

Diphenylphosphin-kalium: 5.3 g *Diphenylphosphin* in 100 ccm Äther wurden mit einem Überschuß (2 g) *Kalium* in 100 ccm Äther unter Stickstoff erwärmt. Bereits bei Raumtemperatur entwickelte sich Wasserstoff. Nach insgesamt 2 stdg. Kochen hatte sich eine orangegelbe Suspension gebildet, die bei der Umsetzung mit Brombenzol quantitativ *Triphenylphosphin* lieferte.

DRAGO GRDENIĆ

Über die Molekülstruktur des *o*-Phenylen-quecksilbers. Eine röntgenographische Kristallstrukturbestimmung

Aus dem Laboratorium für Allgemeine und Anorganische Chemie der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät, Universität Zagreb, Jugoslawien
(Eingegangen am 11. Oktober 1958)

Die hexamere Struktur des *o*-Phenylen-quecksilbers, die unlängst von G. WITTIG und F. BICKELHAUPT vorgeschlagen wurde, wurde durch röntgenographische Untersuchungen der Kristalle bestätigt. Durch die Patterson-Synthese wurden die Lagen der Quecksilberatome im Sechseck direkt erhalten. Die Seitenlänge dieses Sechseckes beträgt 3.55 Å und der C—Hg-Abstand 2.15 Å. Die Kristalle sind monoklin holoeedrisch, die Raumgruppe ist $C_{2h}^5 - P2_1/n$, die Elementarzelle mit den Dimensionen $a = 19.28 \text{ \AA}$, $b = 8.16 \text{ \AA}$, $c = 10.40 \text{ \AA}$, $\beta = 105^\circ$, enthält zwei Moleküle.

Unlängst haben G. WITTIG und F. BICKELHAUPT¹⁾ bewiesen, daß *o*-Phenylen-quecksilber das sechsfache Molekulargewicht besitzt und daß es demnach nicht die früher angenommene²⁾ Struktur des Dimercura-dihydroanthracens hat. Die Autoren haben auf Grund der linearen C—Hg—C-Bindung eine Strukturformel dieser Molekel vorgeschlagen und mit Hilfe von Kalottenmodellen gezeigt, wie solch eine Molekel, mit sechs Quecksilber- und zwölf Kohlenstoffatomen im Ringe, ohne innere Spannungen bestehen kann.

Im hiesigen Laboratorium wurde zu dieser Zeit schon die röntgenographische Untersuchung von *o*-Phenylen-quecksilber begonnen, als Fortsetzung der Untersuchungen cyclischer Organoquecksilber-Verbindungen³⁾. So wurde zur Zeit, als die Veröffentlichung von Wittig und Bickelhaupt erschien, die Patterson-Projektion durchgerechnet. Wie man aus Abbild. 3 klar er sieht, hat diese Projektion die Strukturformel von Wittig und Bickelhaupt bestätigt, weil die sechseckig gelagerten Maxima des Hg—Hg-Vektors unzweideutig die Molekülgröße sowie die Lage der Quecksilberatome bestimmt haben.

Zu Beginn dieser Untersuchungen war geplant, alle Parameter der Kristallstruktur zu bestimmen, um so die genauen Atomabstände sowie die Größe der Valenzwinkel zu ermitteln. Im Laufe der Arbeit hat es sich indessen gezeigt, daß dieses Ziel nicht vollständig hätte er-

¹⁾ Chem. Ber. **91**, 883 [1958].

²⁾ L. VECCHIOTTI, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2275 [1930].

³⁾ D. GRDENIĆ, Acta crystallogr. [Copenhagen] **5**, 367 [1952].

reicht werden können, und daß die zu erwartenden Resultate die aufzuwendende Mühe und Arbeitszeit nicht gelohnt hätten. Neben den bekannten Schwierigkeiten der Lokalisierung leichter Atome in Gegenwart von schweren traten nämlich auch andere Hindernisse auf. Alle geprüften Kristalle – etwa zehn – waren Zwillinge, so daß die Absorptionskorrektur nicht genau durchgeführt werden konnte. Außerdem sind die Moleküle im Gitter so gelagert, daß man aus den Projektionen die genauen Parameter der Kohlenstoffatome wegen Überlagerungen nicht hätte gewinnen können. Aus all diesen Gründen wurde die weitere Erforschung der Kristallstruktur in jener Phase eingestellt, als die über die Molekel erzielten Resultate genügend allgemeine Informationen ergaben, die für den Chemiker interessant sind. Diese Informationen sind folgende:

Die Quecksilberatome bilden ein regelmäßiges Sechseck (Abbild. 1 a) mit der Seitenlänge 3.55 ± 0.05 Å. Nimmt man die Länge der C–C-Bindung im Benzol zu 1.40 Å an (was bei den meisten aromatischen Verbindungen der Fall ist) sowie den Winkel C–C–Hg zu 120° , so beträgt die Bindungslänge Hg–C unter der Voraussetzung,

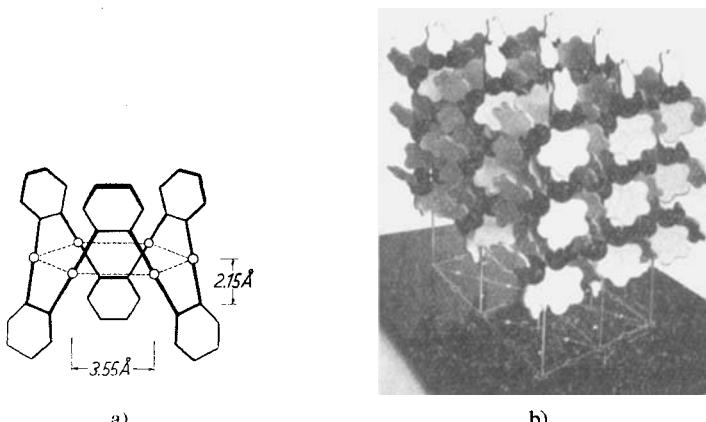


Abbildung 1. Struktur des *o*-Phenylen-quecksilbers: a) Molekülstruktur, schematisch; b) Modell der Kristallstruktur, aus zwölf Elementarzellen bestehend, in der Richtung der Diagonale [101] gesehen

dass die Bindung C–Hg–C linear ist, 2.15 ± 0.05 Å. Dieser Wert stimmt mit allen bis jetzt auf röntgenographischem Wege gewonnenen Ergebnissen gut überein, nämlich 2.06 Å beim Methyl-quecksilberchlorid⁴⁾, 2.15 Å beim Chlor-quecksilber-methoxy-cyclohexan⁵⁾ sowie 2.14 Å beim Quecksilber-diäthylenoxyd³⁾.

Im Kristallgitter nehmen die Moleküle Lagen in Symmetriezentren ein. Da die Gleichheit aller C–Hg–C-Bindungen und Winkel im *o*-Phenylen-quecksilber stereochemisch notwendig ist, ist somit gleichzeitig die Symmetrie $D_{3d}-\bar{3}^2/m$ bewiesen, weil in dieser höheren Symmetrie auch das Symmetriezentrum inbegriffen ist.

Die Lagerung der Moleküle in der Raumgruppe $C^{5}_{2h}-P2_1/n$ ist typisch für organische Verbindungen, weil sie eine ideale Packung von Molekülen komplizierter Form ermöglicht, wie dies das Modell der Abbild. 1 b veranschaulicht. Durch dieses Modell

⁴⁾ D.R. GRDENIĆ und A.I. KITAIGORODSKII, J. physik. Chem. (russ.) **23**, 1161 [1949]; C.A. **44**, 1301^h [1950].

⁵⁾ A.G. BROOK und G.F. WRIGHT, Acta crystallogr. [London] **4**, 50 [1951].

konnte man die schon früher erwähnte Eigenschaft des *o*-Phenylen-quecksilbers, Zwillingskristalle zu bilden, schön verständlich machen.

Frau M. SOMOGJI-MARKOVIĆ sei besonders für die Darstellung der Präparate gedankt, Fräulein G. HUNDRIĆ für die Berechnungen der Fourier-Summe und Herrn M. MALEK für die Modellherstellung. Dem INSTITUT R. BošKOVIĆ sei für die Bereitstellung der Röntgenapparatur bestens gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung und Kristallisation des Präparates

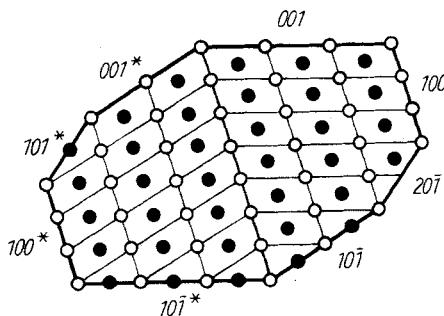
o-Phenylen-quecksilber wurde nach L. VECCHIOTTI²⁾ dargestellt. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisieren aus heißem Pyridin (2 g in 100 ccm Pyridin) gereinigt. Auf diese Weise konnten aber keine für röntgenographische Zwecke geeigneten Kristalle erhalten werden, da sie nach Trennung von der Mutterlauge in ein weißes Pulver zerfielen. Nach Versuchen mit verschiedenen Lösungsmitteln wurde γ -Picolin gewählt. Durch langsames Verdampfen einer γ -Picolinlösung wurden Kristalle der durchschnittlichen Größe $0.03 \times 0.06 \times 1.0$ mm gewonnen.

2. Gitterkonstanten, Raumgruppe und Zwillingsbildung

Die Kristalle sind monokline, nach der *b*-Achse verlängerte, auf beiden Seiten zugespitzte Prismen. Die nach den Schwenk- und Weißenberg-Aufnahmen mit CuK α -Strahlung bestimmte Elementarzelle hat folgende Dimensionen: $a = 19.28$ Å, $b = 8.16$ Å, $c = 10.40$ Å, $\beta = 105^\circ$. Die Dichte, pyknometrisch in Dekalin bestimmt, ist $\rho = 3.57$ g/cm³, so daß die Anzahl von Molekülen $C_{36}H_{24}Hg_6$ in einer Elementarzelle $Z = 2$ beträgt (ber. $\rho = 3.49$ g/cm³).

Alle Schwenk-Aufnahmen um [001] hatten eine äquatoriale Symmetrieebene, was durch Zwillingsbildung mit einer Zwillingsachse [001] erklärt wird. Dies wurde auch durch Weißenberg-Aufnahmen um [010] bestätigt, welche die $h0l$ -Reflexe beider Kristallindividuen registrierten.

Da die Periode $a = 19.28$ Å fast gleich der Diagonalperiode $d[101] = 19.17$ Å und der Winkel $\beta = 105^\circ$ ist, durchdringen sich beide Kristalle beim Zusammenwachsen so, daß sie



Abbild. 2. Zwillingsbildung bei *o*-Phenylen-quecksilber (idealisiert). Die Flächen eines Kristallindividuums sind zur Unterscheidung vom anderen mit einem *) gekennzeichnet.

einen Zwilling bilden, welcher mit einem optischen Goniometer kaum zu bestimmen ist. Infolge der geringen Dicke der Kristalle war auch die Zwillingsnaht nicht feststellbar. Aus der idealisierten Zeichnung in Abbild. 2, wo $a = d[101]$ gemacht wurde, ersieht man deutlich, wie die Kristallflächen, welche den Formen {001} und {101} eines Kristallindividuums angehören,

durch die Formen $\{10\bar{1}\}$ und $\{20\bar{1}\}$ des anderen Kristallindividuums im Zwilling ersetzt werden. Außerdem wurden auch Weißenberg-Aufnahmen um $[100]$ und $[001]$ gemacht, welche zusätzliche Angaben lieferten.

Es erschienen im allgemeinen alle Reflexe hkl , alle Reflexe $h0l$ mit gerader Summe $k + l$, sowie alle Reflexe $0k0$ mit geradem k ; demzufolge ist die Raumgruppe $C_{2h}^5 - P2_1/n$.

3. Bestimmung der Struktur

Alle Reflexe $h0l$ wurden nach Weißenberg mit der Technik des mehrfachen Films aufgenommen. Die Intensitäten der Reflexe wurden im Vergleich zu einer Intensitätsskala visuell geschätzt. Die Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Der Lorentzsche sowie der Polarisationsfaktor wurden in üblicher Weise eingeführt.

Die Patterson-Projektion auf (010) wurde mittels der Bevers-Lipson-Streifen im Intervall von 6° berechnet (Abbildung 3). Da sich die Molekel im Symmetriezentrum befindet, ist die Lage

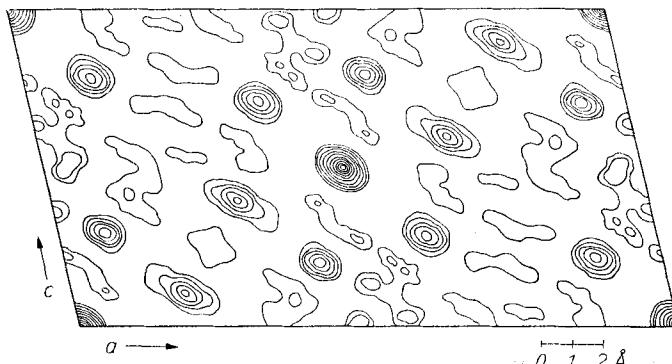


Abbildung 3. Patterson-Synthese auf die (010)-Ebene. Die den Vektoren $Hg - Hg$ entsprechenden Maxima liegen in einem Sechseck

aller sechs Quecksilberatome in der Projektion durch drei Koordinatenpaare definiert. Diese wurden in üblicher Weise aus den Patterson-Maxima erhalten. Die y -Koordinate wurde durch Probieren aus den $0k0$ -Reflexen erhalten und ist nicht so genau wie es die x - und z -Koordinaten sind, aber dennoch so genau, daß der $Hg \dots Hg$ -Abstand auf $\pm 0.05 \text{ \AA}$ bestimmt werden konnte. Die Koordinatenwerte sind in der Tab. aufgeführt.

Koordinaten der Quecksilberatome

	x	y	z
Hg^{-1}	0.185	-0.124	0.098
Hg^{-2}	0.071	-0.215	0.292
Hg^{-3}	-0.118	-0.092	0.204

Die Molekel ist also gegen die Projektionsebene (010) geneigt. Ihre Lage kann man definieren, indem man die Neigung der Sechseckebene der Quecksilberatome gegenüber (010) wie folgt bestimmt: Die längere Diagonale des Sechsecks, welche das Atom Hg^{-2} passiert, bildet mit der Ebene (010) den Winkel $\phi = 30^\circ$, und ihre Projektion auf (010) bildet mit der a -Achse den Winkel $\chi = 78^\circ$. Die kürzere Sechseckdiagonale über die Atome Hg^{-2} und Hg^{-3} bildet mit (010) den Winkel $\psi = 6^\circ$. Eine solche Molekülanordnung ermöglicht eben die beste Packung, wie man an Hand des Modells feststellen konnte.