

Preliminary communication

**VERSCHIEDENE STRUKTUREN VON β -DIKETONDERIVATEN
 DES QUECKSILBERS**

WULF DEPMEIER ^b, KLAUS DIETRICH ^a, KLAUS KÖNIG ^a, HANS MUSSO* ^a
 und WILLY WEISS ^a

*Institut für Organische Chemie ^a und Institut für Kristallographie ^b der Universität Karlsruhe,
 D-7500 Karlsruhe (B.R.D)*

(Eingegangen den 20. Juni 1986)

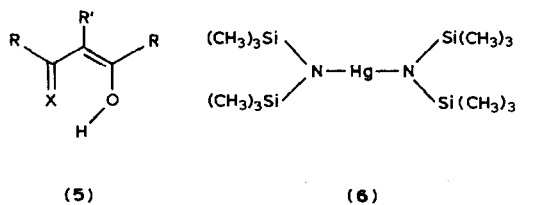
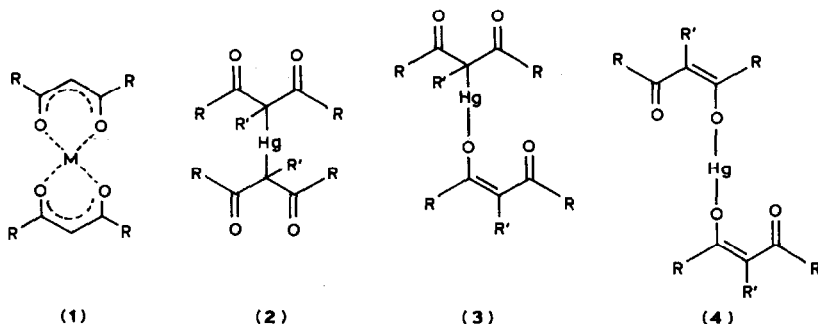
Summary

In β -diketones the mercuric ion is bound to carbon atoms even if the central carbon atom is hindered by bulky groups (e.g. *i*-propyl, *t*-butyl) or if one oxygen is replaced by nitrogen. In the case of a sulfur atom replacing an oxygen, however, the ligands come into contact with the Hg^{2+} at the sulfur atoms; this is shown by X-ray crystal structure analysis.

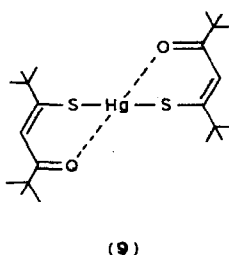
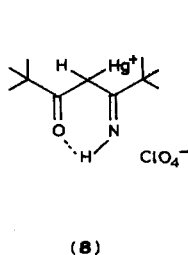
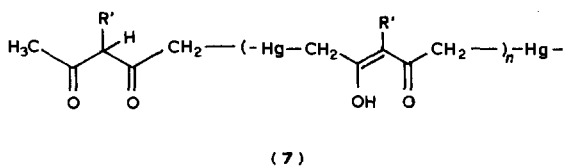
β -Dicarbonylverbindungen (**5**, X = O) lagern die Kationen der allermeisten Metalle symmetrisch in Chelatkomplexen vom Typ 1 ein, in denen das Metall von beiden Sauerstoffatomen gleich weit entfernt ist. Nur das zweiwertige Quecksilber wird von den mittleren C-Atomen der Enolate etwa im Abstand von 2.13 Å auf etwa 180° koordiniert, die Struktur **2** (R = CH₃ und *t*-C₄H₉, R' = H) wurde für Kristalle spektroskopisch und durch Röntgenstrahlbeugungsanalyse bewiesen [1,2]. In Lösung konnten im Falle ein R = C₃F₇ kleine Anteile an Enolatstrukturen wie **3** und **4** NMR-spektroskopisch erkannt werden [3].

Jetzt wurde versucht, durch immer grösser werdende Reste am C(3) des Acetylacetons das Quecksilber von C(3) an den Sauerstoff zu verdrängen [4]. Das geht aber nicht, wie wir gleich sehen werden. Versucht man aber, mit Ersatz eines Sauerstoffatoms durch Stickstoff oder Schwefel, das Quecksilberion an das Heteroatom zu locken, so hat man beim Schwefel Erfolg [5].

Bei der Reaktion von 3-Methyl- und 3-Ethylacetylaceton (**5b** und **5c**) mit Bis-(hexamethyldisilylamino)quecksilber **6** [6] erhält man in Pentan recht schnell 2/1 Verbindungen, die nach den Spektren im Festkörper vollständig, in Lösung weitgehend als C–Hg–C gebundene Strukturen **2** zu formulieren sind. In CDCl₃-Lösung kann man zusätzliche Signale den Enolatstrukturen **3** und **4** zuordnen, doch übersteigt deren Anteil 10% (**3b**) und 5% (**3c**) nicht. Beim 3-Phenylacetylaceton **5f** sind die Strukturverhältnisse analog, im Kristall liegt **2f** vor; in Lösung erkennt man



	R	R'	X
a	CH ₃	H	O
b	CH ₃	CH ₃	O
c	CH ₃	C ₂ H ₅	O
d	CH ₃	i-C ₃ H ₇	O
e	CH ₃	t-C ₄ H ₉	O
f	CH ₃	C ₆ H ₅	O
g	CH ₃	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	O
h	t-C ₄ H ₉	H	NH
i	t-C ₄ H ₉	H	S



in CDCl₃ kein enolgebundenes Quecksilber (3f), sondern durch Zersetzung etwas freien Liganden 5f, in Pyridin-*d*₃ aber etwa 50% 3f. Setzt man 3-Isopropyl- und 3-*t*-Butyl-acetylaceton (5d und 5e) mit 6 um, so bilden sich erst in Tagen und in mässigen Ausbeuten schwerlösliche Quecksilberverbindungen, die im Gegensatz zu den Vorgenannten beide Komponenten im Verhältnis 1/1 enthalten und höhermolekular sind. Aus den IR- und ¹H NMR-Spektren geht hervor, dass hauptsächlich die Methylgruppen reagiert haben und über CH₂-Hg-CH₂-Brücken verknüpfte Ketten 7 vorliegen müssen, in denen kleine Anteile an -CH₂-Hg-O-C-Enolstrukturen nicht auszuschliessen sind. Aus 3-Mesitylacetylaceton 5g und 6 bildete

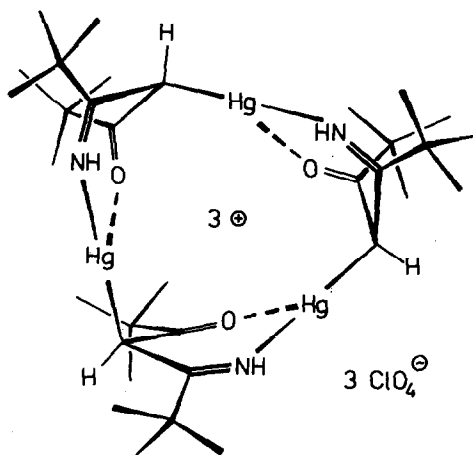


Fig. 1. Vorläufiges Strukturbild des trimeren Kations vom Quecksilberperchloratkomplex **8** im Kristall, das noch verfeinert werden muss.

sich auch ohne Lösungsmittel keine Quecksilberverbindung. Es gelingt also schon durch voluminöse Substituenten in 3-Stellung des Acetylacetons die Bindung des Quecksilbers an das mittlere C-Atom zu verhindern, es weicht aber nicht an den Sauerstoff aus, sondern hauptsächlich an die viel weniger aciden Methylgruppen der Acetylreste.

Ersetzt man im Dipivaloylmethan ein Sauerstoffatom durch den Stickstoff einer Iminogruppe oder Schwefel (**5h** und **5i**) so können daraus auch kristallisierte Quecksilberverbindungen hergestellt werden. Die ^1H - ^{199}Hg -Kopplung von 323 Hz am H(3) Signal bei 4.95 ppm in ^1H -NMR-Spektrum des Hg-Perchloratkomplexes **8** (Schmp. 225°C) zeigt eindeutig, dass mit $\text{X}=\text{NH}$ das Metall noch an C(3) gebunden wird. Die Kristallstrukturanalyse durch Röntgenstrahlbeugung zeigt, dass im Kristall cyclische trimere Triaktionen vorliegen, in denen das Quecksilber annähernd linear (174°) den mittleren Kohlenstoff des einen (2.12 – 2.17 Å) und den Stickstoff (2.02 – 2.06 Å) des anderen Liganden bindet. (Fig. 1). Die Sauerstoffatome sind auch auf das Metall gerichtet, doch mit deutlich grösserem Abstand (2.46 – 2.50 Å). Die Strukturanalyse des Monothioderivates (Schmp. 50 – 51°C) beweist die Bindung an den Schwefel, wie es bereits früher [5] aus den Spektren des damals nur ölig isolierten Präparates abgeleitet wurde. Die asymmetrische Einheit der monoklinen Kristalle enthält 4 Moleküle **9**, in denen zwei Liganden mit den Schwefelatomen im mittleren Abstand von 2.35 Å wieder fast linear (176°) am Quecksilber gebunden sind und die Sauerstoffatome in Abständen von 2.6 – 2.7 Å die zweite Koordinationssphäre bilden [7] (Fig. 2). Im Kristall sind die vier Moleküle über die Nebenvalenzen Hg–S' mit Abständen von 3.19 – 3.23 cyclisch assoziiert. Alle *t*-Butylgruppen zeigen sehr grosse Temperaturfaktoren. Eine *t*-Butylgruppe in jedem Ligandmolekül ist fehlgeordnet, so dass die Verfeinerung nur bis zu einem *R*-Wert von 8.3% (*R*_w 5.7%) führte.

Weitere Versuche mit Chelatliganden, die gleichzeitig neben Enolat-C-Atomen sowohl Sauerstoff wie auch Stickstoff und Schwefel als Kontaktatome zum Quecksilber anbieten, sollen zeigen, welche geometrische Anordnung in der Koordinationssphäre dieses und anderer Metallionen bevorzugt ist.

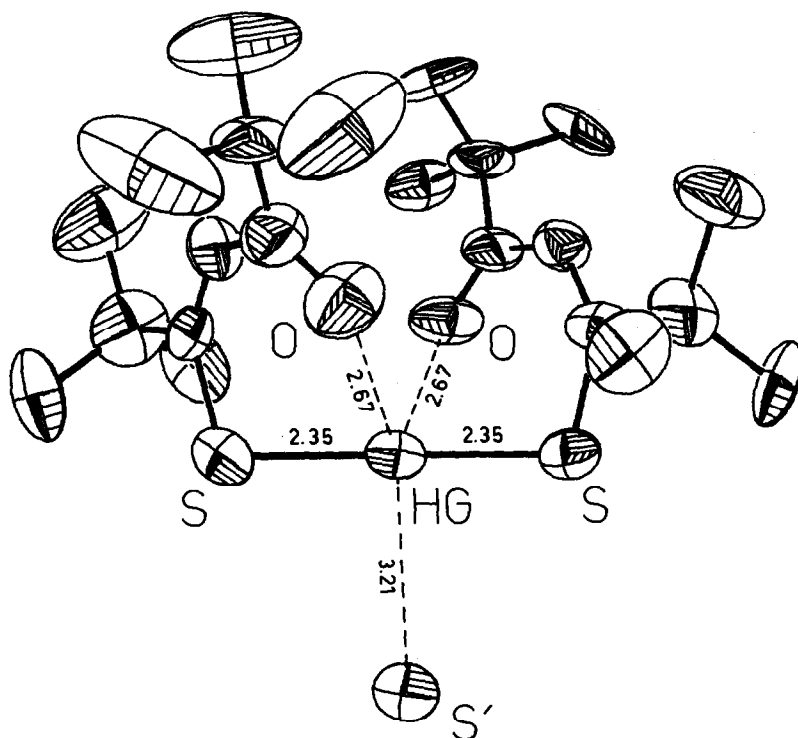


Fig. 2. Molekül aus der Kristallstrukturanalyse des Monothiodipivaloymethanderivates von Hg^{2+} 9.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für grosszügige Unterstützung, Frau I. Süss, Frau I. Mayer und Frau P. Gunst danken wir für viele spektroskopische und analytische Daten sowie Herrn G. Mattern für die Hilfe bei der Strukturanalyse.

Literatur

- 1 D. Gibson, *Coordination Chem. Rev.* 4 (1969) 225;
B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr and H. Musso, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 239; *Angew. Chem. Internat. Edit.* 10 (1971) 225
- 2 R. Allmann, K. Flatau and H. Musso, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3067
- 3 R.H. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 6664.
- 4 W. Weiss, Dissertation Universität Karlsruhe, 1982.
- 5 K. Dietrich, Dissertation Universität Karlsruhe, 1974;
K. Dietrich, H. Musso and R. Allmann, *J. Organomet. Chem.*, 93 (1975) 15.
- 6 U. Wannagat and H. Niederprüm, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1540;
H. Burger, W. Sawodny and U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 113.
- 7 Grösse des Kristalls aus Methanol: $0.4 \times 0.4 \times 0.2$ mm; Gitterkonstanten: a 27.669, b 15.405, c 28.082 Å, β 114.67°, V 10877.16 Å³; Z 16; $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{S}_2\text{Hg}$, M 599.3, Dichte: ber. 1.464, gef. 1.433 g cm⁻³; Raumgruppe: $P2_1/n$; Temp. -20°C; Mo- K_α -Strahlung λ 0.71069 Å, μ 58.18 cm⁻¹, $F(000) = 4766.97$, Parameterzahl: 962, Reflexe 9357, Gewichtung: wght $1/\sigma^2(F)$; R 8.29, R_w 5.76%. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51924, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.