

Organische Metallkomplexe, XIX¹⁾Über die Struktur der Quecksilber(II)-Verbindungen mit Derivaten von β -Diketonen

Klaus König, Willy Weiss und Hans Musso*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 20. Januar 1988

3-Methyl-, 3-Ethyl- und 3-Phenylacetylaceton (**6a–c**) binden Hg(II) am C-3-Atom zu 2:1-Verbindungen vom Typ **8**, 3-Isopropyl- und 3-*tert*-Butylacetylaceton (**6d, e**) sowie 1,8-Dekalindion (**15a**) dagegen bilden polymere 1:1-Komplexe, in denen die Liganden an den äußeren C–H-Bindungen über das Hg zu Ketten vom Typ **13** und **17** verknüpft werden. Somit läßt sich das Quecksilber durch sperrige Substituenten von C-3 schon verdrängen, es weicht aber nicht an den Sauerstoff aus, sondern an die weniger aciden α -Kohlenstoffe. Offene Enolatstrukturen (**9, 10**) lassen sich nur in einigen Fällen im Lösungsgleichgewicht nachweisen.

Organic Metal Complexes, XIX¹⁾. — The Structure of the Compounds from Mercury(II) and Substituted β -Diketones

3-Methyl-, 3-ethyl-, and 3-phenylacetylaceton (**6a–c**) react with mercury(II) at C-3 to give 2:1 compounds of type **8**, whereas 3-isopropyl- and 3-*tert*-butylacetylaceton and also 1,8-decalindione (**15a**) form polymer 1:1 complexes, in which the ligands are connected to chains of type **13** and **17** by mercury at the outer C–H bonds. Obviously it is possible to push away the mercury atom from C-3 by bulky substituents, but then it is bonded to the less acidic α -carbon atoms and not to oxygen. Only in some cases open enolate structures (**9, 10**) could be detected in equilibria in solution.

Fast alle Metalle des Periodensystems bilden mit β -Dicarbonylverbindungen Chelatkomplexe **1**, in denen das Metall-Ion symmetrisch an beide Sauerstoffatome der Dicarbonylverbindung gebunden ist. Wenn die beiden Reste R¹ und R² gleich sind, ist der 6-gliedrige Chelatring symmetrisch, und die mesomeren Grenzstrukturen **1a** und **1b** sind energiegleich²⁾.

Quecksilber wird dagegen grundsätzlich anders an diese Liganden gebunden, nicht an die Sauerstoffatome, sondern an das Kohlenstoffatom zwischen den Carbonylgruppen gemäß **2**.

Dieser Strukturtyp **2** läßt sich spektroskopisch zuverlässig von einem Chelatkomplex **1** unterscheiden. Zum einen treten im IR-Spektrum Carbonylbanden oberhalb 1600 cm⁻¹ auf, die im Spektrum eines Chelatkomplexes fehlen, stattdessen erscheinen die typischen Chelatbanden von 1580–1280 cm⁻¹³⁾. Zum anderen findet man in den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen des Typs **2** Signale, die auf eine ¹H-¹⁹⁹Hg-Kopplung zurückzuführen sind. Der Wert der Kopplungskonstanten *J* hängt davon ab, welche weiteren Liganden X (**3**) an Quecksilber gebunden sind; *J* liegt etwa zwischen 120 und 380 Hz⁴⁾.

Die Strukturtypen **2** und **3** wurden durch Kristallstrukturanalysen der Verbindungen Bis(dipivaloylmethyl)quecksilber^{4a)} (**2a**), (Dipivaloylmethyl)quecksilber-acetat⁵⁾ (**3a**) und 3,3-Bis(chlormercurio)-2,4-pentandion⁶⁾ (**3b**) bewiesen.

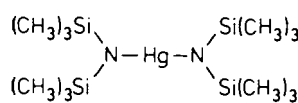
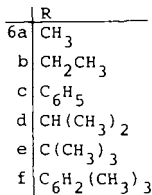
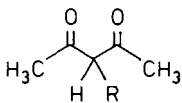
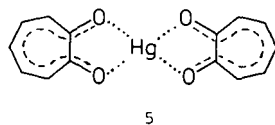
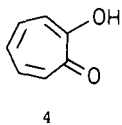
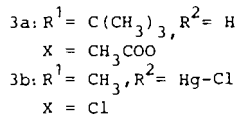
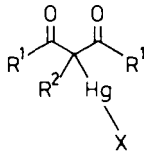
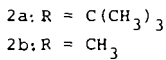
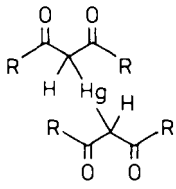
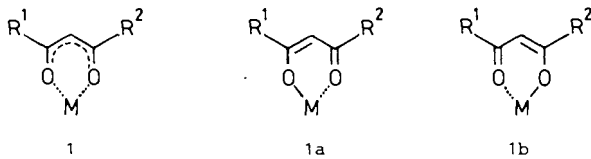
Die Quecksilberverbindung des Acetylacetons ist schon seit langem bekannt, über ihre Struktur herrschte jedoch lange Zeit Unklarheit. Die Verbindung ist sehr schwer löslich, so daß keine ¹H-NMR-Spektren von ihr aufgenommen und auch keine geeigneten Kristalle für eine Kristallstruk-

turanalyse hergestellt werden konnten. Die Ähnlichkeit ihres IR-Spektrums mit dem des Bis(dipivaloylmethyl)quecksilbers (**2a**) läßt jedoch darauf schließen, daß auch diese Verbindungen Struktur **2b** besitzt.

Quecksilber weicht in diesen Verbindungen einer Bindung an Sauerstoff aus. In allen Fällen ist das Metall angenähert linear von zwei Ligandatomen, bevorzugt von Kohlenstoff koordiniert.

Diese Koordination zweier Liganden findet man beim Quecksilber weit häufiger als andere Koordinationsgeometrien⁷⁾. Auch Sauerstoffliganden werden bevorzugt linear koordiniert, wie z. B. in HgO, Quecksilberacetat⁸⁾ oder auch der Acetat-Ligand in **3a**. Eine bemerkenswerte Ausnahme ist die Quecksilberverbindung des Tropolons (**4**). Die Kristallstrukturanalyse des Bis(tropolonato)quecksilbers zeigt, daß hier das Quecksilber-Ion praktisch gleich weit und fest an beide Sauerstoffatome gebunden ist (**5**)⁹⁾.

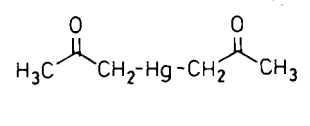
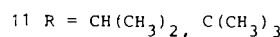
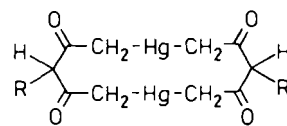
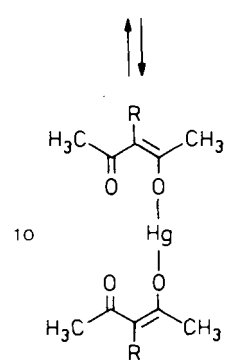
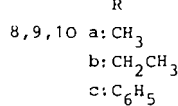
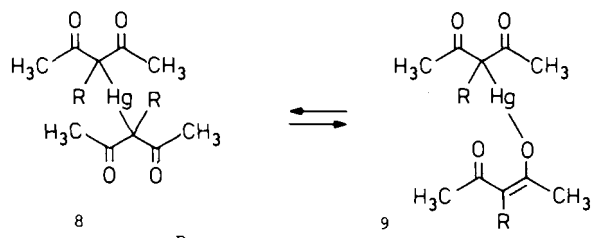
Quecksilber kann also durchaus symmetrisch an zwei Sauerstoffatome eines Ligandmoleküls gebunden werden. Beim Tropolon handelt es sich um ein α -Diketon, dessen Geometrie natürlich anders ist als die eines β -Diketons. Es ist eine interessante Frage, ob eine β -Dicarbonylverbindung ebenfalls in der Lage sein könnte, Quecksilber über die Sauerstoffatome zu binden, wenn das Kohlenstoffatom zwischen den Carbonylgruppen für eine Bindung mit Quecksilber blockiert wird, z. B. indem sterisch anspruchsvolle Substituenten am mittleren C-Atom das Quecksilber von diesem Platz an die Sauerstoffatome verdrängen¹⁰⁾. Dazu wurden eine Reihe von substituierten Acetylacetonen **6** hergestellt, in denen die Raumerfüllung der Substituenten R von Methyl über Ethyl, Isopropyl, *tert*-Butyl, Phenyl zu Mesityl zunahm.



7

nicht mit **7** in einem Lösungsmittel. Mischt man sie ohne Lösungsmittel, so kann man im Falle des Isopropylacetylacetons (**6d**) nach mehreren Tagen, im Falle des *tert*-Butylacetylacetons (**6e**) nach 3–4 Wochen Quecksilberverbindungen isolieren. Diese sind in organischen Lösungsmitteln nur schlecht löslich und gegen Lichteinwirkung über Wochen stabil. Sie werden durch Säuren rasch zersetzt, die Hydrolyse ist dagegen langsamer als bei den Verbindungen der ersten Gruppe. Die Elementaranalyse ergibt ein Quecksilber/Ligand-Verhältnis von 1:1.

IR- und ¹H-NMR-Spektren zeigen eindeutig, daß die Quecksilberverbindungen von **6a** und **6b** Struktur **8** besitzen. Im festen Zustand liegt nur die Form **8** vor, da die IR-Spektren von KBr-Preßlingen nur die Banden verschieden stark assoziierter Carbonylgruppen zwischen 1625 und 1695 cm⁻¹ zeigen.



12

Bei der Herstellung der Quecksilberverbindungen hat sich Bis[bis(trimethylsilyl)amino]quecksilber (**7**) bewährt⁽¹¹⁾. Diese Verbindung ist sowohl Quecksilberquelle als auch eine recht starke Base und kann in einem inerten Lösungsmittel wie Ether oder Pentan oder auch ohne Lösungsmittel mit dem Liganden umgesetzt werden. Überschüssiges **7** ist ebenso wie das entstehende Bis(trimethylsilyl)amin flüchtig und kann im Vakuum leicht von den Reaktionsprodukten abgetrennt werden.

Die Acetylacetonderivate **6a–c** mit den Substituenten Methyl, Ethyl und Phenyl bilden, wie bereits kurz mitgeteilt^(1d), Quecksilberverbindungen, die sich von denen des Isopropyl- und *tert*-Butylacetylacetons grundsätzlich unterscheiden.

Die Quecksilberverbindungen der ersten Gruppe lassen sich aus **6a–c** und **7** in Ether oder Pentan darstellen und scheiden sich schwerlöslich und unmittelbar analysenrein ab. Die Elementaranalyse zeigt in allen drei Fällen ein Quecksilber/Ligand-Verhältnis von 1:2. Die Verbindungen sind in organischen Lösungsmitteln löslich, werden durch Säuren sofort und durch Wasser etwas langsamer hydrolysiert. Sie zersetzen sich auch unter Lichteinwirkung in verschlossenen Gefäßen im Laufe einiger Tage, wobei sich gelbes HgO und metallisches Quecksilber abscheiden. Isopropyl- und *tert*-Butylacetylaceton (**6d, e**) reagieren dagegen

IR-Spektren von Pyridin-Lösungen und ¹H-NMR-Spektren von CDCl₃- und Pyridin-Lösungen zeigen jedoch, daß hier im Gleichgewicht die Enolform **9** zu etwa 10% (R = CH₃) und 5% (R = C₂H₅) vorliegen muß. Die Bindung des Quecksilbers an C-3 steht zweifelsfrei fest, da in Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektren (–50°C) eindeutig die ¹H-¹⁹⁹Hg-Kopplung mit den CH₃- bzw. CH₂-Protonen der Methyl- bzw. Ethylgruppe an C-3 zu erkennen ist. Die Kopplungskonstante beträgt in beiden Fällen 129 Hz.

Auch beim Quecksilberkomplex von **6c** zeigt das IR-Spektrum, daß im festen Zustand ausschließlich **8c** vorliegt. In Lösung aufgenommene IR- und ¹H-NMR-Spektren weisen jedoch auf einen recht hohen Anteil von Strukturen mit O-gebundenem Quecksilber wie **9c** und **10c** hin, der vom

Lösungsmittel abhängt. In Pyridin-Lösung machen **9c** und **10c** ca. 20–25%, in CHCl_3 bis zu 50% im Gleichgewicht mit **8c** aus.

Die Eigenschaften der Quecksilberverbindungen von **6d** und **e** weisen darauf hin, daß diese Verbindungen polymer sind. Das Quecksilber/Ligand-Verhältnis von 1:1 und osmotrische Molmassenbestimmungen in CHCl_3 unterstützen diese Annahme. Die Molmassenbestimmung ist wegen der geringen Löslichkeit der Verbindungen mit einem großen Fehler behaftet. Für $R = \text{Isopropyl}$ wurde ein Wert von 1814 gefunden, für $R = \text{tert-Butyl}$ 1618, so daß cyclische Strukturen wie **11** nicht in Frage kommen, auch wenn man einen Fehler von 10–20% für die gefundene Molmasse annimmt.

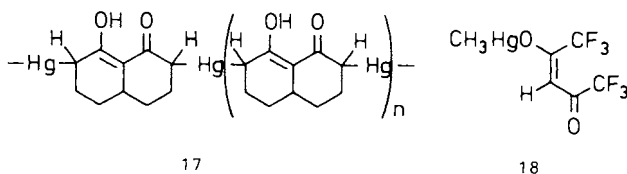
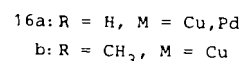
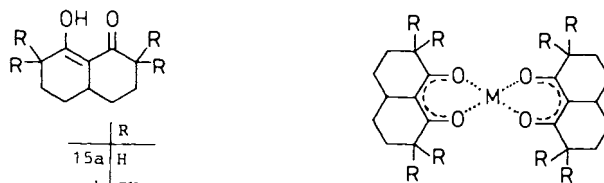
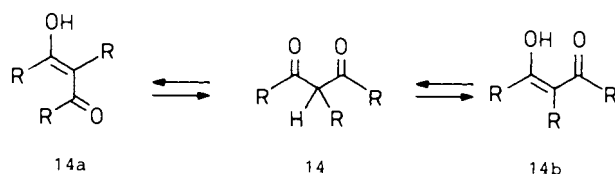
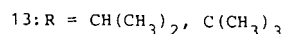
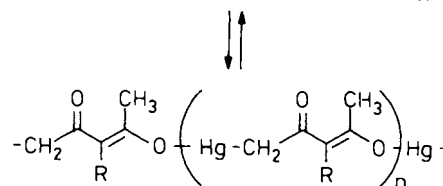
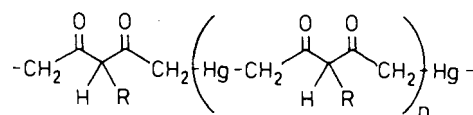
Die IR-Spektren der Verbindungen im festen Zustand geben keinen Hinweis auf *O*-gebundenes Quecksilber. Man findet eine breite und intensive Carbonylbande bei 1620 bzw. 1660 cm^{-1} , was als Kriterium für freie Carbonylgruppen gilt. In 3,3-Bis(chlormercurio)-2,4-pentandion (**3b**)⁶⁾ z. B. liegen die Carbonylbanden bei 1601 und 1667 cm^{-1} . Bei Bis(dipivaloylmethyl)quecksilber (**2a**)^{4a)} findet man Carbonylbanden bei 1678 und 1650 cm^{-1} , in Bis(acetonyl)quecksilber (**12**) ebenfalls sehr niedrig bei $1605\text{ cm}^{-112)}$.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Verbindungen sind nicht so aussagekräftig wie die der ersten Gruppe, da diese Verbindungen sehr viel schlechter löslich und die $^1\text{H-NMR}$ -Signale auch bei -100°C noch sehr breit sind. Die Spektren sind jedoch mit einer polymeren Struktur **13** vereinbar und zeigen zudem noch Signale der Enolform der Liganden, die auf einen geringen Anteil *O*-gebundenen Quecksilbers schließen lassen. Wegen der großen Signalbreiten lassen sich hier keine $^1\text{H-}^{199}\text{Hg}$ -Kopplungen erkennen.

Die sterische Hinderung durch eine Methyl-, Ethyl- und Phenylgruppe ist also nicht groß genug, um die Bindung von Quecksilber an C-3 des Acetylacetons zu verhindern, wohl aber die der größeren Isopropyl- und *tert*-Butylreste. Die Vorliebe des Quecksilbers für C-Liganden ist aber offenbar so groß, daß es nun nicht wie eigentlich erwartet an die Sauerstoffatome gedrängt wird, sondern an die Methylgruppen des Acetylacetons. Diese Methylgruppen sind zwar weit weniger acide als die CH_2 - bzw. CHR -Gruppe zwischen den Carbonylgruppen, aber die Basizität von **7** reicht aus, um die Reaktion zu ermöglichen, wie es auch mit Aceton und Cyclohexanon schon bekannt war¹²⁾. Nur bei 3-Mesitylacetylaceton (**6f**) konnte mit **7** keine Reaktion nachgewiesen werden.

In einer β -Dicarbonylverbindung, die Quecksilber über die Sauerstoffatome binden soll, müssen also auch die Positionen an den Methylgruppen für Quecksilber blockiert werden. Es ist aber bekannt, daß hochsubstituierte β -Diketone **14** eher in der *E*-Enolstruktur **14a** vorliegen als in der *Z*-Enolstruktur **14b** und damit als Chelatliganden kaum geeignet sind. Für weitere Versuche wurde deshalb das vollständig enolisierte 1,8-Dekalindion (**15a**)¹³⁾ als Grundgerüst gewählt, in dem die intramolekulare Wasserstoffbrücke besonders stabil ist. Die relativ geringe Acidität ($\text{p}K_s = 11.1$)^{13a)} und die starke Tieffeldverschiebung des $\text{OH-}^1\text{H-NMR}$ -Signals (16.37 ppm)^{13b)} belegen das. **15a** bildet mit

Kupfer(II) und Palladium(II) bereitwillig Komplexe, die eindeutig Chelatstruktur **16a** besitzen^{13b,14)}. Mit **7** reagiert Dekalindion **15a** zu einer schwerlöslichen Verbindung, deren Elementaranalyse ein Quecksilber/Ligand-Verhältnis von 1:1 ergibt¹⁴⁾. Im IR-Spektrum erkennt man neben der breiten Bande des enolisierten Dicarbonsystems bei 1600 zwei Carbonylbanden bei 1685 und 1636 cm^{-1} . Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt durch das Signal der enolischen OH-Gruppe bei 16.16 ppm ebenfalls, daß die Ligandmoleküle teilweise enolisiert vorliegen müssen. Das Lösungsverhalten und die übrigen spektroskopischen Daten lassen jedoch auf eine polymere Struktur **17** schließen, in der das Quecksilber analog zu **13** an C-2 und C-7 gebunden wird. Diese Struktur entspricht den Erwartungen, da C-9 zwischen den Carbonylgruppen in **15a** ähnlich abgeschirmt ist wie C-3 in 3-Isopropylacetylaceton (**6d**). Werden C-2 und C-7 in **15a** durch vier Methylgruppen blockiert, so läßt sich diese Verbindung **15b** weder mit **7** noch mit anderen Kombinationen von Base und Quecksilbersalzen zur Reaktion bringen¹⁵⁾.



15b ist außerdem ein wesentlich schlechterer Chelatligand als die unsubstituierte Verbindung (**15a**). Es bildet mit Metallen wie Kupfer(II), Nickel(II) oder Palladium(II) nur

schwer Komplexe. Der einzige kristallin erhaltene Chelatkomplex ist der mit Kupfer(II) **16**¹⁵⁾. Die Methylgruppen schirmen offenbar das Dicarbonsystem zu stark ab und verhindern dadurch die Koordination der Ligandmoleküle um das Metall-Ion.

Es liegt nahe, an Stelle der relativ großen Methylgruppen kleinere Fluorsubstituenten einzuführen und damit das Problem der sterischen Abschirmung zu umgehen. Es gelang zwar, ein Tetra- und Pentabromderivat **15c** von **15a** herzustellen, aber noch nicht das Brom durch Fluor zu ersetzen.

Fluorsubstituenten in α -Stellung zu den Carbonylgruppen haben einen erheblichen Einfluß auf die Eigenschaften des Dicarbonsystems. Hexafluoracetylaceton bildet ein besonders stabiles Hydrat und ist mit einem pK_s -Wert von 5.6 erheblich acider als Acetylaceton selbst¹⁶⁾. Diese höhere Acidität ist im Hinblick auf einen möglichen Quecksilberkomplex bedeutsam, da gerade Tropolon und Essigsäure als relativ acide Verbindungen mit pK_s -Werten von 6.7¹⁷⁾ und 4.7 Quecksilber eindeutig über die Sauerstoffatome binden. So wird auch die Methyl-Hg(II)-Verbindung des 1,1,1,5,5,5-Hexafluoracetylacetons nach den Spektren als offene Enolatstruktur **18**¹⁸⁾ mit einer Quecksilber-Sauerstoff-Bindung formuliert, was aber noch nicht für den Festkörper durch Kristallstrukturanalyse bestätigt werden konnte.

Der Versuch, Quecksilber durch Blockieren der möglichen Kohlenstoffbindungsstellen an die Sauerstoffatome abzurängen, kann als gescheitert gelten. Die sterische Abschirmung des Dicarbonsystems wird schließlich so groß, daß die Verbindung gar nicht mehr reagiert. Es scheint erfolgversprechender zu sein, den Weg der fluorsubstituierten Dicarbonsverbindungen weiter zu verfolgen, die mit ihren veränderten elektronischen Eigenschaften der Carbonylgruppen offenbar von sich aus Quecksilber über die Sauerstoffatome binden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Unterstützung. Frau I. Süß, Frau I. Mayer, P. Lang und Herrn U. Tanger danken wir für viele spektroskopische und analytische Daten.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heiztischmikroskop, nicht korrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 421. — ¹H-NMR-Spektren: Bruker Cryospec WM 250. — Massenspektren: Varian MAT-CH-5. — Präp. Gaschromatographie: Varian Aerograph Modelle A 700 und 920. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium A. Bernhardt, Elbach, und Analytische Laboratorien Dr. H. Malissa & G. Reuter, Elbach. — Molmassenbestimmungen: Dampfdruckosmometer (Knauer).

Darstellung der Quecksilberverbindungen 8a–c: Zu einer Lösung von 10 mmol des substituierten Acetylacetons in 10 ml trockenem Pentan wurden unter Rühren 5 mmol **7** gegeben. Der sofort ausfallende Niederschlag wurde 5mal mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

8a: Ausb. 99%; ab 120°C Zers. ohne zu schmelzen.

$C_{12}H_{18}HgO_4$ (426.8) Ber. C 33.77 H 4.24 Hg 46.98
Gef. C 33.57 H 4.26 Hg 47.11
Molmasse 426 (MS, bezogen auf ²⁰⁰Hg)

8b: Ausb. 96%; ab 130°C Zers. ohne zu schmelzen.

$C_{14}H_{22}HgO_4$ (454.9) Ber. C 36.96 H 4.84 Hg 44.13
Gef. C 36.46 H 4.99 Hg 44.34
Molmasse 454 (MS, bezogen auf ²⁰⁰Hg)

8c: Ausb. 94%; Schmp. 110–112°C (Zers.)

$C_{22}H_{22}HgO_4$ (551.0) Ber. C 47.99 H 4.03 Hg 36.41
Gef. C 47.51 H 4.11 Hg 37.20
Molmasse 550 (MS, bezogen auf ²⁰⁰Hg)

(3-Isopropylacetylaceton)quecksilber 13a: Zu 1.42 g (10 mmol) **6d** wurden unter Stickstoff 2.6 g (5.0 mmol) **7** gegeben. Nach 4 d wurde der gelbe Niederschlag abfiltriert und so oft in $CHCl_3$ gelöst und nach Filtrieren mit Pentan wieder ausgefällt, bis er rein weiß war (2.3 g, 95%). Das Produkt wurde i. Vak. getrocknet; ab 125°C Zers. ohne zu schmelzen.

$C_8H_{12}HgO_2$ (340.7) Ber. C 28.15 H 3.80
Gef. C 28.19 H 3.59
Molmasse 1814 (osmometr. in $CHCl_3$)

(3-tert-Butylacetylaceton)quecksilber 13b wurde analog zu **13a** hergestellt. Die Reaktionszeit betrug drei Wochen. Ausb. 2.5 g (98%), ab 130°C Zers. ohne zu schmelzen.

$C_9H_{14}HgO_2$ (354.9) Ber. C 30.42 H 4.23
Gef. C 30.90 H 4.11
Molmasse 1618 (osmometr. in $CHCl_3$)

(1,8-Dekalindion)quecksilber 17: Unter trockenem Stickstoff wurden 166 mg (1.0 mmol) **15a**¹³⁾ in 5 ml trockenem Ether gelöst und mit 521 mg (1.0 mmol) **7** versetzt. Nach 2 d wurde der gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhielt 346 mg (95%) einer pulvrigen Substanz vom Schmp. 185–195°C (Zers.). — IR (KBr): 1685 cm^{-1} (8), 1635 (10), 1583 (7), 1560 (6), 1454 (6), 1440 (6), 1415 (6), 1340 (5), 1315 (5), 1270 (5), 1240 (5), 1220 (6). — ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.77–0.98 (m), 1.13–1.41 (m), 1.57–1.81 (m), 1.81–2.02 (m), 2.32–2.58 (m), 16.16 (s).

$C_{10}H_{12}HgO_2$ (364.8) Ber. C 32.92 H 3.31 Hg 54.99
Gef. C 30.79 H 3.49 Hg 54.75

Bis(1,8-dekalindionato)kupfer (16a) wurde dargestellt wie in Lit.^{13b)} beschrieben.

Bis(1,8-dekalindionato)palladium (16a): 44 mg (0.25 mmol) $PdCl_2$ wurden in 2 ml heißem Wasser suspendiert, mit 83 mg (0.50 mmol) **15a** in 3 ml Methanol und 0.5 ml 1 N NaOH versetzt. Die Mischung wurde 12 h bei 50°C gerührt und anschließend mit Benzol extrahiert. Die Extrakte wurden eingedampft und der gelbe Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Man erhielt 60 mg (55%) gelbe Nadeln, die sich ab 190°C zersetzen ohne zu schmelzen. — IR (KBr): 1545 cm^{-1} (9), 1445 (8), 1370 (8), 1270 (7). — ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.06–1.26 (m, 2H), 1.48–1.75 (m, 4H), 1.75–1.89 (m, 2H), 2.28–2.75 (m, 5H).

$C_{20}H_{26}O_4Pd$ (436.8) Molmasse 436 (MS, bezogen auf ¹⁰⁶Pd)

2,2,7,7-Tetramethyl-1,8-dekalindion (15b): Unter trockenem Stickstoff wurden 498 mg (3.0 mmol) **15a** in 15 ml trockenem THF gelöst. Die Lösung wurde auf –10°C gekühlt. Dazu wurden 6 mmol LDA in THF (ca. 0.9 M Lösung) gegeben. Es wurden 5 min gerührt, dann wurden 3 mmol CH_3I in THF (2 M Lösung) zugetropft. Nach 15 min wurden weitere 3 mmol LDA in THF zugegeben, 5 min wurde gerührt, und 3 mmol CH_3I in THF wurden zugetropft. Diese Prozedur wurde 8mal wiederholt, wobei die Temp. der Reaktionsmischung allmählich auf +15°C gesteigert und die Reaktionszeit je Schritt auf 45 min erhöht wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Eis hydrolysiert und mit konz. HCl angesäuert. Die

organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase 2 mal ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser, verd. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, wieder mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt, das ölige Rohprodukt an Kieselgel chromatographiert ($\text{CHCl}_3/\text{Pentan}$ 2:1) und anschließend durch präp. Gaschromatographie (3-m-FFAP-Säule, Säulentemp. 160°C) gereinigt. Die reine Verbindung kristallisiert aus *n*-Pentan unter Kühlung im Trockeneisbad in Form farbloser Blättchen vom Schmp. $68-69^\circ\text{C}$, Ausb. 360 mg (55%). — IR (CHCl_3): 1565 cm^{-1} (10), 1550 (9, sh), 1530 (8, sh), 1515 (7, sh), 1480 (8), 1460 (8), 1360 (5), 1305 (6). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.19$ (s, 6H), 1.21 (s, 6H), 1.13–1.46 (m, 2H), 1.53–1.73 (m, 6H), 2.27–2.46 (m, 1H), 17.06 (s, 1H),

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (222.3) Ber. C 75.63 H 9.97
Gef. C 74.71 H 10.31
Molmasse 222 (MS)

Bis(2,2,7,7-tetramethyl-1,8-dekalindionato)kupfer (16b): 22 mg (0.10 mmol) **15b** wurden in 3 ml Aceton mit 0.5 ml einer gesättigten wäßrigen Kupferacetatlösung versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden 5 ml Wasser zugegeben. Man extrahierte mit Toluol, dampfte die Extrakte zur Trockne ein, kristallisierte den Rückstand aus Pentan und erhielt 12 mg (24%) dunkelgrüne Kristalle vom Schmp. $235-238^\circ\text{C}$. — IR (KBr): 1555 cm^{-1} (10), 1470 (6), 1450 (6), 1420 (9), 1370 (5), 1355 (9), 1328 (10), 1293 (8), 1250 (8), 1220 (5).

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{CuO}_4$ (506.2) Molmasse 505 (MS, bezogen auf ^{63}Cu)

2,2,7,7,9-Pentabrom-1,8-dekalindion: 249 mg (1.5 mmol) **15a** wurden in 10 ml Eisessig unter Rühren mit Brom versetzt, bis die Bromfarbe der Lösung bestehen blieb. Danach wurden 900 mg (10 mmol) wasserfreies Natriumacetat und weiter Brom zugegeben, bis die Bromfarbe erneut bestehen blieb. Die Mischung wurde noch 1 h auf 60°C erhitzt, abgekühlt und mit 100 ml Wasser versetzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus Benzol/Methanol umkristallisiert. Man erhielt 607 mg (72%) farblose Kristalle vom Schmp. $120-122^\circ\text{C}$ (Zers.). Die beiden möglichen Isomeren wurden nicht getrennt. — IR (CHCl_3): 3030 cm^{-1} (3), 2960 (3), 2870 (2), 1755 (10), 1738 (7), 1448 (6), 1350 (2), 1330 (2), 1300 (2), 1250 (4), 1188 (2), 1120 (4), 1105 (4), 1090 (6), 1070 (4), 1030 (4), 1000 (2), 985 (2), 960 (5), 945 (5), 900 (3), 860 (2), 830 (7). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.71-2.49$ (m, 4H), 2.73–3.39 (m, 5H).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_5\text{O}_2$ (560.7) MS (relat. Intensitäten in %)
m/z 556 558 560 562 564 566
Ber. 10.5 51.2 100.0 97.8 48.0 9.6
Gef. 15 55 100 97 51 11

2,2,7,7-Tetrabrom-1,8-dekalindion (15c): 280 mg (0.50 mmol) Pentabrom-1,8-dekalindion wurden in 5 ml Eisessig mit 0.1 ml 47proz.

HBr (Sdp. 126°) 1 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden 50 ml Wasser zugegeben, der Niederschlag wurde abgesaugt und aus Benzol/Methanol umkristallisiert. Man erhielt 196 mg (81%) farblose Kristalle vom Schmp. $155-157^\circ\text{C}$ (Zers.). — IR (CHCl_3): 3040 cm^{-1} (3), 2960 (4), 2880 (4), 1620 (6), 1570 (10), 1458 (6), 1445 (6), 1355 (4), 1340 (4), 1280 (7), 1200 (5), 1100 (5), 1080 (5), 1018 (3), 980 (7), 970 (6), 915 (3), 875 (4). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.65-1.97$ (m, 4H), 2.30–3.10 (m, 5H), 15.18 (s, 1H).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_4\text{O}_2$ (481.8) MS (relat. Intensitäten in %)
m/z 478 480 482 484 486
Ber. 17.5 68.2 100.0 65.4 16.4
Gef. 27 76 100 65 19

CAS-Registry-Nummern

6a: 815-57-6 / **6b**: 1540-34-7 / **6c**: 5910-25-8 / **6d**: 1540-38-1 / **6e**: 13221-94-8 / **7**: 4104-81-8 / **8a**: 109050-47-7 / **8b**: 109050-48-8 / **8c**: 109050-49-9 / **13a**: 113568-54-0 / **13b**: 113568-55-1 / **15a**: 83406-40-0 / **15b**: 113568-51-7 / **15c**: 113568-53-9 / **15c** (Br statt H): 113568-52-8 / **16a** (M = Cu): 113568-57-3 / **16a** (M = Pd): 113568-56-2 / **16b**: 113584-20-6 / **17**: 113568-58-4

- ¹⁾ ^{1a)} XV. Mitteilung: G. Brill, H. Musso, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 803. — ^{1b)} Als XVI. Mitteilung soll gelten: B. Fuchs, R. Fröhlich, H. Musso, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1968. — ^{1c)} Als XVII. Mitteilung soll gelten: W. Depmeier, K. Dietrich, K. König, H. Musso, W. Weiß, *J. Organomet. Chem.* **314** (1986) C1. — ^{1d)} Als XVIII. Mitteilung soll gelten: U. Eberhardt, W. Schwarz, H. Musso, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 809.
- ²⁾ ^{2a)} H. Junge, H. Musso, *Chem. Ber.* **101** (1968) 801. — ^{2b)} E. C. Lingafelter, R. L. Braun, *J. Chem. Soc.* **88** (1966) 2951.
- ³⁾ J. W. Macklin, *Spectrochim. Acta, Part A*, **32** (1976) 1459.
- ⁴⁾ ^{4a)} R. Allmann, K. Flatau, H. Musso, *Chem. Ber.* **105** (1972) 3067. — ^{4b)} R. H. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 6664.
- ⁵⁾ R. Allmann, H. Musso, *Chem. Ber.* **106** (1973) 3001.
- ⁶⁾ L. E. McCandlish, J. W. Macklin, *J. Organomet. Chem.* **99** (1975) 31.
- ⁷⁾ D. Grdenic, *Q. Rev., Chem. Soc.* **19** (1965) 303.
- ⁸⁾ R. Allmann, *Z. f. Kristallogr.* **138** (1973) 366.
- ⁹⁾ R. Allmann, K. Dietrich, H. Musso, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1185.
- ¹⁰⁾ W. Weiss, *Dissertation*, Univ. Karlsruhe, 1982.
- ¹¹⁾ H. Burger, W. Sawodny, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* **3** (1965) 113.
- ¹²⁾ I. B. Fedot'eva, O. A. Kruglaya, B. V. Fedot'ev, N. S. Vyazankin, *Zh. Obs. Khim.* **48** (1978) 2387.
- ¹³⁾ ^{13a)} H. Stetter, U. Milbers, *Chem. Ber.* **91** (1958) 977. — ^{13b)} I. A. Kaye, R. S. Matthews, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 1341.
- ¹⁴⁾ K. König, *Diplomarbeit*, Univ. Karlsruhe, 1983.
- ¹⁵⁾ K. König, *Dissertation*, Univ. Karlsruhe, 1986.
- ¹⁶⁾ R. L. Belford, E. A. Martell, M. Calvin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2** (1956) 11.
- ¹⁷⁾ W. v. E. Doring, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 828.
- ¹⁸⁾ P. Clare, F. Glockling, *Inorg. Chim. Acta* **17** (1976) 229.

[9/88]