

Zur Struktur von Cycloheptaschwefel

Von *Isao Kawada* und *Erwin Hellner*^[*]

Wir befassen uns mit der Aufklärung der Struktur des von *Max Schmidt* et al. dargestellten^[1,2] ersten Schwefelringes mit ungerader Gliederzahl, Cycloheptaschwefel.

S₇ kristallisiert in hellgelben Nadeln, die sich bei Raumtemperatur rasch zersetzen. Zur röntgenographischen Untersuchung eines ca. 3 mm langen und 0.2 mm dicken Kristalls war deshalb eine Tieftemperatur-Einrichtung für die Weissenberg-Kamera notwendig (Kühlung durch N₂-Strom auf $-80 \pm 1^\circ\text{C}$)^[3]. Die Aufnahme der Schichten hk0 bis hk5 mit CuK α -Strahlung ergab die kristallographischen Daten: $a = 21.77 \pm 0.04$, $b = 20.97 \pm 0.04$, $c = 6.09 \pm 0.01$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $d_{\text{exp}} (20^\circ\text{C}) = 2.090$, $d_{\text{r0}} (-80^\circ\text{C}) = 2.144$ g cm⁻³; $Z = 16$.

Als Auslöschungssymbol wurde C₇••a gefunden; die Raumgruppe ließ sich jedoch noch nicht eindeutig festlegen. Die zunächst untersuchte xy-Projektion gehört zur Ebenengruppe pgg mit $a' = a/2$ und $b' = b/2$. Von 137 unabhängigen hk0-Reflexen wurden die Intensitäten visuell geschätzt und die Phasen der 40 stärksten Reflexe ($E \geq 1.0$) nach der Symbolischen Additionsmethode eindeutig bestimmt. Eine mit diesen Werten berechnete Fourier-Synthese zeigt fünf ringförmig angeordnete Maxima, zwei davon mit doppeltem Gewicht, d.h. ein Projektionsbild des siebengliedrigen Ringes.

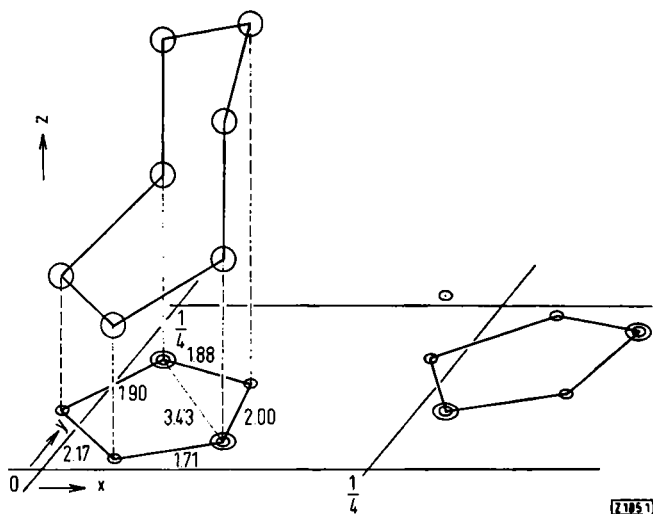


Abb. Perspektive eines Cycloheptaschwefelmoleküls und seine xy-Projektion (Abstände in Å).

Die gefundenen x- und y-Parameter wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Für die beiden Doppelformen setzten wir den doppelten Strukturfaktor von Schwefel ein. Nach sechs Zyklen betrug der R-Wert für alle 137 Reflexe 20.9%, für die beobachteten Reflexe allein 12.7%.

Aus dem Projektionsbild kann man auf einen sesselförmigen siebengliedrigen Ring schließen; in der Projektion auf die xy-Ebene überlappen sich zweimal zwei Atomlagen (vgl. Abb.).

Eingegangen am 9. März 1970 [Z 185]

[*] Dr. I. Kawada [**] und Prof. Dr. E. Hellner
Mineralogisches Institut der Universität
355 Marburg, Deutschhausstraße 10

[**] Neue Adresse:
National Institute for Researches in Inorganic Materials
Bunkyo-ku, Honkomagome 2-28-60
Tokio (Japan)

[1] *M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf u. E. Wilhelm*, *Angew. Chem.* 80, 660 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 632 (1968).

[2] *B. Block*, Dissertation, Universität Würzburg 1968.

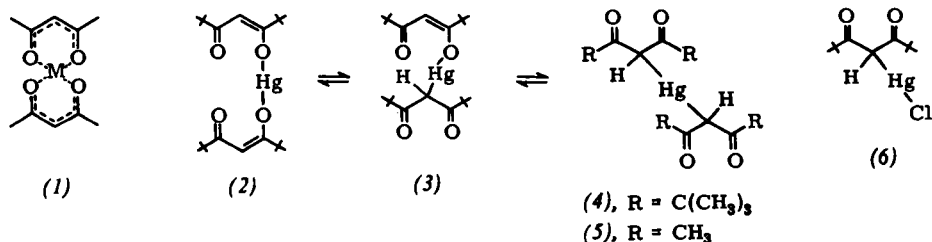
[3] Herrn Dipl.-Phys. *U. Sondermann* sei für die Umrüstung des Gerätes gedankt.

Zur Struktur der Quecksilberverbindungen von 2,4-Pentandion (Acetylaceton) [1]

Von *Karsten Flatau* und *Hans Musso*^[**]

Metalle bilden in der Regel^[2,3] mit 2,4-Pentandion lösliche Chelatkomplexe vom Typ (1), in denen das Metallatom von beiden Sauerstoffatomen gleich weit entfernt ist und ein symmetrischer Bindungsausgleich vorliegt. Da Quecksilber zur linearen Koordination von zwei organischen Liganden neigt^[4], war es von Interesse, die Struktur der Hg-Derivate des 2,4-Pentandions aufzuklären. Die Chelate (1) erkennt man an der breiten langwelligen C—O-Bande im IR-Spektrum um 1580 cm^{-1} ^[5]. Der Quecksilberkomplex des 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandions weist jedoch eine scharfe C—O-Bande bei 1678 cm^{-1} auf. *Nonhebel* hat deshalb die offene Enolat-Struktur (2) für diese Verbindung vorgeschlagen^[6]. Wir können nun zeigen, daß Quecksilber an das mittlere C-Atom solcher β -Diketone gebunden ist.

Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb.) des nach^[6] dargestellten Komplexes enthält bei Raumtemperatur ein scharfes Signal bei -1.18 ppm (gegen TMS, intern) für zwei äquivalente tert.-Butylgruppen und ein breites bei -5.05 ppm für das Proton am mittleren C-Atom. Bei -40°C spaltet dieses in vier schärfere Signale auf: Das intensivste bei -4.86 ppm ist von zwei symmetrischen Satelliten mit je ca. 10% der Gesamtintensität umgeben, was eine H—C—Hg-Kopplung von $J = 221.0$ Hz mit ¹⁹⁹Hg anzeigt, das zu ca. 18% im natürlichen Quecksilber vorkommt und einen Kernspin $I = 1/2$ besitzt; das schwächste Signal bei -5.75 ppm wird olefinischen Protonen der Enolate (2) oder (3) zugeordnet, die zu ca. 3% neben (4) im Gleichgewicht vorhanden sind. Auch an der Seite des tert.-Butylsignals wird so bei tiefem Feld eine Aufspaltung sichtbar (d in Abb.). Bei Zugabe von 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion (7) nimmt die Intensität der den Strukturen (2) und (3) zugeordneten Signale zu. Bei Zugabe von Quecksilber(II)-chlorid ist die H—C—Hg-Kopplung nicht mehr erkennbar, und es erscheinen die Signale des Kom-



plexes (6) bei -5.16 und -1.20 ppm, der auch isoliert werden kann, was die Gleichgewichtseinstellung (4) + $\text{HgCl}_2 \rightleftharpoons 2$ (6) anzeigt. Im Bereich des Enolprotons von (7) bei -10.89 ppm ist in den Spektren der Komplexe kein Signal zu beobachten.

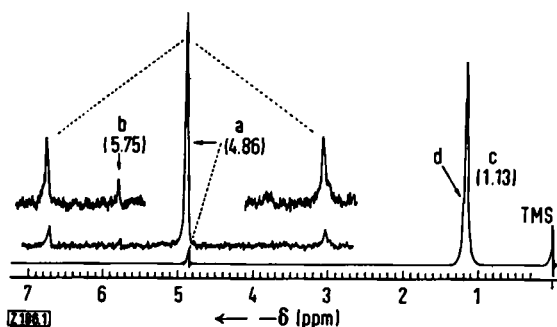
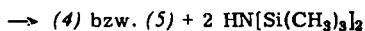
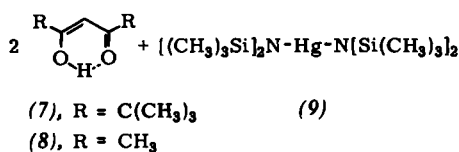


Abb. ^1H -NMR-Spektrum von Bis(dipivaloylmethyl)quecksilber(II) (4) in CDCl_3 bei -40°C . a: HC (Keton), b: HC (Enol); c: $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ (Keton), d: $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ (Enol).

Die Halbwertsbreite und Koaleszenz des -5ppm -Signals hängt von der Darstellungsmethode für (4) und offensichtlich von Quecksilbersalzspuren ab^[7]. Die quecksilbersalzfreien Verbindungen (4) und (5) erhält man am besten durch Umsetzung der β -Diketone (7) bzw. (8) mit Bis(hexamethyl-disilylamido)quecksilber^[8,9] (9) in trockenem Äther. So gelang es erstmals, das sehr schwerlösliche (5)



analysenrein darzustellen. Die bekannten Synthesewege^[10,11] führen stets zu Produkten, die OH, Acetat oder Cl als Liganden, ca. 3% zu wenig Kohlenstoff und im IR-Spektrum mehrere intensive Banden im C=O-Bereich enthalten^[12]. Da reines (5) wie (4) in KBr eine scharfe C=O-Bande bei 1678 cm^{-1} aufweist, muß auch hier das Metall an das mittlere C-Atom gebunden sein und „Quecksilber(II)-acetylacetonat“ entsprechend formuliert werden.

Bis(diacetylmethyl)quecksilber(II) (5)

Zur Lösung von 3.24 g (9) in 30 ml wasserfreiem Äther gibt man unter Rühren eine Lösung von 12.02 g Acetylaceton (8) in 50 ml Äther, wobei sofort ein feinkristalliner, farbloser Niederschlag entsteht; Ausbeute 2.51 g (100%). Nach Umkristallisieren aus viel Acetylaceton zersetzt sich (5) oberhalb 254°C . Die Verbindung ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich.

Analog erhält man 91% Bis(dipivaloylmethyl)quecksilber(II) (4), Fp = $195-197^\circ\text{C}$ (Zers.), dessen IR-Spektrum mit dem eines nach^[6] aus (7) und Quecksilber(II)-acetat hergestellten Präparates übereinstimmt.

Eingegangen am 10. März 1970 [Z 186]

[*] Dr. K. Flatau und Prof. Dr. H. Musso
 Institut für Organische Chemie der Universität
 75 Karlsruhe 1, Postfach 6380

[1] 7. Mitteilung über organische Metallkomplexe. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. — 6. Mitteilung: M. Kuhr u. H. Musso, *Angew. Chem.* 81, 150 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 147 (1969).

[2] E. A. Lingafelter u. R. L. Braun, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 2951 (1966); F. A. Cotton u. R. Eiss, *ibid.* 90, 38 (1968).

[3] H. Musso u. H. Junge, *Chem. Ber.* 101, 801 (1968).

[4] G. Schwarzenbach u. G. Anderegg, *Z. anorg. allg. Chem.* 282, 286 (1955).

[5] H. Musso u. H. Junge, *Spectrochim. Acta* 24 A, 1219 (1968).

[6] D. C. Nonhebel, *J. chem. Soc. (London)* 1963, 738; G. S. Hammond, D. C. Nonhebel u. C. H. S. Wu, *Inorg. Chem.* 2, 73 (1963).

[7] Das gleiche Problem trat bei der Strukturbestimmung von Dicyclopentadienylquecksilber auf. D. West, M. C. Woodville u. M. D. Rausch, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 5649 (1969); W. Kitching u. B. F. Hegarty, *J. organometallic Chem.* 16 P 39 (1969).

[8] Nach dieser Methode stellte J. Lorberth Dicyclopentadienylquecksilber dar [*J. organometallic Chem.* 19, 189 (1969)]. Wir danken Herrn Dr. Lorberth, Marburg, für die Überlassung von Bis(hexamethyl-disilylamido)quecksilber.

[9] H. Bürger, W. Sowodny u. U. Wannagat, *J. organometallic Chem.* 3, 113 (1965).

[10] F. Gach, *Mh. Chem.* 21, 113 (1900).

[11] G. T. Morgan u. H. W. Moss, *J. chem. Soc. (London)* 105, 189 (1914).

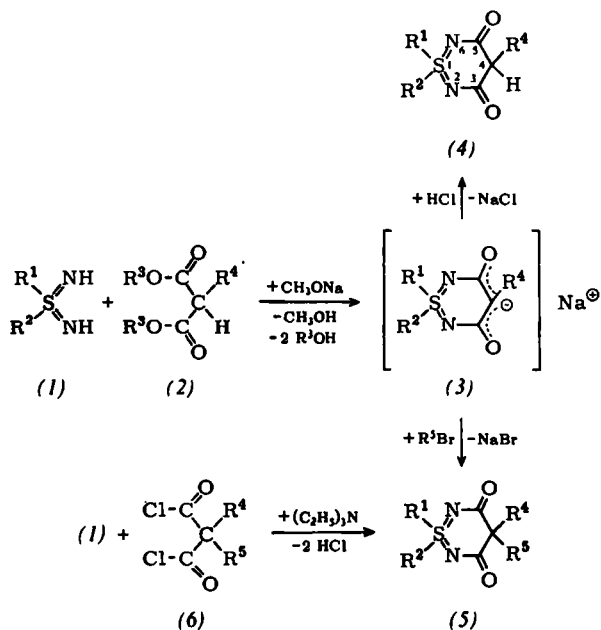
[12] Anmerkung bei der Korrektur (29. 4. 1970): Auch F. Bonati u. G. Minghetti versuchten vor kurzem vergeblich, reines (5) auf den üblichen Wegen herzustellen [*J. organometallic Chem.* 22, 5 (1970)].

Zur Kondensation von S,S-Dialkyl-schwefeldiimiden mit Malonsäureestern

Von Manfred Haake[*]

S,S-Dialkyl-schwefeldiimide (1), die durch Chloraminierung von Thioäthern zugänglich sind^[1], lassen sich mit Estern (2) der un- sowie monosubstituierten Malonsäure in Gegenwart von Natriummethanolat zu den neuartigen 3,5-Dioxo-3H-4,5-dihydro-1,2,6-thia^(IV)diazinen (4) kondensieren.

Nach Lösen einer äquivalenten Menge Natrium in wasserfreiem Methanol und Zugabe der Komponenten (1) und (2) wurde einen Tag unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten nach längerem Stehen teilweise die Natriumsalze (3) aus. Die Verbindungen (4) wurden durch Neutralisation mit verd. Salzsäure und Extraktion des Rückstandes mit siedendem Isopropanol isoliert, aus dem sie beim Abkühlen kristallisierten.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Fp (°C)	Ausb. (%)
(4a)	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	190	52
(4b)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	206	67
(4c)	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H	245	34
(4d)	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	181	55
(5a)	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	195	44
(5b)	CH ₃	CH ₃	—	CH ₃	CH ₃	215	42