

Rudolf Allmann*, Karsten Flatau und Hans Musso

Über organische Metallkomplexe, IX¹⁾

Die Struktur der Quecksilberverbindungen des Acetylacetons und Dipivaloylmethans

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Marburg* an der Lahn und dem Institut für Organische Chemie der Universität (TH) Karlsruhe

(Eingegangen am 14. April 1972)

IR- und NMR-Spektren zeigen an, daß in den Titelverbindungen das Quecksilber an das mittlere C-Atom der Ketoformen gebunden ist. Die Röntgenstrukturanalyse am Bis(dipivaloylmethan)-quecksilber (**12**) bestätigt dieses Ergebnis.

Organic Metal Complexes, IX¹⁾

The Structure of Mercury Derivatives of Acetylacetone and Dipivaloylmethane

In the title compounds mercury is bound to the central carbon-atom of the keto form as shown by i.r. and n.m.r. spectroscopy and confirmed by X-ray analysis of bis(dipivaloylmethyl)mercury (**12**).

Die meisten leichten und schweren Metalle bilden mit enolisierbaren, offenen oder *cis*-fixierten β -Diketonen Chelatkomplexe, in denen beide Metall-Sauerstoffabstände gleich groß sind (**1**)^{1,2)}. Quecksilber dagegen neigt dazu, zwei einwertige Liganden linear anzuordnen. Deshalb erscheint es notwendig, die bisher unbekannte Struktur des lange bekannten Bis(acetylaceton)-quecksilbers zu bestimmen³⁾.

*Gach*⁴⁾ gab für eine aus Quecksilberoxid und Acetylaceton erhaltene Verbindung die Struktur **4** an, *Morgan* und *Moss*⁵⁾ sowie *Hassanein* und *Hewaidy*⁶⁾ bevorzugten die Chelatstruktur **2**, ohne daß Beweise vorlagen. Auf Grund der spitzen und intensiven Carbonylbande im Schwingungsspektrum im Bereich für konjugierte Ketone hat *Nonhebel*⁷⁾ für die Quecksilberverbindungen von Acetylaceton (1684/cm), Biiso-

1) VIII. Mitteil.: *B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr* und *H. Musso*, *Angew. Chem.* **83**, 239 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 225 (1971).

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

3) Vorläufige Mitteil.: *H. Musso* und *K. Flatau*, *Angew. Chem.* **82**, 390 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 379 (1970).

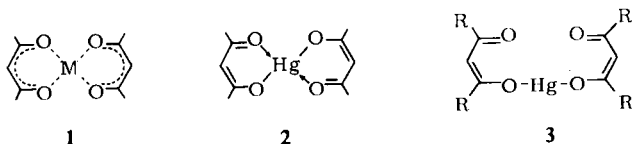
4) *F. Gach*, *Mh. Chem.* **21**, 113 (1900).

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

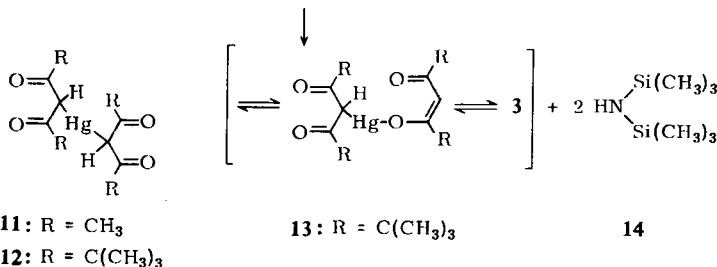
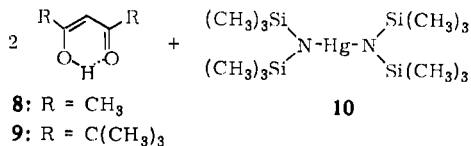
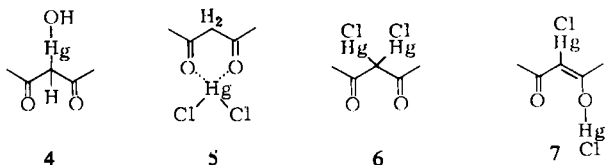
6) *M. Hassanein* und *I. F. Hewaidy*, *Z. anorg. allg. Chem.* **373**, 80 (1970).

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

butyryl (1684/cm) und Dipivaloylmethan (1678/cm) offene Enolatstrukturen **3** vorgeschlagen, denn β -Diketonchelate vom Typ **1** weisen im IR-Spektrum ausnahmslos sehr breite, langwellig verschobene C=O-Banden um 1580/cm auf⁸⁾. Zuletzt haben *Paolini*⁹⁾ sowie *Bonati* und *Minghetti*¹⁰⁾ Komplexe aus Acetylaceton und Quecksilberchlorid erhalten, die sie als **5**, **6** und **7** formulieren.



Die Nacharbeitung zeigte bald, daß man aus Acetylaceton (**8**) bzw. dessen Natriumsalz und Quecksilbersalzen oder Quecksilberoxid kein analysenreines Bis(acetylaceton)-quecksilber erhalten kann. Die Präparate zeigen stets zu wenig Kohlenstoff in der Analyse und enthalten noch Acetat oder Chlorid. Wendet man jedoch die Methode an, die *Lorberth*¹¹⁾ zur Darstellung des Dicyclopentadienyl-quecksilbers benutzte, so isoliert man bei der Umsetzung von Acetylaceton (**8**) mit Bis(hexamethylsilylamino)-quecksilber (**10**)¹²⁾ in trockenem Äther sofort und quantitativ



8) *H. Musso und H. Junge*, Spectrochim. Acta **24**, A 1219 (1968).

9) *L. Paolini*, Gazz. chim. ital. **75**, 78 (1945); **89**, 2171 (1959).

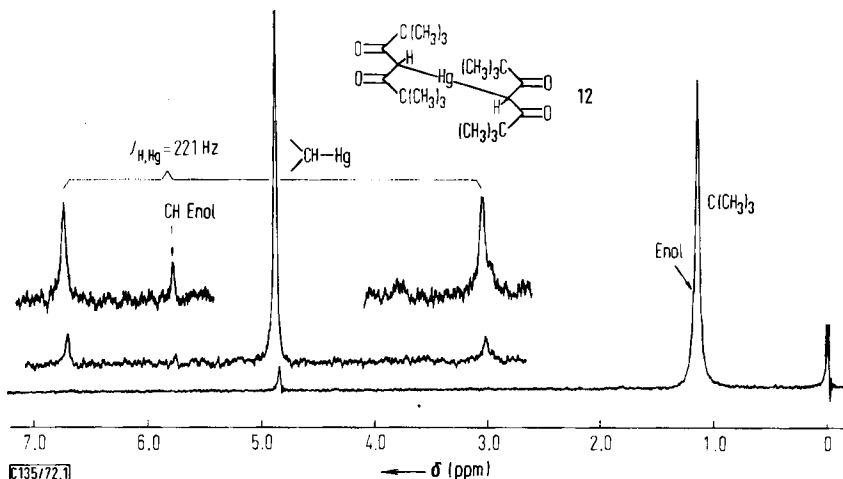
10) *F. Bonati und G. Minghetti*, Angew. Chem. **80**, 664 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 629 (1968); J. organomet. Chem. **22**, 5 (1970).

11) *J. Lorberth*, J. organomet. Chem. **19**, 189 (1969).

12) *H. Bürger, W. Sowodny und U. Wannagat*, J. organomet. Chem. **3**, 113 (1965).

einen feinkristallinen, in den üblichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslichen Niederschlag, dessen Analysenwerte auf die Summenformel $\text{HgC}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ passen. Die intensive und spitze Carbonylbande im IR-Spektrum dieser Verbindung liegt bei 1678/cm.

Die Synthese des Quecksilberkomplexes mit Dipivaloylmethan (**9**) gelingt analog aus **9** und **10**. Auch hier fällt die Verbindung sofort frei von Verunreinigungen an, da Hexamethyldisilylamin (**14**) leicht löslich und flüchtig ist. Dieser Komplex ist gut löslich und sublimierbar, so daß hier auch die üblichen Methoden⁷⁾ reine Präparate liefern können. Im IR-Spektrum tritt die C=O-Streckschwingung in der Bandenform und Frequenz (1678/cm) genau wie bei der Verbindung des Acetylacetons auf. Das NMR-Spektrum zeigt in CDCl_3 bei Raumtemperatur zwei Signale; bei δ 1.18 ppm absorbieren die beiden äquivalenten tert.-Butylgruppen und bei 5.05 ppm das Proton am mittleren C-Atom. Kühlt man die Lösung, so spalten die Signale auf. Unterhalb 0°, am besten bei -30 bis -40° , ist das C—H-Signal bei 4.86 ppm von zwei Satelliten mit je ca. 10% der Gesamtintensität umgeben, und weiterhin erkennt man ein schwaches Signal bei 5.75 ppm (Abbild. 1). Die Satelliten müssen auf der Kopplung dieses



Abbild. 1. NMR-Spektrum des Bis(dipivaloylmethan)-quecksilbers (**12**) in CDCl_3 bei -40°

Protons mit dem Quecksilberisotop ^{199}Hg beruhen, das zu 18% in natürlichem Quecksilber enthalten ist und den Kernspin $I = 1/2$ besitzt. Die Größe der Kopplung von 221 Hz zeigt an, daß eine $-\text{Hg}-\text{CH}$ -Gruppierung vorhanden sein muß, und ist mit einer Formulierung $-\text{Hg}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}-$ nicht zu vereinbaren¹³⁾. Deshalb ist in diesem Komplex das Quecksilber wie in Formel **12** an die mittleren C-Atome der Liganden gebunden.

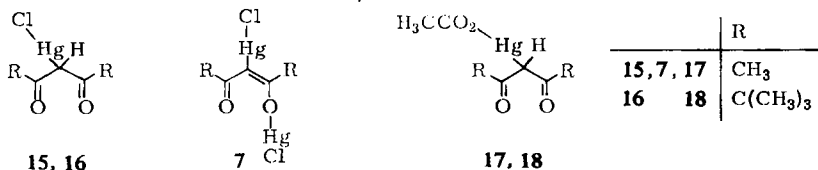
¹³⁾ Über ^{199}Hg -CH-Kopplungen vgl. *M. L. Maddox, S. L. Stafford und H. D. Kaesz, Advances in Organometallic Chemistry* **3**, 40 (1965); *J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, High Resolution NMR-Spectroscopy*, Vol. 2, S. 1099, Pergamon Press, Oxford 1966; *H. E. Zieger und J. D. Roberts, J. org. Chemistry* **34**, 2826 (1969); *K. A. McLauchlan und J. Wilkinson, Chem. Commun.* **1969**, 858.

Das schwache Signal bei δ 5.75 ppm muß einem Olefinwasserstoff einer Enolform zugeordnet werden, die zu ca. 5% mit der Diketoform **12** im Gleichgewicht steht. Durch Zumischen von Dipivaloylmethan (**9**) werden dieses Signal und eine Schulter am Fuße des tert.-Butylsignals bei tieferem Feld intensiver. Deshalb erscheint es sinnvoll, für die Lösung ein Gleichgewicht zwischen Komplexen anzunehmen, in denen das Quecksilber seinen Platz zwischen C- und O-Atomen wechselt, wobei Strukturen wie **13** und **3** vorliegen dürften.

Das NMR-Spektrum zeigt also an, daß der Komplex aus Dipivaloylmethan und Quecksilber in Chloroformlösung mindestens zu 95% in der C-gebundenen Diketoform **12** vorliegt. Diese Lösung zeigt eine spitze C=O-Bande bei 1685/cm. Da der Komplex im Kristall im IR-Spektrum mit dem aus Acetylaceton in der C=O-Bande bei 1678/cm (KBr) übereinstimmt, muß auch das Bis(acetylaceton)-quecksilber als C-Hg-Struktur **11** formuliert werden.

Quecksilberchlorid und Acetatkomplexe

In diesem Zusammenhang wurde natürlich auch versucht, stöchiometrische Komplexe aus den β -Diketonen **8** und **9** mit Quecksilberchlorid und Quecksilberacetat darzustellen. Unter geeigneten Bedingungen kann man kristallisierte Verbindungen isolieren, die auf ein Mol β -Diketon ein Mol und zwei Mol Quecksilberchlorid bzw. ein Mol Quecksilberacetat enthalten. Der Bis-Quecksilberchlorid-Komplex von **9** liegt noch nicht analysenrein vor.



In den Mono-Quecksilberchlorid-Komplexen entspricht das IR-Spektrum den Verbindungen **11** und **12**; deshalb muß das Metall auch hier an das mittlere C-Atom der Diketoform wie in Formel **15** und **16** gebunden sein. Der Bis-Quecksilberchlorid-Komplex **7** zeigt im IR-Spektrum deutlich eine intensive C=C-Bande, wie es im Enolacetat¹⁴⁾ und Enoläther¹⁵⁾ des Acetylacetons gefunden wird (Tab.), deshalb wird dieser Verbindung die Struktur **7** zugeordnet. Da die NMR-Spektren nur ein Signal für die Methyl- bzw. tert.-Butylgruppe enthalten, muß ein rascher Platzwechsel des Quecksilberchloridrestes von einem Sauerstoffatom zum anderen stattfinden.

Die Quecksilberacetat-Komplexe verursachen beide im IR-Spektrum intensive C=O-Banden bei 1687 bzw. 1684/cm, was auf eine Bindung des Metalls an das mittlere C-Atom der Diketoform hindeutet. Die Bande bei 460/cm kann auch einer C-Hg-Schwingung zugeordnet werden. Da die Verbindungen jedoch mehrere Banden im Bereich von 1700 bis 1590 aufweisen, kann aus dem IR-Spektrum alleine die Struktur nicht eindeutig abgeleitet werden. Die antisymmetrische und symmetrische Streckschwingung der Carboxylgruppe im Quecksilberacetat bei 1560 und 1400/cm

¹⁴⁾ R. West, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3242 (1958).

¹⁵⁾ R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff und R. R. Brattain, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1068 (1949).

sind in den Spektren der Komplexe stärker aufgespalten (17: 1657 (oder 1631) und 1248/cm, 18 um 1580 und bei 1309/cm). In den Komplexen mit 8 und 9 muß der Acetatrest über etwas andere Hg—O-Abstände an das Metall gebunden sein als im Kristall des Quecksilberacetats selbst. Das Signal für das einzelne Proton im NMR-Spektrum des gut löslichen Komplexes 18 liegt bei δ 5.21 ppm und beweist dessen Struktur, denn es muß wie in 12 einer CH—Hg-Gruppierung zugeordnet werden; ein Enolproton C=CH—C sollte bei tieferem Magnetfeld auftreten (8 δ 5.61; 9 5.71 ppm). Zum gleichen Ergebnis kamen kürzlich unabhängig *Fish, Lundin* und *Haddon*¹⁶⁾, die eine CH—Hg-Kopplung von 314 Hz im NMR-Spektrum von 18 beobachten konnten.

Quecksilber ist jedoch nicht das einzige Metall, daß der Umklammerung eines chelatfähigen Liganden widerstehen kann. Es sind ionische Komplexe des *Platin*s bekannt, in denen ein Molekül Acetylaceton zweizählig über die Sauerstoffatome, ein anderes mit dem mittleren C-Atom nur eine der Koordinationsstellen am Metall beansprucht^{17–19)}. Die für beide Bindungstypen charakteristischen IR-Banden¹⁷⁾

Tab. IR-Banden der Quecksilber-Komplexe und von Modellverbindungen; 1500–1700/cm (geschätzte Intensitäten 1–10) in KBr

	β -Diketon		Enol	
			C=O	C=C
Bis(acetylaceton)-Hg (11)	1678 (10)	1642 (3)	—	—
Acetylaceton-HgCl (15)	1684 (10)	1643 (2)	—	—
Acetylaceton-(HgCl) ₂ (7)			1668 (7)	1602 (10)
Bis(dipivaloylmethan)-Hg (12)	1678 (10)	1650 (2)	—	—
Dipivaloylmethan-HgCl (16)	1689 (10)			
Acetylaceton-enolacetat	1761 (7)	Ester	1695 (5)	1633 (7)
Acetylaceton-enoläthyläther			1672 (3)	1580 (7)
Hg-Acetat			C—O _{as}	C—O _s
			1560 (10)	1400 (6)
Acetylaceton-Hg-Acetat (17)	1687 (10)	1657 (10)	1631 (10)	1248
Dipivaloylmethan-Hg-Acetat (18)	1684 (10)	1651 (2)	1618 (5)	1580 (8) 1309
			Chelat:	
[Bis(acetylaceton)-PtCl] [⊖] K [⊕]	1695	1653	1570, 1565, 1546, 1522	
[Tris(acetylaceton)-Pt] [⊖] K [⊕]	1679, 1658, 1642		1570, 1556	
Bis(acetylaceton)-Pt			1565, 1555, 1527	

sind zum Vergleich in der Tab. mit aufgeführt. Auch bei *Gold*²⁰⁾ und *Antimon*^{21, 22)} gibt es C-gebundene Strukturen. Diese Eigenschaft ist beim Quecksilber eigentlich zu erwarten; ist doch dessen Bindung zum Kohlenstoff fester als zum Sauerstoff²³⁾.

¹⁶⁾ R. H. Fish, R. E. Lundin und W. F. Haddon, Tetrahedron Letters [London] 1972, 921.

¹⁷⁾ G. T. Behnke und K. Nakamoto, Inorg. Chem. 7, 330 (1968).

¹⁸⁾ J. Lewis und C. Oldham, J. chem. Soc. [London] A 1966, 1453, 1456; 1965, 6740.

¹⁹⁾ R. Mason, G. B. Robertson und P. J. Pauling, J. chem. Soc. [London] A 1969, 485.

²⁰⁾ D. Gibson, B. F. G. Johnson, J. Lewis und C. Oldham, Chem. and Ind. 1966, 342; D. Gibson, B. F. G. Johnson und J. Lewis, J. chem. Soc. [London] A 1970, 367.

²¹⁾ H. A. Meinema und J. G. Noltes, J. organomet. Chem. 16, 257 (1968).

²²⁾ Weitere Literatur: D. Gibson, Coord. Chem. Rev. [Amsterdam] 4, 225 (1969); J. P. Fackler, Progr. Inorg. Chem. 7, 388 (1968), und l. c.¹⁾.

²³⁾ E. G. Rochow, D. T. Hurd und R. N. Lewis, The Chemistry of Organometallic Compounds, S. 118, John Wiley, New York 1957.

Austauschreaktionen

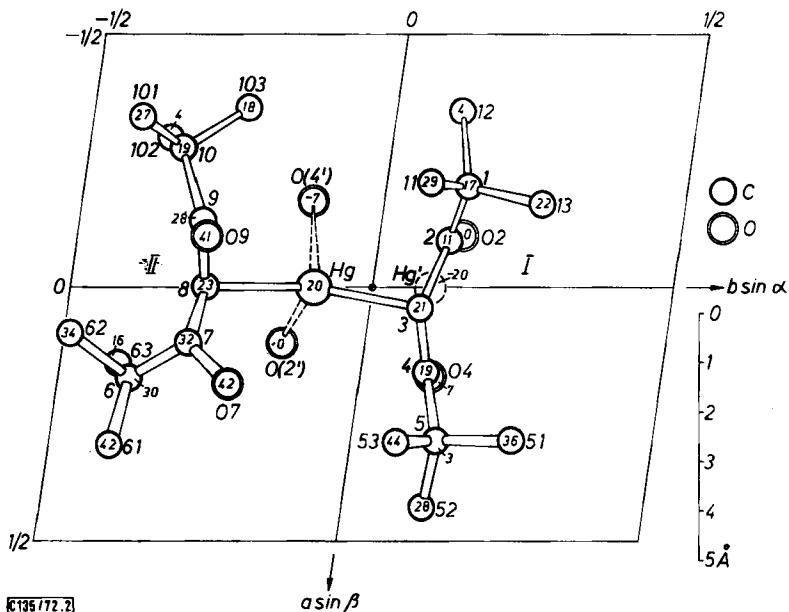
Setzt man die Komplexe **11** und **12** mit Quecksilberchlorid in Chloroform um, so erhält man die Komplexe **7** und **16**, was man im Falle des gut löslichen **12** auch NMR-spektroskopisch verfolgen kann. Die Komplexe **12** und **7** reagieren mit Kupferacetat und Palladiumchlorid zu den entsprechenden Chelatkomplexen des Kupfers und Palladiums. Es gelang nicht, die Kupfer- und Palladiumkomplexe von **8** und **9**, selbst mit einem großen Überschuß an Quecksilbersalzen, zur Reaktion zu bringen.

Röntgenstrukturanalyse des Bis(dipivaloylmethan)-quecksilbers (**12**)

Die aus Benzol erhaltenen glasklaren Kristalle der Verbindung **12** zersetzen sich langsam bei Bestrahlung mit Röntgenlicht und werden dabei innerhalb eines Tages schwarz. Aus Weißenberg-Aufnahmen wurden zunächst die Raumgruppe und die Gitterkonstante bestimmt: $P\bar{1}$, $a = 10.62 \pm 0.01$, $b = 12.37 \pm 0.01$, $c = 10.28 \pm 0.01$ Å, $\alpha = 90.8 \pm 0.1^\circ$, $\beta = 111.5 \pm 0.1^\circ$, $\gamma = 97.8 \pm 0.1^\circ$, $V = 1243$ Å³, $Z = 2$ Moleküle pro Zelle, $D_m = 1.51$ g/ccm. Da die Intensität der Reflexe fast ausschließlich von dem einen Quecksilber-Atom der asymmetrischen Einheit bestimmt wird (an der Quadratsumme der Ordnungszahlen ist Hg zu 85.5% beteiligt), konnten die Quecksilber-Koordinaten direkt aus den Filmaufnahmen erschlossen werden: $x, y, z = 0.000, -0.096, 0.199$.

Die Intensitätsmessung erfolgte auf einem Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100. Da mit diesem Gerät zur Bestimmung der Kristallorientierung nur 1/2 Stunde benötigt wird, konnten die Messungen mit kaum strahlengeschädigten Kristallen begonnen werden. Die Messung eines Kristalls mit Mo-K_α-Strahlung (Graphitmonochromator, 16 mA, 50 kV) wurde nach jeweils 48 Stunden abgebrochen, da nach dieser Zeit die Intensität der Referenzreflexe auf ungefähr 90% der Anfangswerte abgesunken war. Insgesamt wurden 4 Kristalle vermessen, um alle Reflexe bis $\vartheta = 25^\circ$ zu erfassen. Nach Angleichung und Mittelung der 4 Meßreihen wurde der Datensatz noch etwas weiter beschränkt auf $\sin \vartheta/\lambda \leq 0.5$ ($\vartheta_{\max} = 20.8^\circ$, 2581 unabhängige Reflexe, davon 217 unbeobachtet). Diese Daten ergaben schon für das Quecksilber-Atom allein einen konventionellen R -Wert von 17%. Eine Differenz-Fourier-Analyse ergab dann die Lage der übrigen 26 Atome (außer H). Die anschließende Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für Quecksilber und isotropen für die übrigen Atome ergab einen abschließenden R -Wert von 6.0%.

Die Methylgruppen des Halbmoleküls II (Abbild. 2) weisen sehr große Temperaturschwingungen auf ($\bar{B} = 12.6$ Å², für I: $\bar{B} = 7.0$ Å²), ebenso die Sauerstoffatome O(7) und O(9) ($\bar{B} = 9.3$ Å²). Die Sauerstoffatome O(2) und O(4) des Halbmoleküls I dagegen sind mit Nebenbindungen an das Hg-Atom des am Nullpunkt invertierten Moleküls gebunden ($\text{Hg} \cdots \text{O} = 2.70$ Å, vgl. Abbild. 2) und zeigen entsprechend niedrigere Temperaturfaktoren ($\bar{B} = 4.5$ Å²). In den vorliegenden Kristallen bildet also das Bis(dipivaloylmethan)-quecksilber Doppelmoleküle um den Nullpunkt der Elementarzelle. Die Atomabstände zu allen anderen Nachbarmolekülen sind größer als 3.67 Å. Nur drei (CH₃) \cdots (CH₃)-Kontakte sind kürzer als 3.8 Å. Im Prinzip könnte das Hg-Atom noch zu einem weiteren Dion zwei weitere Hg \cdots O-Nebenbindungen ausbilden, was aber im vorliegenden Fall durch die voluminösen



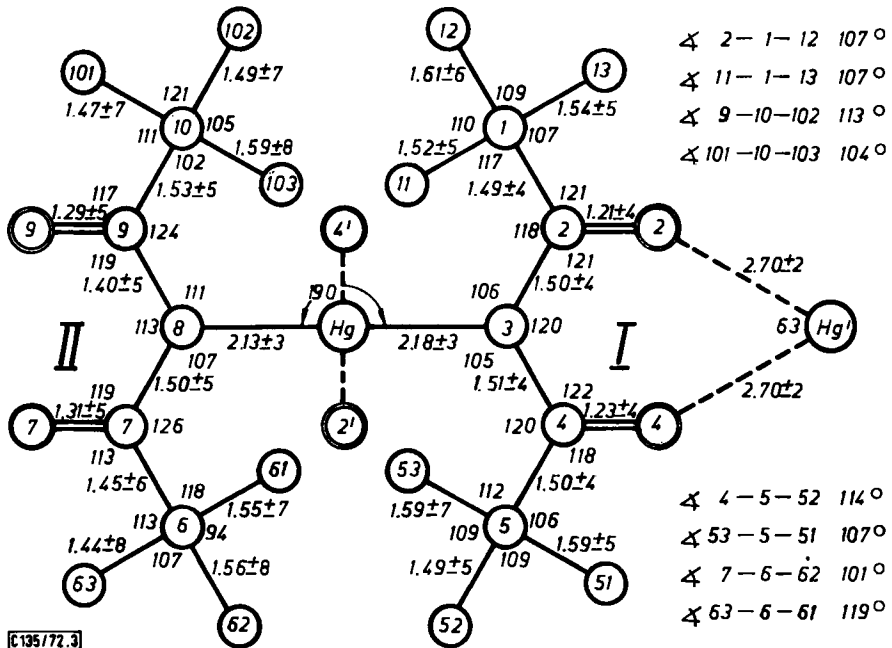
Abbild. 2. Projektion eines Moleküls Bis(dipivaloylmethan)-quecksilber (12) parallel [001]. Die kleinen Zahlen in den Kreisen sind die Werte der z -Koordination $\cdot 10^2$, die großen Zahlen geben die Numerierung der Atome an (wie in Abbild. 3). Von dem zentrosymmetrischen zum Nullpunkt gelegenen Molekül sind nur die Lagen von Hg' , $O(2')$ und $O(4')$ eingezeichnet

tert.-Butylgruppen verhindert wird. So werden offensichtlich (vgl. Abbild. 2) durch die Bildung der Doppelmoleküle die tert.-Butylreste von II nach außen gedrängt. Bei einem Ersatz durch kleinere Methylgruppen (in 11), sollte die Gruppierung



aber möglich sein, wodurch dann kettenförmige Molekülaggregate entstehen würden. Vielleicht ist das der Grund für die sehr geringe Löslichkeit von 11.

Vernachlässigt man die $Hg \cdots O$ -Nebenbindungen, so weicht das Molekül nur wenig von der Symmetrie $C_{2h} \cdot 2/m$ ab. Die Pseudospiegelebene geht dabei durch die Linie $C(3) - Hg - C(8)$ und steht ungefähr senkrecht auf der Zeichenebene von Abbild. 2. Die Diengruppen der beiden Halbmoleküle stehen also in *trans*-Stellung zueinander. In Lösung sollten alle tert.-Butylreste gleichwertig sein, entsprechend die Sauerstoffatome. Im Rahmen der großen Fehlerbreite ($\sigma C-C = 0.04 - 0.06 \text{ \AA}$, für die tert.-Butylreste von II bis 0.08 \AA) weichen auch im Kristall gleichartige $C-C$ und $C-O$ -Abstände nicht signifikant voneinander ab und entsprechen im Rahmen dieser Fehler den Literaturwerten. Die Werte des Halbmoleküls I sind dabei repräsentativer als die des stark schwingenden und etwas verbogenen Halbmoleküls II.



Abbild. 3. Atomabstände und -winkel in Bis(dipivaloylmercury) (12). Die Fehler der Winkel betragen $\sigma = 3-5^\circ$ (für \sphericalangle C-Hg-C: $\sigma = 1^\circ$)

Die Hg-C-Abstände ($\bar{d} = 2.16 \pm 0.03 \text{ \AA}$) sind etwas größer als in entsprechenden Verbindungen ($d = 2.07 \text{ \AA}^{24}$). So beträgt z. B. im $C_7H_7OHg \cdot C_7H_6O_2N^{25}$ mit der Gruppierung C-Hg-N der Abstand Hg-C(sp²) $2.04 \pm 0.04 \text{ \AA}$, Hg-N $2.14 \pm$

0.04 \AA und Hg \cdots O $2.56 \pm 0.03 \text{ \AA}$. Berücksichtigt man den anderen Hybridisierungszustand des C-Atoms mit 0.03 \AA , so ist dieser Hg-C-Abstand immer noch 0.09 \AA kürzer als in 12. Die Nebenbindung Hg \cdots O ($\bar{d} = 2.70 \pm 0.02 \text{ \AA}$) von 12 ist zwar länger als der Vergleichsabstand von 2.56 \AA , aber immer noch um 0.2 \AA kürzer als die Summe der van der Waals'schen Radien von Sauerstoff und metallischem Quecksilber ($1.40 + 1.51 = 2.91 \text{ \AA}$). Alle anderen Hg \cdots O- und Hg \cdots C-Abstände sind größer als 2.94 \AA und können deshalb nicht mehr als Nebenbindungen interpretiert werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung, Herrn J. Lorberth, Marburg, für eine Probe Bis(hexamethyl-disilylamino)-quecksilber, dem Rechenzentrum der Universität Marburg für die Durchführung der Rechnungen zur Strukturbestimmung, Herr H. P. Jepsen zeichnete die Abbildungen 2 und 3.

²⁴ L. E. Sutton, Tables of Interatomic Distances, Suppl., Chem. Soc., London 1965.

²⁵ Y. Kobayashi, Y. Iitaka und Y. Kido, Bull. chem. Soc. Japan 43, 3070 (1970).

Beschreibung der Versuche

Schmp.: Kofler-Heiztischmikroskop, korrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer 421 und 225; NMR: Varian S-60-A und HA-100, TMS als innerer Standard; Massenspektren: Atlas CH 4.

Bis(acetylaceton)-quecksilber (11): Zur Lösung von 3.24 g *Bis(hexamethylsilylamino)-quecksilber (10)*¹² in 30 ccm trockenem Äther gab man rasch unter Rühren 12.02 g *Acetylaceton (8)* in 50 ccm trockenem Äther zu. Sofort fiel ein farbloser feinkristalliner Niederschlag (Nadeln) aus, der nach ca. 1 Stde. abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet wurde: 2.51 g (100%, bezogen auf 10); Zers. ab 250°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Acetylaceton erhält man kleine Plättchen vom Schmp. 254° (Zers.). — IR (KBr): 1678, 1642, 1420, 1384, 1164, 1032, 1005, 971, 935, 848, 674, 631/cm.

HgC₁₀H₁₄O₄ (398.8) Ber. C 30.11 H 3.54 Hg 50.30
 Gef. C 30.04 H 3.54 Hg 50.47
 Mol.-Gew. 400 (massenspektrometr.)

Die Verbindung ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch nicht löslich, in heißem Acetylaceton zu ca. 30 mg in 10 ccm, und zersetzt sich beim Sublimationsversuch i. Hochvak.

Bis(dipivaloylmethan)-quecksilber (12)

a) Aus 1.08 g 10 und 2.0 g *Dipivaloylmethan (9)* wurden in 30 ccm trockenem Äther wie bei 11 1.08 g (91%) eines farblosen feinkristallinen Produktes vom Schmp. 195–197° erhalten, das in allen Eigenschaften mit dem unter b) erhaltenen Präparat übereinstimmte.

b) Aus 7.0 g 9 in 100 ccm Äthanol und 5.6 g *Quecksilberacetat* in 50 ccm Wasser erhielt man nach *Nonhebel*⁷⁾ und nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol 5.9 g (27%) farblose Plättchen vom Schmp. 214–219° (Lit.⁷⁾: 215–224°, die nach Sublimation i. Hochvak. von 198–202° schmolzen. Aus Benzol erhält man gelegentlich auch derbe quaderförmige Kristalle, die im IR-Spektrum mit den Plättchen übereinstimmen. — IR (KBr): 2965, 1678, 1650, 1475, 1390, 1376, 1363, 1320, 1097, 1011, 978, 892, 850, 754, 597, 567, 503, 459/cm.

HgC₂₂H₃₈O₄ (567.2) Ber. C 46.59 H 6.75 Hg 35.37
 Gef. C 46.59 H 6.91 Hg 34.67
 Mol.-Gew. 559 (osmometr. in Benzol), 568 (massenspektrometr.)

Die Verbindung löst sich leicht in allen polaren Lösungsmitteln.

NMR (CDCl₃), 25°, δ (ppm): s 1.18 (36, CH₃), s 5.05 (1 Hg—CH); —30°: s 1.09 (CH₃ Keton), s 1.17 (CH₃ Enol), s 4.75 (Keton Hg—CH, J = 215.2 Hz), s 5.61 (CH Enol); —60°: s 4.81 (Hg—CH, J = 221.8 Hz), s 5.71 (CH Enol).

Acetylaceton-quecksilberchlorid (15): Zu einer Lösung von 40.0 g *Quecksilber(II)-chlorid* in 800 ccm Wasser wurden unter Rühren 10.0 g *Acetylaceton (8)* gegeben. Nach wenigen Min. begann ein farbloser Niederschlag auszufallen, der nach 1 Stde. abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, im Vakuumexsiccator getrocknet und dreimal aus Aceton umkristallisiert wurde: 3.9 g (28%) farblose quaderförmige Kristalle vom Schmp. 148–154°. — IR (KBr): 1684, 1643, 1410, 1380, 1346, 1186, 1168, 1055, 1017, 968, 843, 667, 637, 566, 521, 378, 330, 301/cm.

C₅H₇O₂·HgCl (335.2) Ber. C 17.92 H 2.11 Cl 10.57 Hg 59.85
 Gef. C 17.86 H 2.20 Cl 10.60 Hg 60.37
 Mol.-Gew. 336 (massenspektrometr.)

Die Verbindung löst sich leicht in Dioxan und Aceton, wenig in CHCl₃, in anderen organischen Lösungsmitteln praktisch nicht und läßt sich nicht sublimieren.

NMR (Aceton- d_6), 25°, δ (ppm): s 2.27 (CH₃); -30°: s 2.30 (CH₃); s 5.61 (Hg-CH).

Paolini⁹) erhielt unter diesen Bedingungen eine Verbindung vom Schmp. 70°, Bonati und Minghetti¹⁰) geben zwar einen Schmp. 152° an, fanden aber zu C₅H₆O₂Hg₂Cl₂ passende Analysen. Bei genauer Nacharbeitung der Lit.¹⁰) konnten gelegentlich auch Rohprodukte mit Analysenwerten erhalten werden, die zwischen den für 15 und 7 lagen.

Acetylaceton-bis(quecksilberchlorid) (7): Eine Mischung aus Lösungen von 3.0 g *Acetylaceton* (8) in 30 ccm Äthanol, 12.0 g *Quecksilber(II)-chlorid* in 300 ccm Wasser und 6.0 g Natriumacetat (in 50 ccm Wasser) wurde 15 Min. bei Raumtemp. gerührt. Nach Abtrennen des Niederschlages, dreimaligem Umkristallisieren aus Aceton und Trocknen i. Hochvak. (2 Stdn. 25°) erhielt man 3.9 g (23%) farblose feine Plättchen, die sich ab 225° unter Gasentwicklung zersetzten und ab 240° schwarz färbten. — IR (KBr): 1668, 1602, 1352, 1216, 1184, 1015, 989, 619, 571, 502, 370, 336, 311/cm.

C₅H₆O₂Hg₂Cl₂ (570.2) Ber. C 10.53 H 1.06 Cl 12.44 Hg 70.36

Gef. C 10.75 H 1.05 Cl 12.35 Hg 69.53

Von dieser Verbindung lösen sich ca. 1.0 g in 100 ccm Aceton und 0.1 g in 100 ccm CHCl₃; in den meisten anderen Lösungsmitteln ist sie unlöslich und sie zersetzt sich beim Sublimationsversuch i. Hochvak. — NMR (Aceton- d_6), δ (ppm): 2.39 (CH₃).

Bonati und Minghetti¹⁰) gaben für eine auf anderem Wege hergestellte Verbindung die gleiche Formel und ein sehr ähnliches IR-Spektrum an, aber einen Zers.-P. von 200–210°.

Dipivaloymethan-quecksilberchlorid (16): Eine Mischung der Lösungen von 0.50 g *Dipivaloymethan* (9) in 10 ccm Äthanol, 0.40 g *Quecksilber(II)-chlorid* in 15 ccm Wasser und 1.0 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser wurde 15 Min. gerührt. Als der farblose Niederschlag zu verklumpen begann, wurde er abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert. Man erhielt 265 mg (27%) lange feine Nadeln vom Schmp. 165 bis 180°. Läßt man die Nadeln einen Tag unter der Mutterlauge stehen, so verwandeln sie sich in kleine Quader, die von 170–180° schmelzen und sich nur geringfügig im IR-Spektrum von den Nadeln unterscheiden. — IR (KBr): 2970, 1689, 1477, 1392, 1364, 1081, 1064, 1012, 990, 888, 847, 740, 607, 558, 460/cm.

Beide Formen geben übereinstimmende Analysen.

C₁₁H₁₉O₂HgCl (419.3) Ber. C 31.50 H 4.56 Cl 8.45 Hg 47.84

Gef. C 31.53 H 4.42 Cl 8.79 Hg 47.90, 46.91

Mol.-Gew. 421 (massenspektrometr.)

Die Verbindung sublimiert i. Hochvak. unzersetzt und ist in allen polareren organischen Lösungsmitteln löslich.

NMR (CDCl₃), 25°, δ (ppm): s 1.25 (CH₃); -30°: s 1.20 (CH₃); s 5.16 (Hg-CH).

Dipivaloymethan-bis(quecksilberchlorid): a) Setzt man wie oben 0.50 g 9 mit 2.0 g *Quecksilberchlorid* in 50 ccm Wasser und 1.0 g *Natriumacetat* um, b) oder gibt man zu einer Lösung von 2.0 g *Quecksilberchlorid* in 40 ccm Wasser direkt 0.50 g 9, so isoliert man nach 1 stdg. Rühren farblose, z.Teil halb feste Niederschläge, die nach Umkristallisieren aus Aceton a) 892 mg (50%) bzw. b) 121 mg (28%) quaderförmige Kristalle vom Schmp. 190–194° liefern, die sich beim Sublimieren i. Hochvak. zersetzen und noch nicht in analysenreiner Form vorliegen. Das IR-Spektrum (KBr) ist im 1800–1700/cm-Bereich dem der Verbindung 7 ähnlich: 1688, 1640, 1473, 1462, 1392, 1363, 1325, 1259, 1232, 1221, 1196, 1077, 1061, 1036, 1017, 1005, 986, 932, 884, 846, 812, 783, 749/cm.

C₁₁H₁₈O₂Hg₂Cl₂ (654.3) Ber. C 20.19 H 2.77 Cl 10.83 Hg 61.20

Gef. C 20.45 H 2.86 Cl 12.75 Hg 55.10

Gef. C 23.94 H 3.43 Cl 12.79 Hg 51.70

Acetylaceton-quecksilberacetat (17): Zu einer Lösung von 2.50 g *Acetylaceton (8)* in 50 ccm Äthanol wurden 8.0 g *Quecksilberacetat* in 100 ccm Wasser gegeben. Nach 1 stdg. Rühren trennte man den farblosen Niederschlag ab, wusch mit Wasser nach und trocknete 5 Stdn. bei 25° i. Hochvak.: 6.8 g (76%) farbloses unlösliches Pulver, das sich bei ca. 250° zersetzt. — IR (KBr): 1687, 1657, 1631, 1415, 1375, 1348, 1248, 1174, 1153, 1007, 916, 849, 627, 580, 532/cm.

HgC₇H₁₀O₄ (358.8) Ber. C 23.44 H 2.81 Hg 55.92 Gef. C 23.71 H 2.65 Hg 57.30

Man erhält diese Verbindung nur, wenn man beide Reaktionspartner im Molverhältnis 0.9–1.1 einsetzt. Mit einem Überschuß an **8** entstehen unlösliche Komplexe mit 27–28% C, die stets Acetat enthalten und vom reinen **11** im IR-Spektrum deutlich verschieden sind.

Dipivaloylmethan-quecksilberacetat (18): Zu einer Lösung von 5.0 g *Dipivaloylmethan (9)* in 100 ccm Äthanol gab man 20.0 g *Quecksilberacetat* in 300 ccm Wasser und rührte 1 Stde. Der feine Niederschlag wurde durch Erwärmen und Abkühlen grobkristallin, dann abgesaugt, mit Wasser gewaschen, i. Vak. getrocknet (9.5 g) und aus trockenem Benzol umkristallisiert. Dabei erhielt man 8.1 g (67%) zunächst farblose, flache Nadeln, die sich nach Tagen unter der Mutterlauge in quadratische Plättchen umwandeln. Beide Formen gehen beim Erhitzen bei 170–185° unter teilweisem Schmelzen in feine Nadeln über, welche dann unter Zers. bei 209–213° schmelzen. Beide Formen liefern übereinstimmende Analysen und IR-Spektren (KBr): 2969, 1684, 1651, 1618, 1580, 1476, 1402, 1365, 1309, 1078, 1054, 1008, 686, 654, 562, 460/cm. Zur Analyse wurde bei 100° i. Hochvak. getrocknet oder bei 150° i. Hochvak. sublimiert.

HgC₁₃H₂₂O₄ (442.9) Ber. C 35.25 H 5.01 Hg 45.29

Gef. C 35.14 H 5.02 Hg 44.70

Mol.-Gew. 444 (massenspektrometr.); 438, 451, 546

($c = 0.54, 1.09, 1.70\%$, osmometr. in Benzol)

NMR (CDCl₃), δ (ppm): s 1.23 (18, C(CH₃)₃), s 2.03 (3, COCH₃), s 5.21 (1 —CH—Hg).

Liganden- und Metallaustausch: 1.0 g **11** bzw. **12** und 0.65 bzw. 0.48 g *Quecksilber(II)-chlorid* wurden in 25 ccm CHCl₃ 24 Stdn. bei 50° gerührt. Nach Filtrieren und Abdampfen der Lösungen wurde der Rückstand durch Schmp. und IR-Spektrum charakterisiert. Aus **11** entstand quantitativ **7**, aus **12** quantitativ das Chlorid vom Schmp. 188–194°. Bei 25° ließen sich im Falle **11** neben **7** 10 mg **15** nachweisen.

[135/72]