

Stabile Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen, 4¹⁾

Über neue mehrzählige Schwefel-Liganden mit Neopentangerüst und ihre Quecksilber(I)-Addukte

Klaus Brodersen*, Wolfgang Rölz, Gerhard Jordan, Rainer Gerbeth und Jochen Ellermann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 7. März 1977

$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ und $\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_4$ reagieren mit NaSR ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) zu den neuen drei- und vierzähligen Thioethern $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SR})_3$ **3** und $\text{C}(\text{CH}_2\text{SR})_4$ **4** (**a**: $\text{R} = \text{CH}_3$, **b**: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$). Im Gegensatz zu den Liganden **3**, die mit Quecksilber(I)-Salzen nur selten stabile Addukte (**5**) bilden, reagieren **4a, b** mit $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ zu 1:1- (**6a, b**) und mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ zu 1:2-Addukten (**7a, b**). 1:2-Komplexe (**8a–c**) bildet **4a** auch mit HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$). Die neuen Verbindungen werden, soweit möglich, spektroskopisch charakterisiert.

Stable Mercury(I)-Sulfur Compounds, 4¹⁾

About New Polydentate Sulfur Ligands with Neopentane Skeleton and Their Mercury(I) Adducts

$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ and $\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_4$ react with NaSR ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) to give the new ter- and quadridentate thioethers $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SR})_3$ **3** and $\text{C}(\text{CH}_2\text{SR})_4$ **4** (**a**: $\text{R} = \text{CH}_3$, **b**: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$). In contrast to the ligands **3**, which seldom form stable adducts (**5**) with mercury(I)-salts, **4a, b** yield 1:1- (**6a, b**) with $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ and 1:2-adducts (**7a, b**) with $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. **4a** also forms 1:2-complexes (**8a–c**) by the reaction with HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$). As far as possible the new compounds have been characterized spectroscopically.

Neopentangerüst-haltige, drei- und vierzählige Liganden mit „weichen“ P- und As-Donatoren, wie $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{ER}_2)_3$ **1** ($\text{E} = \text{P, R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ ²⁾; $\text{E} = \text{As, R} = \text{CH}_3$ ³⁾, C_6H_5 ^{3,4)} und $\text{C}(\text{CH}_2\text{ER}_2)_4$ **2** ($\text{E} = \text{P, R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ⁵⁾; $\text{E} = \text{As, R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ⁶⁾, CH_3 ⁷⁾), sind schon länger bekannt. Ihre Komplexchemie wurde in den letzten Jahren von verschiedenen Arbeitskreisen^{8–17)} eingehend untersucht.

¹⁾ 3. Mittel.: K. Brodersen und W. Rölz, Chem. Ber. 110, 1042 (1977), zugleich 40. Mittel. der Reihe Komplexchemie polyfunktioneller Liganden, 39. Mittel.: J. Ellermann und H. Schössner, J. Organomet. Chem. 118, C 69 (1976).

²⁾ W. Hewertson und H. R. Watson, J. Chem. Soc. 1962, 1490.

³⁾ S. Midollini und F. Cecconi, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 681.

⁴⁾ J. Ellermann und H. Schössner, Angew. Chem. 86, 646 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 601 (1974), und die dort zit. Lit.

⁵⁾ J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. 99, 653 (1966).

⁶⁾ J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. 100, 1230 (1967).

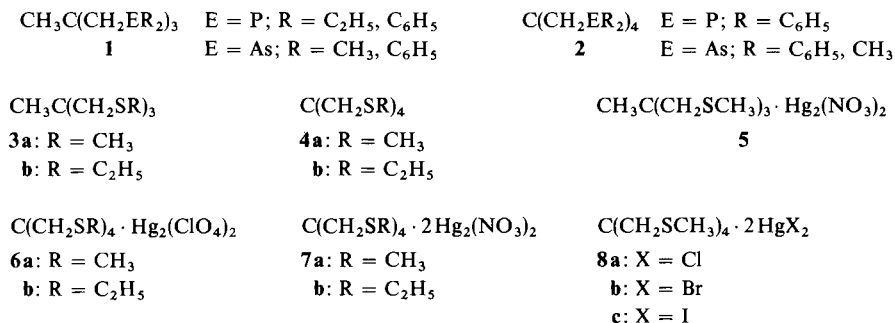
⁷⁾ J. Ellermann, H. Schössner, A. Haag und H. Schödel, J. Organomet. Chem. 65, 33 (1974).

⁸⁾ P. Dapporto, S. Midollini, A. Orlandini und L. Sacconi, Inorg. Chem. 15, 2768 (1976), und dort zit. frühere Lit.

⁹⁾ W. O. Siegl, S. J. Lapporte und J. P. Collman, Inorg. Chem. 12, 674 (1973).

¹⁰⁾ D. Berglund und D. W. Meek, Inorg. Chem. 11, 1493 (1972).

Homologe Liganden mit S-Donatoren wurden unseres Wissens, mit Ausnahme von $C(CH_2SR)_4$ ($R = n-C_4H_9, C_6H_5$)¹⁸, nicht beschrieben. Diese sind, wie bereits früher auch für **2** gezeigt wurde^{19,20}, besonders zur Synthese spiroheterocyclischer Metallkomplexe geeignet. Nachdem kürzlich *Brodersen et al.*^{1,21,22} mit cyclischen Polythioethern die Darstellung stabiler Quecksilber(I)-Komplexe mit Gruppen- und Kettenstrukturen gelang, interessierte die Synthese von $CH_3C(CH_2SR)_3$ **3** und $C(CH_2SR)_4$ **4** (**a**: $R = CH_3$, **b**: $R = C_2H_5$). Von derartigen Liganden ist zu erwarten, daß sie u. U. auch Quecksilber(I)-Derivate mit Raumnetzstrukturen bilden.



1. Präparative Ergebnisse

Setzt man $CH_3C(CH_2Cl)_3$ mit überschüssigem Natrium-methan- bzw. -ethanthiolat, in Gegenwart des jeweiligen Thiols als Lösungsmittel, bei erhöhter Temperatur im Einschlußrohr um, so erhält man in sehr guten Ausbeuten 1,1,1-Tris(methylthiomethyl)ethan (**3a**), 1,1,1-Tris(ethylthiomethyl)ethan (**3b**), Tetrakis(methylthiomethyl)methan (**4a**) bzw. Tetrakis(ethylthiomethyl)methan (**4b**). **4a, b** kann auch analog der früher für **2** beschriebenen Methode^{5,6} dargestellt werden. Hierzu setzt man $C(CH_2Br)_4$ mit NaSR in flüssigem Ammoniak um. Bei dieser Methode wird aber nicht immer ein quantitativer Umsatz erreicht. Bemerkenswerterweise reagiert NaSR ($R = CH_3, C_2H_5$) mit $CH_3C(CH_2Cl)_3$ in flüssigem Ammoniak nicht zu **3a, b**.

Während **3a** mit Quecksilber(I)-nitrat in salpetersaurem Methanol das 1:1-Addukt $CH_3C(CH_2SCH_3)_3 \cdot Hg_2(NO_3)_2$ (**5**) bildet, reagiert es mit $Hg_2(ClO_4)_2$ unter Valenzdisproportionierung und Quecksilberausscheidung. Analog reagiert auch **3b** mit den genannten Quecksilber(I)-Verbindungen nur unter Disproportionierung. Dagegen führen

¹¹) *H. Behrens, H.-D. Feilner und E. Lindner, Z. Anorg. Allg. Chem.* **385**, 321 (1971).

¹²) *R. Davis und J. E. Ferguson, Inorg. Chim. Acta* **4**, 23 (1970).

¹³) *R. B. King und A. Efraty, Inorg. Chem.* **8**, 2374 (1969).

¹⁴) *J. Chatt und H. R. Watson, J. Chem. Soc.* **1961**, 4980.

¹⁵) *J. Ellermann und H. A. Lindner, Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 1350 (1976).

¹⁶) *J. Ellermann und J. F. Schindler, Chem. Ber.* **109**, 1095 (1976).

¹⁷) *J. Ellermann, H. Gäbelein und W. Uller, Z. Anorg. Allg. Chem.* **416**, 117 (1975), und dort zit. frühere Lit.

¹⁸) *D. C. Goodall, J. Chem. Soc. A* **1967**, 1387.

¹⁹) *J. Ellermann und K. Dorn, Z. Naturforsch., Teil B* **20**, 920 (1965).

²⁰) *J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber.* **101**, 643 (1968).

²¹) *K. Brodersen, G. Liehr und W. Rölz, Chem. Ber.* **108**, 3243 (1975).

²²) *K. Brodersen, G. Liehr und W. Rölz, Z. Anorg. Allg. Chem.* **428**, 166 (1977).

die Umsetzungen von **4a, b** mit Quecksilber(I)-perchlorat zu den stabilen 1:1-Addukten $C(CH_2SR)_4 \cdot Hg_2(ClO_4)_2$ (**6a**: R = CH₃, **6b**: R = C₂H₅). Überraschenderweise bilden die gleichen Liganden **4a, b** mit Quecksilber(I)-nitrat die 1:2-Addukte $C(CH_2SR)_4 \cdot 2Hg_2(NO_3)_2$ (**7a**: R = CH₃, **7b**: R = C₂H₅). Schließlich wurden 1:2-Addukte auch bei den Umsetzungen von **4a** mit Quecksilber(II)-halogeniden isoliert: $C(CH_2SCH_3)_4 \cdot 2HgX_2$ (**8a**: X = Cl, **8b**: X = Br, **8c**: X = I).

2. Spektrometrische Untersuchungen

a) Schwingungsspektren

Die in den IR- und Raman-Spektren der neuen S-Liganden **3a, b, 4a, b** auftretenden Banden (Tab. 1) wurden durch Vergleich mit den Schwingungsspektren von $CH_3C(CH_2X)_3$ (X = Cl, Br)²³, $C(CH_2X)_4$ ²⁴ und verwandten Verbindungen^{7, 17} zugeordnet. Die getroffenen Zuordnungen können als weitgehend sicher angesehen werden, da für die Pentaerythritetrahalogenide eine Normalkoordinatenanalyse existiert²⁴. Auf die Angabe der zwischen 3000 und 2800 cm^{-1} auftretenden (CH₃)- und (CH₂)-Valenzschwingungen wurde verzichtet, da für diese nur eine summarische Zuordnung möglich ist und die später zu besprechenden Quecksilber(I)-Addukte in diesem Bereich keine neuen Banden zeigen. Um jedoch die in den Komplexen **5, 6, 7** und **8** neu auftretenden Schwingungen sicher festlegen zu können, mußten die IR- und Raman-Spektren von **3a, b** und **4a, b** im Bereich von 1500–100 cm^{-1} eingehend charakterisiert werden (Tab. 1).

Die Banden von $\delta(CH_3)$ und $\delta(CH_2)$ lassen sich sicher im Bereich von 1480–1360 cm^{-1} zuordnen. Diesen Banden schließen sich nach niedrigeren Wellenzahlen die $\gamma(CH_2)$ (1320–1200 cm^{-1}) an. Die $\tau(CH_2)$ werden den intensitätsschwachen Linien zwischen 1190 und 1130 cm^{-1} zugeschrieben. Snyder und Schachtschneider²⁵ finden beim Neopentan die Valenzschwingungen des tetraedrischen CC₄-Gerüsts bei ca. 1250 cm^{-1} [$\nu(CC_4) F_2$] und 725 cm^{-1} [$\nu(CC_4) A_1$]. Beim Übergang zum substituierten Neopentan erwartet man eine massenabhängige langwellige Verschiebung der Banden und u. U. eine Aufspaltung der entarteten Schwingungen infolge Aufhebung der T_d -Symmetrie. Demgemäß werden meist 2–3 $\nu(CC_4)$ -Banden zwischen 1120 und 1000 cm^{-1} beobachtet.

Die mit der $\nu(CC_4)$ der Rasse A₁ korrelierende Bande konnte nicht sicher zugeordnet werden, da zwischen 800 und 600 cm^{-1} auch die intensiven $\nu(CS)$ -Schwingungen erscheinen. Aus der Vielzahl der beobachteten (CS)- und (CC₄)-Valenzschwingungen folgt, daß die Verbindungen vom Typ **3** und **4** vermutlich keine höhere Symmetrie als C_s bzw. C_{2v} besitzen. Demgemäß sind für **4** bis zu 8 (CS)-Valenzschwingungsbänden zu erwarten, von denen 4 (A₁) im Raman-Effekt polarisiert sein sollten. Tatsächlich findet man jedoch, wie am Beispiel von **4a** gezeigt, zwischen 800 und 600 cm^{-1} 5 polarisierte Linien. Eine der intensitätsschwächeren Banden dürfte daher wohl der $\nu(CC_4)$ (A₁) entsprechen.

Die Banden zwischen 530 und 280 cm^{-1} werden den $\delta(CC_4)$ des Neopentangerüsts zugeordnet. Die breiten IR-Absorptionen schwacher bis mittlerer Intensität bei ca. 230 cm^{-1} können CH₃-Torsionen zugeschrieben werden²⁶.

Von den Quecksilber(I)-nitrat-Addukten **5** und **7a, b** zeigen **7a, b** im Bereich der (NO₃)-Schwingungen (Tab. 2) vergleichbare IR-Spektren. Sie entsprechen weitestgehend dem des [H₂O–Hg–Hg–OH₂](NO₃)₂²⁷, von dem aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse bekannt ist²⁸, daß die

²³ J. Ellermann und H. Gäbelein, unveröffentlichte Ergebnisse.

²⁴ G. Geiseler und L. Ratz, Z. Naturforsch., Teil A **21**, 1899 (1966).

²⁵ R. G. Snyder und H. J. Schachtschneider, Spectrochim. Acta **21**, 169 (1965).

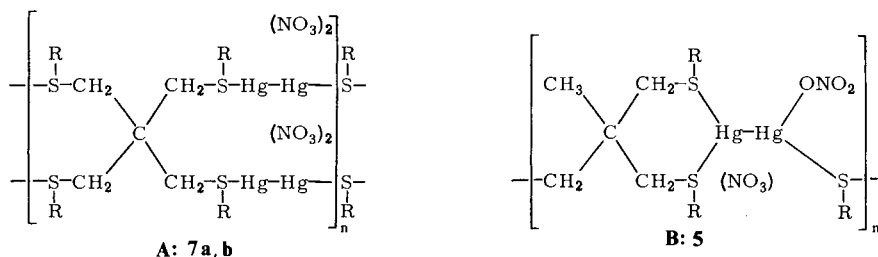
²⁶ C. R. Quade und C. C. Lin, J. Chem. Phys. **38**, 540 (1963).

²⁷ S. D. Ross, Inorganic Infrared and Raman Spectra, S. 155, McGraw-Hill Book Company, Maidenhead, England 1972.

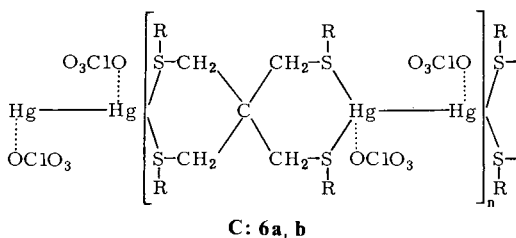
²⁸ D. Grdenic, M. Sikirica und J. Vickovic, Acta Crystallogr. Sect. B **31**, 2174 (1975).

Nitrat-Ionen das Diaquaquecksilber(I)-Ion quasi nur in zweiter Sphäre koordinieren. Es ist daher anzunehmen, daß die Nitrat-Ionen in **7a, b** ebenfalls nur schwach koordinierend wirken und möglicherweise zwischen den einzelnen $\langle \text{S}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{S} \rangle$ -Einheiten Brückenfunktionen ausüben. Die schwachen Raman-Banden bei 1463 bzw. 1484 cm^{-1} können nicht zweifelsfrei (NO_3)-Schwingungen zugeordnet werden, da in diesem Bereich auch $\delta(\text{CH}_2)$ -Absorptionen der Liganden auftreten. Für **7a, b** sind, im Einklang mit ihrer vollkommenen Unlöslichkeit, koordinationspolymere Strukturen mit den Bauelementen **A** zu diskutieren.

5 zeigt neben den (NO_3)-Banden bei ca. 1350 und 1250 cm^{-1} die im wesentlichen auch für **7a, b** beobachtet werden (Tab. 2), weiterhin im IR-Spektrum eine sehr starke, breite Absorption bei 1490 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1510 cm^{-1} . Im Raman-Spektrum finden sich die entsprechenden Linien bei 1505 und 1470 cm^{-1} . Aus der hohen Lage dieser Banden kann gefolgert werden, daß zumindest ein Teil der Nitrat-Ionen auch in 1. Sphäre direkt an Quecksilber(I) gebunden ist. Ob ein- oder zweizählig kann schwingungsspektroskopisch nicht entschieden werden²⁹⁾, da von **5** wegen seiner Unlöslichkeit nur Festkörperspektren erhältlich sind. Mit den Strukturelementen **B** ist in **5** zu rechnen. Von den restlichen Nitrat-Ionen ist wiederum anzunehmen, daß sie die Koordinationssphäre des Quecksilber(I) quasi als „nächste Nachbarn“³⁰⁾, möglicherweise in Brückenfunktionen, weiter erhöhen.



Lage, Intensität und Bandenkonturen der (ClO_4)-Absorption von **6a** (Tab. 2) entsprechen weitestgehend denen von $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ν_3 : 1100 sst, br; ν_1 : 935 s-m; ν_4 : 620/630 Sch/st cm^{-1}). Letzteres weist nach der Röntgenstrukturanalyse³⁰⁾ lineare $[\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2]^{2+}$ -Einheiten auf und jedes Hg^I wird nur sehr locker von 3 weiteren Sauerstoff der ClO_4^- -Ionen koordiniert. In **6a** dürfte dementsprechend auch nur eine geringe Wechselwirkung zwischen Quecksilber(I) und den ClO_4^- -Ionen gegeben sein. Da die (ClO_4)-Banden der Rasse F_2 in **6b** deutlich in 2 Banden aufgespalten sind, muß für **6b**, falls keine Kristalleffekte vorliegen, eine stärkere Wechselwirkung zwischen ClO_4^- und Hg^I angenommen werden. Weitergehende Aussagen sind auch hier wegen der Unlöslichkeit der Verbindungen und den damit nur zur Verfügung stehenden Festkörperspektren nicht möglich. **6a, b** dürften die Strukturelemente **C** enthalten. Die $\nu(\text{HgHg})$ und $\nu(\text{HgS})$ sind nur in den Raman-Spektren sicher zuzuordnen und finden sich



²⁹⁾ Lit. 27), S. 157.

³⁰⁾ G. Johansson, Acta Chem. Scand. **20**, 553 (1966).

Tab. 1 (Fortsetzung)

Zuordnung	3a		3b		4a		4b	
	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra
$\delta(\text{CC}_2)$		501 s	515 Sch] 506 m] 445 s]	515 s-m		510 s	525 ss, br	526 s
		450 s		457 s-m	400 s, br		478 s	506 Sch
			398 s	360 s, br				387 s
				360 s, br				360 s, br
(CH_3) -Torsion		380 s	350 s-m, br					
		315 s	320 s-m					
		280 s		284 s, br				
		237 s		210 s-m, br		238 m-st, p		229 m
	225 s				225 m, br		200 s	
					175 m, br		180 s-m	

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit, p = polarisiert.

a) Die Substanzen wurden flüssig vermessen.

Tab. 2. Charakteristische Schwingungsbanden (cm^{-1}) der Quecksilber(I)-Addukte^{a, b)}

Zuordnung ^{c)}	5		6a		6b		7a		7b	
	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra
$\nu(\text{NO}_3); \nu_3(\text{E})$	1510 Sch 1490 st	1505 s-m 1470 m-st					1390 st 1355 sst	1463 s-m	1360 sst 1340 stSch	1484 s br ^{d)}
$\nu(\text{ClO}_4); \nu_3(\text{F}_2)$	1355 s-t 1255 sst	1265 m	1120 stSch 1095 sst	br	1125 st 1080 st	br		1280 s-m	1258 m-st	
$\nu(\text{NO}_3); \nu_1(\text{A}_1')$	1015 Sch 1000 m-st	1009 m-st					1034 m-st	1042 s-m	1043 s	1028 m
$\nu(\text{ClO}_4); \nu_1(\text{A}_1)$			928 s-m	928 m	935 s		822 m		1015 m, br	
$\pi(\text{NO}_3); \nu_2(\text{A}_2')$	838 s		640 Sch 633 m-st		631 st 623 sst				827 m-st	
$\delta(\text{ClO}_4); \nu_4(\text{F}_2)$										
$\nu(\text{HgS})$		279 m						292 m-st		255 Sch
$\nu(\text{HgHg})$		172 st 130 st		252 m 162 sst				267 m-st		242 m-st
								158 sst		152 m-st

Abkürzungen: wie in Tab. 1.

a) IR-Spektren: Substanz in CsI verpreßt.

b) Raman-Spektren: reine Festsubstanz.

c) Die zweiten Angaben mit Rassenzuordnung beziehen sich auf die zu korrelierenden Schwingungen des NO_3^- - (D_{3h}) bzw. ClO_4^- -Ions (T_d).d) Mit δ_s (CH_3).

in den Erwartungsbereichen³¹⁾. Von den (NO₃)- und (ClO₄)-Absorptionen werden in den Raman-Spektren vorwiegend nur die Banden der totalsymmetrischen Schwingungen mit größerer Intensität beobachtet.

b) Massenspektren

Massenspektren konnten nur von den Polythioethern **3a, b** und **4a, b** aufgenommen werden, da nur sie sich unzersetzt verdampfen lassen. Die wichtigsten Peaks werden im experimentellen Teil mitgeteilt. Die Massenspektren können zur Reinheitskontrolle für **3a, b** und **4a, b** verwendet werden. Falls der Umsatz bei der Synthese von **3a, b** und **4a, b** nicht vollständig war, beobachtet man allgemein noch die Molekülpeaks von CH₃C(CH₂Cl)(CH₂SR)₂ und C(CH₂Br)(CH₂SR)₃ (R = CH₃, C₂H₅), sowie deren Fragment-Ionen mit geringer Intensität. Durch nochmalige Umsetzung der Rohprodukte mit NaSR in HSR läßt sich im Bombenrohr dann die Reaktion vervollständigen. Eine destillative Abtrennung der halogenhaltigen Verunreinigungen gelingt nicht, weil diese als azeotrope Gemische mit abdestillieren.

c) ESCA-Spektren

Um Aussagen über die Ladungsdichte an den Schwefelatomen zu erhalten, wurde ein ESCA-Spektrum von **5** aufgenommen³²⁾. Zum Vergleich wurden die Spektren von anderen Quecksilber(I)- und Quecksilber(II)-Schwefel-Komplexen²¹⁾ (Hg₂(NO₃)₂·1,3-Dithian; HgBr₂·1,3-Dithian; Hg₂(NO₃)₂·1,3,5-Trithian; HgBr₂·1,3,5-Trithian) herangezogen. Wegen der linearen Beziehung zwischen Ladungsdichte am Schwefelatom und Austrittsenergie der S-2p-Elektronen kann bei **5** wie bei den anderen Derivaten mit den cyclischen Polythioethern auf eine Ladung von +0.4 bis +0.5 geschlossen werden³³⁾. Aus der Unsymmetrie sowohl der S-2s- und S-2p-Banden folgt, daß nicht alle 3 Schwefelatome gleichartig koordiniert sind.

d) UV-Spektren

Die cyclischen Polythioether, die mit Quecksilber(I)-Salzen stabile Addukte bilden²¹⁾, zeigen alle neben der charakteristischen Absorption bei 210 nm eine breite Schulter bei 250 nm. Auch in den UV-Spektren von **3a, b** und **4a, b** ist diese Schulter zu beobachten, die auf eine „through-space“-Wechselwirkung zurückgeführt wird³⁴⁾. In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen konnten mit diesen Liganden einige stabile Quecksilber(I)-Addukte erhalten werden.

Diese Arbeiten wurden dankenswerterweise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, unterstützt. Herrn Prof. Dr. *W. Beck* und Herrn Dipl.-Chem. *K. Schloter* (Institut für Anorganische Chemie der Universität München) danken wir für die Aufnahme der ESCA-Spektren.

³¹⁾ K. Brodersen, R. Eder und H. Menne, Chem. Ber. **109**, 2762 (1976).

³²⁾ K. Siegbahn et al., Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upps., Ser. IV **20**, (1967).

³³⁾ B. J. Lindberg, Int. J. Sulfur Chem., Part C **7**, 34 (1972).

³⁴⁾ D. R. Williams und L. T. Kontrik, J. Chem. Soc. B **1971**, 312.

Experimenteller Teil

C,H,N-Bestimmungen wurden nach den bekannten Verfahren der Mikroanalyse ausgeführt. Wegen des Hg-Gehaltes der Substanzen wurde an die übliche Rohrfüllung eine Goldpulverfalle angefügt. Zur Quecksilberbestimmung wurde mit konz. Salpetersäure und Perhydrol aufgeschlossen, das überschüssige H_2O_2 im Wasserbad verkocht und anschließend mit Ammoniumthiocyanat nach Volhard titriert. Schwefel wurde nach Oxidation des Sulfids gravimetrisch als Bariumsulfat bestimmt.

IR-Spektren: KBr-, CsI-Preßlinge, Nujolfilme, reine Substanzfilme, Perkin-Elmer-Gitterspektrometer, Modell 621; Beckman IR-12 Gitterspektrograph. — Raman-Spektren: Pulver; Krypton-Laser Spectra Physics, Raman-Gerät: Firma Cary, Modell 82. — Massenspektren: Varian MAT-Massenspektrometer, Modell CH-5, 70 eV. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Jeol 60. — ESCA-Spektren: ESCA-Spektrometer, ES-100 der Firma AEI ($\text{Al}_{\text{K}\alpha}$: 1486.6 eV). — UV-Spektren: Beckman DK-2A, Acetonitril-Lösungen.

1-Methylthio-2,2-bis(methylthiomethyl)propan (1,1,1-Tris(methylthiomethyl)ethan, 3a): Man füllt 22.0 g (0.3 mol) Natrium-methanthiolat und 5.8 g (0.033 mol) 2,2-Bis(chlormethyl)propylchlorid in ein Einschlußrohr von ca. 200 ml Inhalt und kondensiert etwa 10 ml Methanthiol bei ca. -50°C auf. Nach Verschließen i. Hochvak., wozu man auf -196°C abkühlt, beläßt man das Reaktionsgemisch 4 d bei 140°C . Danach wird das Gemisch mit Ether extrahiert. Nach Verdampfen des Ethers und des Methanthiols siedet der Rückstand bei $170-172^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr. Ausb. 4.5 g (82%).

$^1\text{H-NMR}$ (in CCl_4 , TMS): $\tau = 8.95$ (s, 3H); 7.85 (s, 9H); 7.40 (s, 6H). — MS (70 eV): $m/e = 210$ (100%, M^+); 195 (71, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$); 163 (2, $\text{M}^+ - \text{SCH}_3$), 149 (15, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{SCH}_3$). — UV: 210, 245 nm Schulter.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}_3$ (210.4) Ber. C 45.66 H 8.62 S 45.71 Gef. C 45.30 H 8.70 S 45.90

1-Ethylthio-2,2-bis(ethylthiomethyl)propan (1,1,1-Tris(ethylthiomethyl)ethan, 3b): Umsetzung von 6.0 g (0.07 mol) Natrium-ethanthiolat und 4.2 g (0.014 mol) 2,2-Bis(chlormethyl)propylchlorid in 20 ml Ethanthiol im geschlossenen Rohr und Aufarbeitung wie bei **3a** angegeben. Das Produkt destilliert bei $155-157^\circ\text{C}/10$ Torr. Ausb. 4.2 g (60%). $n_D^{20} = 1.5193$.

$^1\text{H-NMR}$ (in CCl_4 , TMS): $\tau = 8.96$ (s, 3H); 8.80 (t, 9H); 7.47 (q, 6H); 7.44 (s, 6H). — MS (70 eV): $m/e = 252$ (38%, M^+); 223 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$); 191 (1, $\text{M}^+ - \text{SC}_2\text{H}_5$); 177 (2, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$); 161 (15, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$, — HSC_2H_5). — UV: 210, 245 nm (Schulter).

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{S}_3$ (252.5) Ber. C 52.32 H 9.58 S 38.09 Gef. C 52.41 H 9.40 S 38.00

1,3-Bis(methylthio)-2,2-bis(methylthiomethyl)propan (Tetrakis(methylthiomethyl)ethan, 4a): Auf 25.0 g (1.08 mol) Natrium werden nacheinander ca. 700 ml Ammoniak und soviel Methanthiol kondensiert, daß die anfänglich blaue Lösung entfärbt wird. Dann fügt man 95.0 g (0.25 mol) Pentaerythrittribromid, suspensiert in 200 ml Ether, unter Rühren portionsweise zu. Man läßt Ammoniak binnen 2 d verdampfen. Zum Rückstand gießt man 500 ml Wasser, trennt die Etherphase ab und extrahiert die wäßrige Phase mehrmals mit Ether. Nach Verdampfen des Lösungsmittels destilliert das Produkt bei $120-123^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr. Ausb. 60 g (95%). $n_D^{20} = 1.5746$.

Sollten im Massenspektrum Spuren von $\text{BrCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3$ nachzuweisen sein, so verfährt man mit dem Produkt analog zu der unter **3a** angegebenen Weise.

$^1\text{H-NMR}$ (in CCl_4 , TMS): $\tau = 7.85$ (s, 12H); 7.2 (s, 8H). — MS (70 eV): $m/e = 256$ (100%, M^+); 241 (50, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$, m^* 226.8); 209 (1, $\text{M}^+ - \text{SCH}_3$); 195 (1, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{SCH}_3$). — UV: 210, 250 nm (Schulter).

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{S}_4$ (256.5) Ber. C 42.14 H 7.86 S 50.00 Gef. C 42.20 H 7.80 S 50.11

1,3-Bis(ethylthio)-2,2-bis(ethylthiomethyl)propan (Tetrakis(ethylthiomethyl)ethan, 4b): Man füllt 6.8 g (17.5 mmol) Pentaerythrittribromid, 6.0 g (70 mmol) Natrium-ethanthiolat sowie

20 ml Ethanthiol in ein Einschlußrohr und verfährt so wie unter **3a** angegeben. Man erhält **4b**, das bei 170–172°C/10⁻² Torr siedet. Ausb. 4.5 g (82%). $n_D^{20} = 1.5482$.

¹H-NMR (in CCl₄, TMS): $\tau = 8.8$ (t, 12H); 7.5 (q, 8H); 7.35 (s, 8H). – MS (70 eV): $m/e = 312$ (37%, M⁺); 283 (100, M⁺ – C₂H₅, $m^* 256.7$); 268 (1, M⁺ – C₂H₅, – CH₃); 255 (2, M⁺ – C₂H₅, – C₂H₄); 193 (12, M – C₂H₅, – C₂H₅SC₂H₅); 147 (25, M⁺ – C₂H₄, – C₂H₅, – C₂H₅SH). – UV: 210, 250 nm (Schulter).

C₁₃H₂₈S₄ (312.5) Ber. C 49.94 H 9.03 S 41.03 Gef. C 49.80 H 9.10 S 41.10

1-Methylthio-2,2-bis(methylthiomethyl)propan-diquecksilber(I)-dinitrat (1,1,1-Tris(methylthiomethyl)ethan-diquecksilber(I)-dinitrat, 5): Zu 20 ml einer methanol. 0.01 M Quecksilber(I)-dinitrat-Lösung, die 5 ml konz. Salpetersäure pro 100 ml Methanol enthält, wird unter ständigem Rühren zur Vermeidung von Klumpenbildung 20 ml einer 0.005 M Lösung von **3a** in Methanol langsam zugetropft. Vom gebildeten voluminösen Niederschlag wird das Lösungsmittel dekantiert und mehrmals mit 20 ml Methanol dekantierend gewaschen. Das Produkt wird nach Absaugen der Lösung durch eine Glasfritte (D3) an der Luft getrocknet. Farbloses Pulver. Schmp. 110°C (Zers.), Ausb. 95%.

[(C₈H₁₈Hg₂S₃)(NO₃)₂]_n (735.5)_n Ber. C 13.06 H 2.47 Hg 54.53 S 13.07
Gef. C 13.18 H 2.63 Hg 54.69 S 13.15

1,3-Bis(methylthio)-2,2-bis(methylthiomethyl)propan-diquecksilber(I)-diperchlorat (Tetrakis(methylthiomethyl)methan-diquecksilber(I)-diperchlorat, 6a): Darstellung wie bei **5** mit Quecksilber(I)-diperchlorat; farblose pulvrige Masse. Einige Wochen an Luft stabil. Schmp. 65°C (Zers.); Ausb. 95%.

[(C₉H₂₀Hg₂S₄)(ClO₄)₂]_n (856.5)_n Ber. C 12.62 H 2.35 Hg 46.84 S 14.97
Gef. C 12.55 H 2.37 Hg 46.80 S 15.20

1,3-Bis(ethylthio)-2,2-bis(ethylthiomethyl)propan-diquecksilber(I)-diperchlorat (Tetrakis(ethylthiomethyl)methan-diquecksilber(I)-diperchlorat, 6b): Darstellung mit Quecksilber(I)-diperchlorat wie bei **5**, farbloses amorphes Pulver, lichtempfindlich; Zers. bei 80°C. Ausb. 90%.

[(C₁₃H₂₈Hg₂S₄)(ClO₄)₂]_n (912.6)_n Ber. C 17.11 H 3.09 Hg 43.95 S 14.05
Gef. C 17.21 H 3.10 Hg 44.02 S 14.20

1,3-Bis(methylthio)-2,2-bis(methylthiomethyl)propan-bis(diquecksilber(I)-dinitrat (Tetrakis(methylthiomethyl)methan-bis(diquecksilber(I)-dinitrat, 7a): Darstellung wie bei **5**; farbloses amorphes Pulver, Schmp. 95°C (Zers.). Ausb. 95%.

[(C₉H₂₀Hg₄S₄)(NO₃)₄]_n (1306.6)_n Ber. C 8.27 H 1.54 Hg 61.40 N 4.28 S 9.81
Gef. C 8.32 H 1.62 Hg 61.52 N 4.25 S 9.95

1,3-Bis(ethylthio)-2,2-bis(ethylthiomethyl)propan-bis(diquecksilber(I)-dinitrat (Tetrakis(ethylthiomethyl)methan-bis(diquecksilber(I)-dinitrat, 7b): Darstellung wie bei **5**, farbloses amorphes Pulver. Zers. bei 130°C; Ausb. 90%.

[(C₁₃H₂₈Hg₄S₄)(NO₃)₄]_n (1362.7)_n Ber. C 11.46 H 2.07 Hg 59.02 N 4.11 S 9.41
Gef. C 11.35 H 2.10 Hg 59.20 N 4.20 S 9.50

1,3-Bis(methylthio)-2,2-bis(methylthiomethyl)propan-bis(quecksilber(II)-chlorid (Tetrakis(methylthiomethyl)methan-bis(quecksilber(II)-chlorid, 8a): Man überschichtet 20 ml einer 0.01 M methanol. Quecksilber(II)-chlorid-Lösung mit 10 ml einer 0.005 M Lösung von **4a** in Methanol. Bei Diffusion der Schichten ineinander bilden sich an der Glaswand in Höhe der Grenzschicht klar-durchsichtige Würfel. Schmp. 152°C; Ausb. 35%.

[(C₉H₂₀Hg₂S₄)Cl₄]_n (799.5)_n Ber. C 13.52 H 2.52 Hg 50.17 S 16.04
Gef. C 13.65 H 2.61 Hg 50.30 S 16.20

1,3-Bis(methylthio)-2,2-bis(methylthiomethyl)propan-bis(quecksilber(II)-bromid) (*Tetrakis(methylthiomethyl)methan-bis(quecksilber(II)-bromid)*, **8b**): Darstellung wie bei **8a** mit einer 0.007 M methanol. Quecksilber(II)-bromid-Lösung. Es bilden sich matt-weiße Quader. Schmp. 170°C; Ausb. 40%.

$[(C_9H_{20}Hg_2S_4)Br_4]_n$ (977.3)_n Ber. C 11.06 H 2.06 Hg 41.04 S 13.12
Gef. C 11.00 H 2.20 Hg 41.14 S 13.22

1,3-Bis(methylthio)-2,2-bis(methylthiomethyl)propan-bis(quecksilber(II)-iodid) (*Tetrakis(methylthiomethyl)methan-bis(quecksilber(II)-iodid)*, **8c**): Darstellung wie bei **8a** mit einer 0.002 M methanol. Quecksilber(II)-iodid-Lösung. Es bilden sich gelbe klar-durchsichtige Würfel. Schmp. 90°C; Ausb. 30%.

$[(C_9H_{20}Hg_2S_4)I_4]_n$ (1165.2)_n Ber. C 9.27 H 20.16 Hg 34.42 S 11.01
Gef. C 9.35 H 20.31 Hg 34.55 S 11.00

[82/77]