erhielten wir aus n-Hexan. Wegen ihrer geringen Stabilität gegen Röntgenlicht und der unregelmässigen Oberflächenbeschaffenheit misslangen Messungen am automatischen Röntgendiffraktometer. Die Strukturdaten wurden deshalb, bei häufigem Auswechseln des Kristalls, aus integrierten Weissenberg- und Präzessionsintensitäten ( $\text{Mo-K}_\alpha$  und  $\text{Cu-K}_\alpha$ ) bestimmt, die

---

\* Teil der Dissertation [1].

\*\* Analog zu Ref. 3.

Werte der Gitterkonstanten aus Reflexlagen in Debye-Scherrer-Aufnahmen. Wegen dieser experimentellen Schwierigkeiten konnten die Verfeinerungen noch nicht abgeschlossen werden (der  $R$ -Wert beträgt derzeit 0.15). Präparation und Justierung der Kristalle geschahen unter sorgfältigem Luftausschluss (Argonatmosphäre) und möglichst unter Lichtausschluss.

## Ergebnisse und Diskussion

I kristallisiert orthorhombisch ( $a = 9.028$ ;  $b = 15.244$ ;  $c = 17.783$  Å) in der Raumgruppe  $D_2^5$  ( $C222_1$ ) mit  $Z = 8$  Formeleinheiten. Die Atome Si—Hg—Si im einzelnen Molekül sind linear angeordnet. Die Länge der Hg—Si-Bindung beträgt  $2.500 \pm 0.005$  Å\*, ist also deutlich niedriger als die Summe der kovalenten Radien,  $1.48 + 1.18 = 2.66$  Å. Dies und die langwellige Absorptionsbande ( $\lambda_{\max} = 388$  nm,  $\epsilon = 300$ ;  $333$  nm,  $\epsilon = 1000$ ;  $\nu$  218 nm,  $\epsilon = 150000$ ; in Cyclohexan) legen einen Charge-Transfer-Übergang nahe.

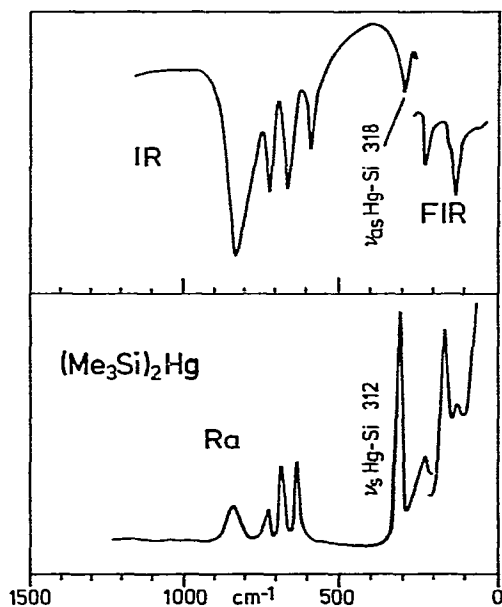


Fig. 1. Infrarot- und Ramanspektrum von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$  (kristallin).

Die Linearität der Si—Hg—Si-Atomordnung in I resultiert ebenfalls, sowohl für die Festsubstanz wie für Lösungen in Cyclohexan, aus Infrarot- und Ramanmessungen. Die Bande der symmetrischen (Hg—Si)-Valenzschwingung liegt bei  $312$   $\text{cm}^{-1}$ , sie erscheint nur im Ramanspektrum, die Bande der antisymmetrischen (Hg—Si)-Valenzschwingung bei  $318$   $\text{cm}^{-1}$ \*\* tritt nur im Infrarotspektrum auf (Fig. 1). Aus der Gültigkeit des Alternativverbots folgt die Existenz eines Symmetriezentrums in der Position des Hg-Atoms im Molekül und damit die Linearität der Si—Hg—Si-Anordnung.  $\nu_s = 312$  und  $\nu_{as} = 318$   $\text{cm}^{-1}$  für die (Hg—Si)-Valenzschwingungen folgt

\* Albright und Mitarbeiter fanden kürzlich in Octamethyl-2,4,6,8-tetrasilol-1,5-dimercura-cyclooctan einen Wert von  $2.503$  Å für die Länge der Si—Hg-Bindung [4].

\*\* Auch in Ref. 3 wird eine IR-Bande bei  $318$   $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

ebenfalls aus einer von uns berechneten Normalkoordinatenanalyse am Molekül I, wenn man eine Kraftkonstante von  $f \sim 1.50$  mdyn/Å für die Hg—Si-Bindung zugrundelegt. I ist in Äther monomer [3], ebenso (kryoskopisch bestimmt) in Benzol,  $0.05 M^*$ . Weitere Strukturuntersuchungen an I und analogen Verbindungen sind im Gange, um Aussagen über chemische und quantenmechanische Eigenschaften (Farbe) machen zu können.

### References

- 1 M. Soliman, Dissertation Universität Dortmund, in Vorbereitung.
- 2 s. z. B.: F. Werner, W.P. Neumann und H.-P. Becker, J. Organometal. Chem., 97 (1975) 389. Dort weitere Zitate.
- 3 E. Wiberg, O. Stecher, H.-J. Andrascheck, L. Kreuzbichler und E. Staude, Angew. Chem., 75 (1963) 516.
- 4 M.J. Albright, T.F. Schaaf, W.M. Butler, A.K. Hovland, M.D. Glick und J.P. Oliver, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 6261.

---

\* Versuche von F. Werner in diesem Laboratorium.