

Organische Metallkomplexe, XX<sup>1)</sup>**Strukturen der Quecksilber(II)-Verbindungen von Stickstoff- und Schwefel-Analoga des 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandions**Klaus Dietrich<sup>a</sup>, Klaus König<sup>a</sup>, Günter Mattern<sup>b</sup> und Hans Musso<sup>\*a</sup>Institut für Organische Chemie<sup>a</sup> und Institut für Kristallographie<sup>b</sup> der Universität Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 20. Januar 1988

Dipivaloymethan (2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion, **4**) bindet Hg(II) am mittleren Kohlenstoff zu **2**. Ersetzt man einen Sauerstoff durch Stickstoff, so läßt sich ein cyclisches Trimeres **16** isolieren, in dem die Röntgenstrukturanalyse gleichfeste Bindungen von Hg(II) an C-5 (2.10 Å) und N-1 (2.08 Å) anzeigt; die Sauerstoffatome sind weiter entfernt (Hg–O 2.53 Å). Im Monothio-Derivat **14** sind zwei Liganden über die Schwefelatome angenähert linear (174°) an Hg(II) gebunden (Hg–S 2.35 Å). Die Sauerstoffatome der Acylreste sind in beiden Fällen weiter entfernt (Hg–O in **16** 2.53 Å, in **14** 2.65 Å). Für den Hg-Komplex des Liganden **9** mit Stickstoff und Schwefel wird die unsymmetrische Struktur **15** vorgeschlagen.

β-Diketone binden die meisten Metalle in symmetrischen Chelatkomplexen **1**, in denen die Metall-Sauerstoff-Kraftkonstanten und Bindungsabstände gleich sind<sup>2)</sup>. In einzelnen Fällen wurden daneben auch Metallbindungen zum mittleren Kohlenstoff nachgewiesen (Pt, Rh, Ag)<sup>3)</sup>, und Quecksilber(II) geht bevorzugt an den Kohlenstoff. Im Kristall des Komplexes **2** sind zwei Dipivaloymethanliganden linear mit C-4 an Hg(II) auf 2.13 Å gebunden; die Sauerstoffatome des nächsten Moleküls treten in die zweite Koordinationssphäre (Hg–O 2.70 Å)<sup>4)</sup>. In der voranstehenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß es durch sperrige Substituenten wohl gelingt, das Quecksilber vom mittleren C-Atom des Acetylacetons abzudrängen; es geht aber nicht an den Sauerstoff unter Ausbildung von symmetrischen oder unsymmetrischen Enolatstrukturen wie **1** oder **3**, sondern an die weniger saueren Methylgruppen. In Lösung wurden auch Anteile an O-gebundenen Hg-Enolaten nachgewiesen<sup>1,4,5)</sup>.

Lockt man hingegen das Quecksilber mit Stickstoff oder Schwefel wie im Amino- und Thio-dipivaloymethan **5** und **6**, so geht das Metall, wie bereits kurz berichtet<sup>6)</sup>, an die Heteroatome. Hier werden jetzt die Details der Synthese und Strukturbestimmung beschrieben.

**Herstellung und Struktur der Liganden**

Die Substitution eines Sauerstoffatoms in Dipivaloymethan (**4**) durch Stickstoff gelang durch Erhitzen mit Formamidinium-acetat<sup>7)</sup>. Nach den IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren liegt das Aminoderivat als β-Enaminoketon **5** vor und ist in neutraler Lösung beständig; durch Spuren von Säure wird es rasch vollständig zu **4** hydrolysiert.

**Organic Metal Complexes, XX<sup>1)</sup>. — Structures of Mercury(II) Derivatives of Nitrogen and Sulfur Analogues of 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptanedione**

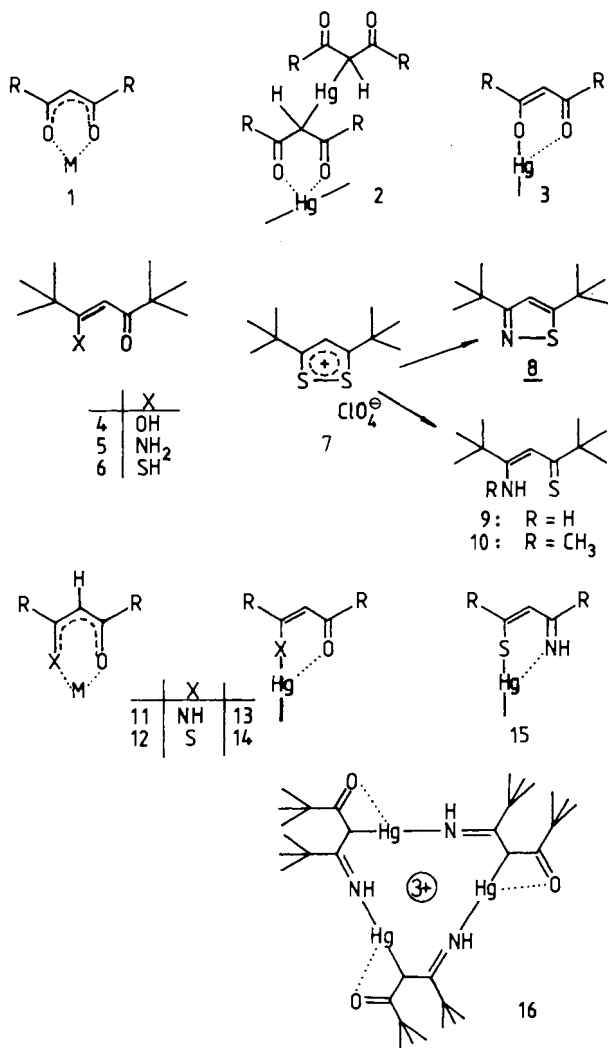
Dipivaloymethane (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione, **4**) is bound to Hg(II) at the central carbon atom to form structure **2**. Substitution of one oxygen by nitrogen leads to a cyclic trimer **16** with equally strong bonds of Hg(II) to C-5 (2.10 Å) and N-1 (2.08 Å) shown by X-ray analysis. Two ligands of the monothio derivative **14** are coordinated nearly linearly (174°) with sulfur to Hg(II) (2.35 Å). The oxygen atoms of the acyl residues are at longer distances (Hg–O in **16** 2.53 Å, in **14** 2.65 Å). The unsymmetric structure **15** is proposed for the Hg complex with the ligand **9** substituted with nitrogen and sulfur.

Im IR-Spektrum erkennt man die freie NH-Schwingung an der Bande bei 3500 cm<sup>-1</sup>, die intramolekular assoziierte NH-Gruppe an der breiten Absorption bei 3200 cm<sup>-1</sup>. Beim H/D-Austausch mit D<sub>2</sub>O steigenden D-Gehaltes sind die D–N–H–O Schwingung bei 2609–2615 cm<sup>-1</sup> und die D–N–D–O bei 2581 und um 2390 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liefert die *tert*-Butylsignale bei 1.17 und 1.21 ppm sowie 4-H bei 5.37 ppm als Triplet (*J* = 1.0 Hz), das beim Deuterieren zum Singulett wird. Die NH-Signale sind so verbreitert, daß sie nicht sicher erkannt wurden. Komplexe mit Palladium und Kupfer besitzen nach den Spektren normale Chelatstruktur **11**.

Das bekannte Monothio-Derivat **6**<sup>8)</sup> wurde zum bekannten Ni-Komplex und neuen mit Zn<sup>II</sup>, Cd<sup>II</sup>, Hg<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup> und Ag<sup>I</sup> umgesetzt. Über die Chelatstruktur von Metallkomplexen solcher β-Mono- und Dithioketone ist wiederholt berichtet worden<sup>8)</sup>. Die Struktur des Nickel-monothioacac-Chelates zeigt etwas unterschiedliche C–C-Bindungslängen und mehr C=O-Doppelbindungscharakter an (Ni–S 2.142, Ni–O 1.883 Å)<sup>9)</sup>. Im Dithioderivat ist der Bindungsausgleich wieder vollkommen (Ni–S 2.156 Å)<sup>10)</sup>. Die IR-Spektren der Komplexe von **6** mit Pd, Ni, Cu, Zn und Cd weisen diese wie in der Literatur<sup>11)</sup> als Chelate aus. Cadmium weicht dabei mit seinen recht intensiven Banden bei 1640, 1602 und 1530 cm<sup>-1</sup> in Richtung auf die des Quecksilbers und Silbers ab. In den Spektren dieser Komplexe kann man die intensiven Banden bei 1641 (Hg) und 1643 cm<sup>-1</sup> (Ag) wenig oder nicht koordinierten C=O- und die bei 1527 und 1524 cm<sup>-1</sup> lokalisierten C=C-Gruppen zuordnen. Auch die Abnahme der C–S-Frequenz in den Komplexen von Ni 1150 cm<sup>-1</sup>, Cu 1142 zu Hg 1096 und

Ag 1094 deutet darauf hin, daß der Chelat-Charakter verlorengelht wie in Formel 14 angedeutet<sup>12</sup>.

Für die Synthese des Enaminothionderivates 9 des Dipivaloylmethans diente das gut aus 4 zugängliche 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-dithiolium-perchlorat (7)<sup>13</sup>. Mit Ammoniak liefert dieses Salz hauptsächlich das Isothiazol 8, mit Methylamin das Methylaminoderivat 10. Das Aminoderivat 9 erhält man aus 7 mit Ammoniak in Gegenwart von Zinn(II)-chlorid mit 45% Ausbeute oder in Gegenwart von Nickeloxid (12–18%).



Die Aminothionstruktur 9 wird durch das IR-Spektrum belegt, das in verdünnter Tetrachlormethanolösung die Bande der freien NH-Gruppe bei 3475 und die der zum Schwefel assoziierten als breite von 3000–2850  $\text{cm}^{-1}$  von den CH-Schwingungen überlagerte Absorption zeigt. Beim H/D-Austausch erkennt man die entsprechenden N–D-Schwingungen an den neuen Banden bei 2590 und 2150  $\text{cm}^{-1}$ , wobei die C–H-Banden schärfer erscheinen. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten vier Signale auf, die *tert*-Butylgruppen bei 1.29 und 1.35 ppm neben dem Schwefel und Stickstoff, das Methinproton als Dublett bei 6.57 (1.8 Hz) und die beiden NH-Protonen in zwei breiten Signalen bei

6.18 und 13.91 ppm. Der Wasserstoff in der H-Brücke zum Schwefel nimmt an der Kopplung offenbar nicht teil.

Von 9 wurden Komplexe mit  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$  und  $\text{Hg}^{\text{II}}$  hergestellt. Während die Spektren der ersten vier Metallderivate mit einer Chelatstruktur vereinbar sind, muß die Quecksilberverbindung eine andere Struktur besitzen. Es wird die offene Thioenolatstruktur 15 vorgeschlagen.

Im Massenspektrum ist die Abspaltung einer *tert*-Butylgruppe und die von Ammoniak zu erkennen, aber nicht die von HS, wie es im freien Liganden vorkommt. Im IR-Spektrum ist die  $\nu\text{NH}$ -Valenzschwingung bei 3330  $\text{cm}^{-1}$  und das NH-Proton in  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren als breites Signal bei 9.0 ppm zu sehen.

### Strukturanalyse der Quecksilber(II)-Komplexe

Zunächst bereitete es Schwierigkeiten, aus dem Enaminoketon 5 mit  $\text{Hg}(\text{II})$ -Verbindungen ein definiertes neutrales Derivat zu bekommen, doch dann kristallisierte mit Quecksilber(II)-perchlorat und 5 aus der stark sauren Methanol-Lösung ein Komplex im Verhältnis 1:1. Im IR-Spektrum erkennt man bei 3330  $\text{cm}^{-1}$  eine N–H-Valenzschwingung und eine Carbonylbande bei 1660  $\text{cm}^{-1}$ , also deutlich höherfrequent als beim freien Liganden (1630  $\text{cm}^{-1}$ ). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält die Signale der *tert*-Butylgruppen (1.34 und 1.42 ppm), das 4-H als Dublett ( $J = 1.8$  Hz) etwas nach höherem Feld verschoben bei 4.96 ppm und das NH-Signal sehr breit bei 9.3 ppm. Das 4-H-Signal zeigt deutlich Satelliten durch die Kopplung von 323 Hz zu  $^{199}\text{Hg}$ , das demnach an C-4 gebunden sein muß.

Das FAB-Massenspektrum zeigt eine trimere Form an, denn im Kationenspektrum erscheint der intensivste Peak des durch Isotopenverteilung sehr komplexen  $\text{M}^+$ -Ions bei  $m/z$  1347 (20%) entsprechend der Summenformel  $[(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NOHg})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2]^+$ , im Anionenspektrum findet man  $m/z$  1546 (80%) entsprechend der Zusammensetzung  $[(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NOHg})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_4]^-$ . In beiden Spektren sind die Molekülionen intensiv, und die Intensitätsverteilung der Peakgrup-

Tab. 1. Daten zu den Strukturanalysen

	16	14
$(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{HgNO})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$		$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{HgO}_2\text{S}_2$ (599.2 g/mol)
Kristallgröße	0.50 × 0.40 × 0.31 mm	0.20 × 0.40 × 0.40
Raumgruppe	$P2_1/n$ , $Z = 4$	$P2_1/n$ , $Z = 16$
aus Zahl der Reflexe	20, $8^\circ \leq 2\Theta \leq 16^\circ$	17, $5.27^\circ \leq 2\Theta \leq 13.80^\circ$
Gitterkonstanten (Å)	$a$ 15.780(8) $b$ 16.989(6) $c$ 19.614(6)	27.699(9) 15.405(4) 28.082(7)
	$\alpha$ 89.89(3)° $\beta$ 100.23(3)° $\gamma$ 90.00(3)°	$\alpha$ 90.0° $\beta$ 114.67(2)° $\gamma$ 90.0°
$F(000)$	2920	4768
Dichte $\text{g/cm}^3$	$\rho$ ber. 1.950	$\rho$ ber. 1.464 $\rho$ gef. 1.43 (pykn)
Zahl der gemessenen Reflexe	12645	17204
im Winkelbereich	$5^\circ \leq 2\Theta \leq 55^\circ$	$4^\circ \leq 2\Theta \leq 50^\circ$
Reflexe mit $I < 3\sigma(I)$	6312	9357
Zahl der Parameter	606	962
$R$ -Wert, $R$ -gewichtet	0.0511; 0.0496	0.083; 0.057 $w = [\sigma^2(F)]^{-1}$

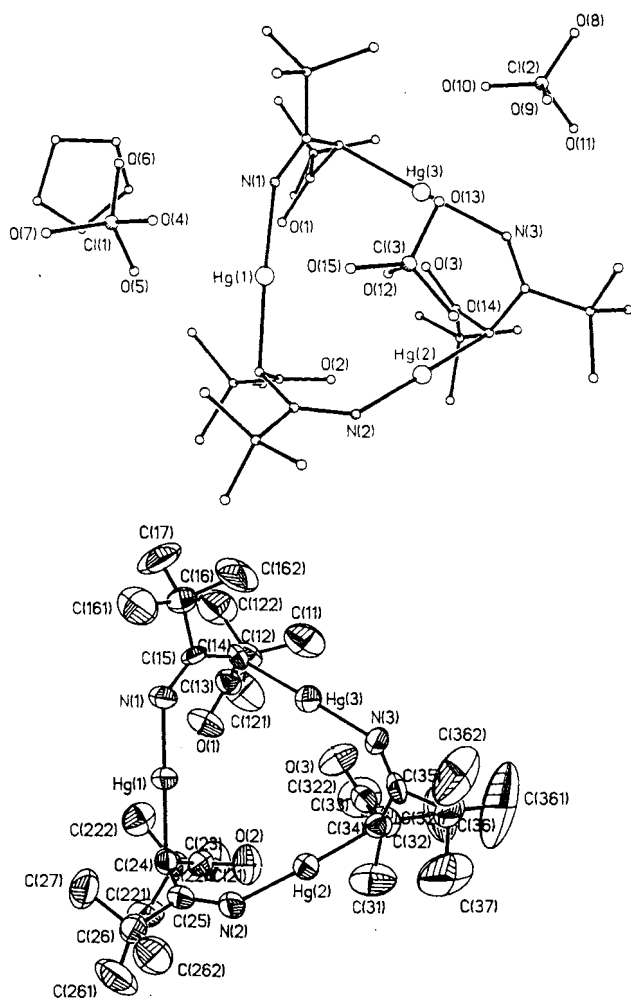


Abb. 1. Strukturbilder von **16**, oben mit THF und  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen, unten Schwingungsellipsoide des Trimeren

Tab. 2. Ausgewählte Atomabstände von **16** (Å)

Hg(1)–N(1)	2.087(10)	Hg(1)–O(1)	2.532(19)
Hg(1)–C(24)	2.106(12)	Hg(2)–N(2)	2.090(10)
Hg(2)–O(2)	2.519(11)	Hg(2)–C(34)	2.109(12)
Hg(3)–N(3)	2.073(11)	Hg(3)–O(3)	2.549(10)
Hg(3)–C(14)	2.096(13)	Cl(1)–O(11)	1.414(13)
Cl(1)–O(12)	1.407(12)	Cl(1)–O(13)	1.402(15)
Cl(1)–O(14)	1.381(12)	Cl(2)–O(21)	1.341(15)
Cl(2)–O(22)	1.389(11)	Cl(2)–O(23)	1.341(20)
Cl(2)–O(24)	1.395(19)	Cl(3)–O(31)	1.434(11)
Cl(3)–O(32)	1.380(16)	Cl(3)–O(33)	1.356(27)
Cl(3)–O(34)	1.331(18)	N(1)–C(15)	1.241(15)
N(2)–C(25)	1.282(17)	N(3)–C(35)	1.257(17)
O(1)–C(13)	1.202(16)	O(2)–C(23)	1.193(15)
O(3)–C(33)	1.210(18)	C(24)–C(25)	1.501(20)
C(24)–C(23)	1.504(17)	C(25)–C(26)	1.514(17)
C(26)–C(262)	1.497(23)	C(26)–C(261)	1.526(24)
C(26)–C(27)	1.496(23)	C(23)–C(22)	1.525(20)
C(22)–C(21)	1.508(20)	C(22)–C(221)	1.516(20)
C(22)–C(222)	1.514(22)	C(14)–C(13)	1.470(18)
C(14)–C(15)	1.494(15)	C(13)–C(12)	1.529(18)
C(12)–C(11)	1.535(22)	C(12)–C(121)	1.464(23)
C(12)–C(122)	1.502(25)	C(15)–C(16)	1.528(17)
C(16)–C(17)	1.502(27)	C(16)–C(161)	1.476(23)
C(16)–C(162)	1.522(22)	C(34)–C(35)	1.531(19)
C(34)–C(33)	1.496(20)	C(35)–C(36)	1.529(22)
C(36)–C(37)	1.479(30)	C(36)–C(362)	1.536(27)
C(36)–C(361)	1.474(24)	C(33)–C(32)	1.471(20)
C(32)–C(31)	1.542(23)	C(32)–C(322)	1.516(27)
C(32)–C(321)	1.480(26)	C(1t)–C(2t)	1.411(51)
C(1t)–C(3t)	1.478(54)	C(2t)–C(4t)	1.491(47)
C(3t)–Ot	1.480(53)	C(4t)–Ot	1.401(53)

pen stimmt mit den berechneten Isotopenmustern in guter Näherung überein.

Die Röntgenstrukturanalyse an einem Kristall aus Methanol/Wasser bestätigte eine trimere cyclische Struktur **16**, doch konnte bei der Verfeinerung ein  $R$ -Wert von ca. 0.08 nicht unterschritten werden. Die Kristalle werden beim Trocknen trübe. Schließlich lieferte ein aus Tetrahydrofuran/Wasser gewonnener Kristall, der über Wochen transparent blieb, einen besseren Datensatz. Damit konnte die cyclische trimere Struktur in Abb. 1 bewiesen werden ( $R_w = 0.049$ ).

Die Hg-Atome sind einerseits tatsächlich an die mittleren C-Atome je eines Liganden mit Abständen von 2.106, 2.109, 2.096 Å (Tab. 2) gebunden, auf der anderen Seite jedoch etwa linear mit Winkeln von 175.1, 175.5, 171.8° an die N-Atome eines anderen Liganden etwa ebenso fest auf 2.087, 2.090, 2.073 Å. Die Sauerstoffatome der drei Acylreste befinden sich alle auf einer Seite deutlich weiter entfernt im Abstand 2.519, 2.532, 2.549 Å. Die geringe Unsymmetrie im Ring und den Abständen wird durch die Lage der Perchlorat-Anionen und das THF in der Elementarzelle verursacht,

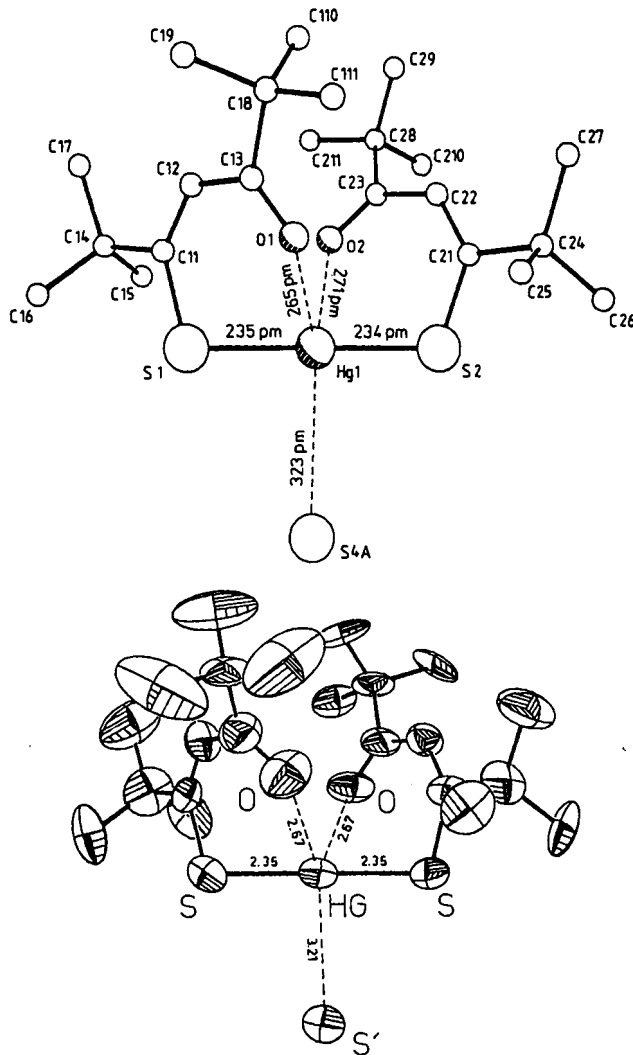


Abb. 2. Strukturbilder von **14**, oben Atomnummern und einige Abstände eines Moleküls, unten Schwingungsellipsoide und einige Abstände eines zweiten Moleküls aus der Elementarzelle

Tab. 3. Ausgewählte Atomabstände von **14** (pm)

Hg(1) -S(1)	235.1(5)	Hg(1) -O(1)	265.4(10)
Hg(1) -S(2)	233.7(6)	Hg(1) -O(2)	270.8(14)
Hg(1) -S(4a)	323.3(4)	S(1) -C(11)	178.0(15)
S(1) -Hg(4a)	322.6(6)	O(1) -C(13)	125.2(20)
C(11) -C(12)	134.7(22)	C(11) -C(14)	157.8(31)
C(12) -C(13)	149.0(30)	C(13) -C(18)	155.7(23)
C(14) -C(15)	157.1(28)	C(14) -C(16)	155.7(29)
C(14) -C(17)	152.9(23)	C(18) -C(19)	154.4(26)
C(18) -C(110)	156.0(29)	C(18) -C(111)	154.5(31)
S(2) -C(21)	176.9(17)	O(2) -C(23)	124.5(23)
C(21) -C(22)	137.1(29)	C(21) -C(24)	157.0(39)
C(22) -C(23)	152.3(34)	C(23) -C(28)	151.3(31)
C(24) -C(25)	156.6(36)	C(24) -C(26)	158.9(31)
C(28) -C(27)	158.4(32)	C(28) -C(29)	144.1(33)
C(24) -C(210)	143.3(41)	C(28) -C(211)	147.7(49)
Hg(2) -S(3)	235.3(7)	Hg(2) -O(3)	259.6(10)
Hg(2) -S(4)	237.6(6)	Hg(2) -O(4)	264.7(12)
Hg(2) -S(5)	318.9(5)	S(3) -C(31)	176.5(20)
O(3) -C(33)	125.6(27)	C(31) -C(32)	133.6(22)
C(31) -C(34)	155.5(28)	C(32) -C(33)	143.5(30)
C(33) -C(38)	155.3(22)	C(34) -C(35)	151.5(29)
C(34) -C(36)	152.1(36)	C(34) -C(37)	152.8(27)
C(38) -C(39)	155.7(27)	C(38) -C(310)	158.7(34)
C(38) -C(311)	156.5(33)	S(4) -C(41)	179.2(18)
S(4) -Hg(1a)	323.3(4)	O(4) -C(43)	124.9(20)
C(41) -C(42)	135.4(29)	C(41) -C(44)	156.0(30)
C(42) -C(43)	147.5(28)	C(43) -C(48)	153.3(31)
C(44) -C(45)	154.7(38)	C(44) -C(46)	149.1(37)
C(44) -C(47)	145.8(30)	C(48) -C(49)	152.4(31)
C(48) -C(410)	153.9(25)	C(48) -C(411)	155.2(34)
Hg(3) -S(5)	234.5(5)	Hg(3) -O(5)	271.8(12)
Hg(3) -S(6)	232.9(6)	Hg(3) -O(6)	278.7(16)
Hg(3) -S(8)	321.3(5)	S(5) -C(51)	179.2(19)
O(5) -C(53)	118.5(27)	C(51) -C(52)	136.3(22)
C(51) -C(54)	155.4(26)	C(52) -C(53)	148.7(26)
C(53) -C(58)	157.4(24)	C(54) -C(55)	151.4(33)
C(54) -C(56)	152.1(32)	C(54) -C(57)	154.4(33)
C(58) -C(59)	155.1(34)	C(58) -C(510)	154.7(30)
C(58) -C(511)	155.4(27)	S(6) -C(61)	179.4(17)
O(6) -C(63)	122.1(30)	C(61) -C(62)	133.9(32)
C(61) -C(64)	158.9(27)	C(62) -C(63)	149.5(31)
C(63) -C(68)	153.2(37)	C(64) -C(65)	158.4(35)
C(64) -C(66)	150.5(28)	C(64) -C(67)	156.6(38)
C(68) -C(69)	144.9(35)	C(68) -C(610)	139.8(39)
C(68) -C(611)	154.7(64)	Hg(4) -S(7)	232.6(6)
Hg(4) -O(7)	260.7(14)	Hg(4) -S(8)	234.0(5)
Hg(4) -O(8)	264.2(14)	Hg(4) -S(1a)	322.6(6)
S(7) -C(71)	167.8(21)	O(7) -C(73)	124.5(23)
C(71) -C(72)	136.5(33)	C(71) -C(74)	156.8(32)
C(72) -C(73)	144.2(31)	C(73) -C(78)	161.8(33)
C(74) -C(75)	146.3(40)	C(74) -C(75a)	135.0(61)
C(74) -C(76)	154.2(56)	C(74) -C(76a)	168.9(39)
C(74) -C(77)	167.5(55)	C(75) -C(76a)	223.3(52)
C(75) -C(77)	215.3(62)	C(75a) -C(76)	118.9(58)
C(75a) -C(76a)	116.4(68)	C(76) -C(76a)	229.0(55)
C(76) -C(77)	180.8(76)	C(78) -C(79)	155.4(33)
C(78) -C(710)	154.3(39)	C(78) -C(711)	152.9(36)
S(8) -C(81)	179.0(23)	O(8) -C(83)	124.2(29)
C(81) -C(82)	135.8(28)	C(81) -C(84)	155.3(29)
C(82) -C(83)	143.8(28)	C(83) -C(88)	153.9(27)
C(84) -C(85)	154.1(26)	C(84) -C(86)	151.2(46)
C(84) -C(87)	156.6(26)	C(88) -C(89)	149.2(28)
C(88) -C(810)	148.3(32)	C(88) -C(811)	151.9(37)

Hg-Acetat<sup>16)</sup> und 2.70 Å in (DPM)<sub>2</sub>Hg<sup>4)</sup> (2, R = *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) aufweist. Eine sehr schwache Bindung liegt im Kristall noch senkrecht auf der anderen Seite der Hg-Atome zu einem S-Atom des Nachbarmoleküls mit 3.19–3.23 Å vor. In der asymmetrischen Einheit werden vier Moleküle auf diese Art cyclisch zusammengehalten. Im C-Gerüst erkennt man deutlich die C=C-Doppelbindung mit 1.34–1.37 Å im Enthiolat und die C–C-Einfachbindung mit 1.44–1.52 Å neben der Carbonylgruppe. Die *tert*-Butylgruppen haben wie üblich große Temperaturfaktoren, und eine davon ist deutlich fehlgeordnet<sup>17)</sup>.

Tab. 4. Bindungswinkel (°) in **14**

S(11)-Hg(11)-O(11)	74.9(3)	S(11)-Hg(11)-S(2)	178.4(2)
O(11)-Hg(11)-S(2)	106.5(3)	S(11)-Hg(11)-O(2)	103.0(3)
O(11)-Hg(11)-O(2)	88.7(4)	S(2)-Hg(11)-O(2)	76.3(3)
S(11)-Hg(11)-S(4a)	88.0(11)	O(11)-Hg(11)-S(4a)	129.2(3)
S(2)-Hg(11)-S(4a)	91.7(2)	O(2)-Hg(11)-S(4a)	142.1(3)
Hg(11)-S(11)-C(11)	102.0(6)	Hg(11)-S(11)-Hg(4a)	100.9(2)
C(11)-S(11)-Hg(4a)	101.0(6)	Hg(11)-O(11)-C(13)	117.7(13)
S(11)-C(11)-C(12)	127.1(16)	S(11)-C(11)-C(14)	113.0(11)
C(12)-C(11)-C(14)	119.9(15)	C(11)-C(12)-C(13)	125.9(15)
O(11)-C(13)-C(12)	124.4(15)	O(11)-C(13)-C(18)	117.6(18)
C(12)-C(13)-C(18)	118.1(14)	C(11)-C(14)-C(15)	105.2(16)
C(11)-C(14)-C(16)	108.9(17)	C(15)-C(14)-C(16)	110.5(15)
C(11)-C(14)-C(17)	110.3(16)	C(15)-C(14)-C(17)	112.2(18)
C(16)-C(14)-C(17)	109.8(17)	C(13)-C(18)-C(19)	107.0(15)
C(13)-C(18)-C(110)	107.1(15)	C(19)-C(18)-C(110)	111.7(14)
C(13)-C(18)-C(111)	108.2(13)	C(19)-C(18)-C(111)	113.0(16)
C(110)-C(18)-C(111)	109.6(16)	Hg(11)-S(2)-C(21)	104.9(6)
Hg(11)-O(2)-C(23)	126.8(15)	S(2)-C(21)-C(22)	124.5(18)
S(2)-C(21)-C(24)	114.0(14)	C(22)-C(21)-C(24)	121.5(16)
C(21)-C(22)-C(23)	129.1(16)	O(2)-C(23)-C(22)	117.9(19)
O(2)-C(23)-C(28)	122.2(22)	C(22)-C(23)-C(28)	119.9(17)
C(21)-C(24)-C(25)	105.8(19)	C(21)-C(24)-C(26)	108.4(19)
C(25)-C(24)-C(26)	110.9(19)	C(21)-C(24)-C(27)	109.6(21)
C(25)-C(24)-C(27)	110.2(20)	C(26)-C(24)-C(27)	111.7(20)
C(23)-C(28)-C(29)	113.7(24)	C(23)-C(28)-C(210)	105.5(18)
C(29)-C(28)-C(210)	108.8(23)	C(23)-C(28)-C(211)	108.8(21)
C(29)-C(28)-C(211)	110.6(21)	C(210)-C(28)-C(211)	109.3(29)
S(3)-Hg(2)-O(3)	79.7(3)	S(3)-Hg(2)-S(4)	177.9(2)
O(3)-Hg(2)-S(4)	102.2(3)	S(3)-Hg(2)-O(4)	78.0(3)
O(3)-Hg(2)-O(4)	96.6(4)	S(4)-Hg(2)-O(4)	76.9(3)
S(3)-Hg(2)-S(5)	86.0(2)	O(3)-Hg(2)-S(5)	130.0(3)
S(4)-Hg(2)-S(5)	93.5(2)	O(4)-Hg(2)-S(5)	133.1(2)
Hg(2)-S(3)-C(31)	106.9(7)	Hg(2)-O(3)-C(33)	120.9(10)
S(3)-C(31)-C(32)	130.0(17)	S(3)-C(31)-C(34)	110.2(11)
C(32)-C(31)-C(34)	119.7(18)	C(31)-C(32)-C(33)	127.3(19)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für großzügige und stete Förderung sehr verbunden. Frau I. Süß, A. Kuiper, P. Lang und I. Mayer haben durch viele analytische und spektroskopische Daten wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen, Herr U. Tanger durch zahlreiche Massenspektren. Ganz besonders danken wir auch Herrn Prof. Dr. M. Przybylski, Mainz, für die Hilfe mit den FAB-Massenspektren des trimeren Komplexes **16**.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben über Geräte und Bedingungen siehe Lit.<sup>1)</sup>. – Die FAB-Massenspektren wurden in DMSO/Tetraethylenglycol-Matrix vorgenommen.

### 5-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-4-hepten-3-on (5)

a) Die Lösung von 10.0 g (54 mmol) Dipivaloylmethan (**4**) und 10.0 g (85 mmol) Formamidinium-acetat in 70 ml Mesitylen wird 6 h unter Rückfluß gekocht, wobei sich nicht alles löst. Nach Abkühlen verdünnt man die Lösung mit 100 ml Chloroform, wäscht zweimal mit Wasser, trocknet und engt über eine 20-cm-Vigreuxkolonne auf ca. 20 ml ein. Bei 0°C kristallisieren 5.6 g (30 mmol, 56%) farblose Nadeln, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus *n*-Pentan bei 134–135°C schmelzen. – <sup>1</sup>H-NMR: δ/ppm = 1.17, 1.21 (s je 9H), 5.37 (t, 1H, J = 1.0 Hz), 5.04 und 10.36 (je breit, 1H).

die nicht regelmäßig zu den drei Hg-Atomen angeordnet sind.

Für die jetzt kristallin erhaltene gelbe Quecksilber(II)-Verbindung des Monothio-β-diketons **6** konnte die früher<sup>6,7,12)</sup> aus den Spektren abgeleitete offene Enthiolat-Struktur **14** durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden (Abb. 2). Zwei Liganden sind über die Schwefelatome mit Abständen von 2.34 bis 2.37 Å linear (174.4–178.4°) (Tab. 3, 4) am Quecksilber so gebunden, daß die Sauerstoffatome recht nahe beieinander das Metall mit deutlich größeren Abständen koordinieren (2.65 und 2.71 Å). Die Bindungsabstände für primär an Hg gebundene O-Atome liegen bei 2.06 Å in Hg-Acetat<sup>14)</sup> und 2.30 Å im Tropolonat<sup>15)</sup>, während die sekundäre Koordinationssphäre Abstände im Bereich von 2.71–2.76 Å im Acetat<sup>13)</sup>, 2.72–2.84 Å im Dipivaloyl-

b) Schmilzt man den gleichen Ansatz ohne Lösungsmittel in eine Ampulle ein, so isoliert man nach 20 h Erhitzen auf 170°C und analoger Aufarbeitung 3.5 g (35%).

$C_{11}H_{21}NO$  (183.3)  
Ber. C 72.09 H 11.55 N 7.64  
Gef. C 72.09 H 11.71 N 8.17  
Molmasse 182.5 (osmometr. in  $CHCl_3$ ), 183 (MS)

*Bis(5-amino-2,2,6,6-tetramethyl-4-hepten-3-onato)palladium*, Pd-Komplex von **5**: Zu 176 mg (1.0 mmol) Palladiumchlorid und 366 mg (2.0 mmol) **5** gibt man 112 mg (2.0 mmol) Kaliumhydroxid in 30 ml Methanol und rührt 70 h. Der anfangs rote Bodensatz von  $PdCl_2$  verschwindet langsam, und es bildet sich ein feiner, hellgrüner, flockiger, leichter Niederschlag und ein dunkelschwarzer schwerer Niederschlag. Beim Absaugen entzündet sich der schwarze Niederschlag an der Luft (anscheinend fein verteiltes Palladium) und zerstört den hellgrünen Niederschlag.

Bei einem erneuten Versuch mit den gleichen Mengen wird 8 d an der Luft gerührt, wobei der grüne Niederschlag zunimmt. Zur Aufarbeitung wird mit 20 ml  $H_2O$  versetzt und zweimal mit je 20 ml  $CHCl_3$  extrahiert. Nach Trocknen mit  $Na_2SO_4$  wird durch Chromatographie an Kieselgel ( $CHCl_3$ ) der Komplex gewonnen. Man erhält 101.5 mg (0.22 mmol, 22%) als hellgrüne Kristalle vom Schmp. 295–297°C (Zers.) (Ether); 188 mg unverändertes **5** werden zurückgewonnen.

$C_{22}H_{40}N_2O_2Pd$  (471.0) Ber. C 56.07 H 8.56 N 5.97 Pd 22.78  
Gef. C 56.14 H 8.66 N 5.87 Pd 23.13

*Bis(5-amino-2,2,6,6-tetramethyl-4-hepten-3-onato)kupfer*, Cu-Komplex von **5**: Zu 730 mg (4.0 mmol) **5** in 10 ml Methanol gibt man unter Rühren 400 mg (2.0 mmol) Kupferacetat  $\cdot H_2O$  in 50 ml warmem Methanol. Es bildet sich schnell ein violetter Niederschlag, der beim Abkühlen Kristalle bildet. Zur Vervollständigung des Niederschlages gibt man 50 ml Wasser zu, saugt ab, wäscht dreimal mit Wasser und trocknet mit  $CaCl_2$ . Nach Umkristallisieren aus Hexan erhält man 230 mg (0.54 mmol, 27%) Kupferkomplex aus derbe, dunkelbraune Kristalle vom Schmp. 202–203°C.

$C_{22}H_{40}CuN_2O_2$  (428.1) Ber. C 61.72 H 9.42 N 6.55  
Gef. C 62.07 H 9.78 N 6.41

*Hg(II)-Perchloratkomplex 16 von 5*: Zu einer Suspension von 453 mg (1.0 mmol) Quecksilber(II)-perchlorat-trihydrat in 10 ml Methanol gibt man eine Lösung von 183 mg (1.0 mmol) **5** in 2 ml Methanol, wonach sich alles löst. Die Lösung wird i. Vak. abgedampft, der trockene Rückstand mit wenig Wasser gewaschen und aus Methanol/Wasser (3:1) umkristallisiert. Man erhält 410 mg (85%) farblose Kristalle, die beim Trocknen trübe werden; Schmp. 225°C (Zers.). — IR (KBr): sh bei 3620  $cm^{-1}$ , 3510 und 3400; br. 3330, 2970, 2880, 1660, 1595  $cm^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta/ppm = 1.34$  und  $1.42$  (je s, 9H), 4.96 (d, 1H,  $J = 1.8$  Hz) mit Satelliten bei 5.61 und 4.32 je ca. 7% ( $J_{H-Hg}$  323 Hz), 9.3 (br, 1H, NH).

$C_{11}H_{20}HgNO \cdot ClO_4$  (482.3)  
Ber. C 27.39 H 4.18 Cl 7.35 Hg 41.59 N 2.90  
Gef. C 26.99 H 4.26 Cl 7.34 Hg 41.65 N 2.83

Aus Dioxan/Wasser (2:1) erhält man beim langsamen Abkühlen einer bei 60–70°C gesättigten Lösung Kristalle mit einem Molekül Dioxan, die getrocknet aber auch unter der Mutterlauge nach Tagen grau werden und Hg abscheiden; Schmp. 229°C (Zers.).

$[C_{11}H_{20}HgNO \cdot ClO_4]_3 \cdot C_4H_8O_2$  (1535.1)  
Ber. C 28.95 H 4.46 N 2.74  
Gef. C 28.81 H 4.46 N 2.88

Aus THF/Wasser (1:1) erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 223°C (Zers.), die trocken auch nach Wochen klar blieben und zur Röntgenstrukturanalyse verwendet wurden.

*Bis(5-mercapto-2,2,6,6-tetramethyl-4-hepten-3-onato)quecksilber(II), Hg(II)-Komplex 14 von 6*: Mercaptoketon **6** wurde nach Lit.<sup>8)</sup> hergestellt, destilliert (Sdp. 63–65°C/0.9 Torr) und chromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:3) gereinigt. Zu einer Lösung von 69 mg (3.0 mmol) Natrium in 8.0 ml Methanol gab man 601 mg (3.0 mmol) **6** und 480 mg (1.5 mmol) Quecksilber(II)-acetat in 5 ml Methanol, rührte die Lösung 5 min und dampfte sie i. Vak. zur Trockne ab. Nach Trocknen des halbfesten Rückstandes (1 h) wird dieser in *n*-Pentan aufgenommen und die filtrierte Lösung abgedampft. Aus der Lösung des gelben Öls in Methanol kristallisieren bei 5°C 820 mg (91%) hellgelbe Tafeln vom Schmp. 50–51°C. — IR ( $CHCl_3$ ): 2970  $cm^{-1}$ , 2910, 2870, 1640, 1530, 1480, 1460, 1395, ..... —  $^1H$ -NMR:  $\delta/ppm = 1.11$  und  $1.33$  (je s, 9H), 6.71 (s, 1H).

$C_{22}H_{38}HgO_2S_2$  (599.2) Ber. C 44.10 H 6.39 S 10.70 Hg 33.47  
Gef. C 44.39 H 6.34 S 10.85 Hg 33.55  
Gef. C 44.08 H 6.48 S 10.55 Hg 33.36  
Molmasse 592 (osmometr. in  $CHCl_3$ )

MS:  $m/z$  596 597 598 599 600 601 602 603 604  
Intensität Ber. 27.6 53.4 78.8 59.5 100 28.4 30.2 7.4 2.9  
(%) Gef. 31 60 87 68 100 32 33 8 3

*Bis(5-mercapto-2,2,6,6-tetramethyl-4-hepten-3-onato)zink*, Zn-Komplex von **6**: Zu 2.5 g (12.5 mmol) **6** in 20 ml Methanol gibt man 1.1 g (5.0 mmol) Zinkacetat  $\cdot 2H_2O$  in 40 ml Methanol und rührt 1 h. Nach Zugabe von 20 ml  $H_2O$  fällt ein orangegelber Niederschlag aus, der nach 2 h abgesaugt wird. Man kristallisiert aus wenig Methanol zweimal um und erhält nach Trocknen mit  $CaCl_2$  400 mg (0.85 mmol, 17%) gelbe Kristalle vom Schmp. 119–120°C, die zur Analyse bei 0.8 Torr und 170°C sublimiert werden.

$C_{22}H_{38}O_2S_2Zn$  (464.0) Ber. C 56.94 H 8.26  
Gef. C 57.21 H 8.30  
Molmasse 452 (osmometr. in  $CHCl_3$ )

*Bis(5-mercapto-2,2,6,6-tetramethyl-4-hepten-3-onato), Cd-Komplex von 6*: Zu 400 mg (2.0 mmol) **6** in 10 ml Methanol gibt man 266 mg (1.0 mmol) Cadmiumacetat  $\cdot 2H_2O$ , die in 10 ml heißem Methanol gelöst sind. Die Lösung verfärbt sich, wird heller, bei Zugabe von 2 ml  $H_2O$  fällt ein gelber Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt, zweimal aus Methanol umkristallisiert und mit  $CaCl_2$  getrocknet. Man erhält 150 mg (0.29 mmol, 29%) gelbe feine Kristalle vom Schmp. 159°C.

$C_{22}H_{38}CdO_2S_2$  (511.1) Ber. C 51.71 H 7.50  
Gef. C 51.32 H 7.63

*Bis(5-mercapto-2,2,6,6-tetramethyl-4-hepten-3-onato)kupfer*, Cu-Komplex von **6**: Zu 500 mg (2.5 mmol) **6** in 10 ml Methanol gibt man unter Rühren 240 mg (1.2 mmol) Kupferacetat  $\cdot H_2O$  in 20 ml warmem Methanol. Beim Abkühlen scheiden sich braune Kristalle ab, der Niederschlag wird durch Zugabe einiger Tropfen Wasser vervollständigt. Nach Umkristallisieren aus Methanol erhält man 223 mg (0.50 mmol, 42%) dunkelrote Rhomben vom Schmp. 186–187°C.

$C_{22}H_{38}CuO_2S_2$  (462.2) Ber. C 57.04 H 8.27  
Gef. C 57.25 H 8.26

*Bis(5-mercapto-2,2,6,6-tetramethyl-4-hepten-3-onato)palladium*, Pd-Komplex von **6**: Zu 400 mg (2.0 mmol) **6** in 10 ml Methanol gibt man 178 mg (1.0 mmol) Palladiumchlorid und rührt 4 h. Dabei löst sich der dunkle Bodensatz des  $PdCl_2$  allmählich auf, und in der Lösung entstehen hellrote Flocken. Diese werden abgesaugt, aus

Methanol/Chloroform (2:1) umkristallisiert, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und bei  $170^\circ\text{C}/0.8$  Torr sublimiert. Man erhält 170 mg (0.34 mmol, 34%) orangefarbene Kristalle vom Schmp.  $231^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{PdS}_2$  (503.4) Ber. C 52.32 H 7.58  
Gef. C 52.37 H 7.11

Molmasse 533 (osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

(5-Mercapto-2,2,6,6-tetramethyl-4-hepten-3-onato)silber, Ag-Komplex von 6

a) Zu 480 mg (2.4 mmol) **6** in 40 ml Aceton gibt man 400 mg (2.4 mmol) Silbernitrat in 309 ml Wasser. Die Lösung wird sofort hellgelb trüb und dunkelt unter Rühren während 3 h nach, wobei sich graubraune Flocken abscheiden. Beim Absaugen erhält man einen grauen Niederschlag, der nach zweimaligem Waschen mit Methanol wieder hellgelb wird. Der Niederschlag wird in 1 ml Chloroform gelöst und die Lösung in 20 ml warmes Methanol filtriert, woraus beim Abkühlen 210 mg (0.70 mmol, 29%) hellgelbe Nadeln auskristallisieren, Schmp.  $159-160^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{AgOS}$  (307.2) Ber. C 43.00 H 6.24 Ag 35.12 S 10.44  
Gef. C 42.87 H 6.27 Ag 34.44 S 10.21

b) 210 mg (0.46 mmol) Ni-Komplex werden in 20 ml Aceton (dunkelbraune Lösung) mit 350 mg Silbernitrat umgesetzt. Die Lösung wird sofort gelb, und es scheidet sich bei 5 h Rühren ein gelber Niederschlag ab, der während des Rührens nicht nachdunkelt. Nach dem Absaugen löst man ebenfalls in Chloroform und läßt dann aus warmem Methanol, wie oben, umkristallisieren. Das so erhaltene Präparat stimmt mit dem unter a) erhaltenen überein.

5-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-4-hepten-3-thion (**9**) und 3,5-Di-tert-butylisothiazol (**8**): Eine Lösung von 4.73 g (15 mmol) 3,5-Di-tert-butyl-1,2-dithiolium-perchlorat (**7**)<sup>13</sup> in 40 ml trockenem Acetonitril wird mit 3.8 g (20 mmol) wasserfreiem Zinn(II)-chlorid versetzt und in die Lösung bei  $0^\circ\text{C}$  Ammoniak eingeleitet. Nach Abklingen der Wärmeentwicklung wird das Eisbad entfernt, weiter eingeleitet und nach 45 min der Ansatz i. Vak. zur Trockne eingedampft. Den festen Rückstand extrahiert man erschöpfend mit Chloroform und die Extrakte mit Wasser, trocknet und dampft ab. Das zurückbleibende gelbe Öl chromatographiert man in *n*-Pentan/Ether (9:1) an Kieselgel; man eluiert zuerst das Isothiazol **8**, dann mit *n*-Pentan/Ether (3:2) 1.4 g (45%) **9**, das aus *n*-Pentan bei  $-80^\circ\text{C}$  in gelben Nadeln vom Schmp.  $101-102^\circ\text{C}$  kristallisiert. — IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $3490\text{ cm}^{-1}$ , 2985, 2910, 2880, 1605, 1525. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm} = 1.29$  und  $1.36$  (je s, 9H),  $6.57$  (d, 1H,  $J = 1.8$  Hz),  $6.18$  und  $13.91$  (je breit 1H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NS}$  (199.4) Ber. C 66.28 H 10.59 N 7.03 S 16.08  
Gef. C 66.55 H 10.88 N 7.00 S 16.30  
Molmasse 199 (MS)

3,5-Di-tert-butylisothiazol (**8**): Wird bei der obigen Reaktion kein Zinn(II)-chlorid zugegeben, so isoliert man 51% farblose Kristalle vom Schmp.  $56^\circ\text{C}$  (*n*-Pentan).

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NS}$  (197.4) Ber. C 66.96 H 9.70 N 7.10 S 16.25  
Gef. C 66.99 H 9.66 N 7.12 S 16.08  
Molmasse 197 (MS)

5-(Methylamino)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hepten-3-thion (**10**): Durch eine Suspension von 500 mg (1.6 mmol) **7** in 80 ml *n*-Heptan leitet man unter Rühren bei Raumtemp. 30 min Methylamin. Nach Waschen der organischen Phase mit Wasser wird diese mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der Rückstand liefert bei der Chromatographie an Kieselgel mit *n*-Pentan/Ether (9:1) 144 mg (42%) gelbe Kristalle vom Schmp.  $74^\circ\text{C}$ , die zur Analyse bei  $70^\circ\text{C}$  und 12 Torr sublimiert wurden. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm} =$

1.32 und 1.38 (je s, 9H), 3.26 (d,  $J = 6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 6.62 (s, 1H), NH nicht zu erkennen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NS}$  (213.4) Ber. C 67.56 H 10.87 N 6.57 S 15.03  
Gef. C 67.95 H 10.83 N 6.36 S 14.98  
Molmasse 213 (MS)

Bis(5-amino-2,2,6,6-tetramethyl-4-hepten-3-thionato)nickel, Ni-Komplex von 9: Durch eine Suspension von 5.0 g Nickeloxid (Nickelhydroxidcarbonat, 18 h bei  $240^\circ\text{C}$  getrocknet) und 6.0 g (19 mmol) **7** in 25 ml trockenem Acetonitril wird 1 h unter Eiskühlung  $\text{NH}_3$  geleitet. Anschließend wird so lange mit Pentan ausgekocht und abfiltriert, bis das Filtrat farblos ist. Nach dem Abdampfen wird der Rückstand aus 80 ml Methanol umkristallisiert. Man erhält 900 mg (2.5 mmol, 13%) dunkelrotbraune Kristalle vom Schmp.  $229-231^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{NiS}_2$  (455.5) Ber. C 58.01 H 8.86  
Gef. C 58.07 H 9.25

Bis(5-amino-2,2,6,6-tetramethyl-4-hepten-3-thionato)palladium, Pd-Komplex von 9: 40 mg (0.20 mmol) **9**, 20 mg (0.11 mmol) Palladium(II)-chlorid und 0.20 mmol Natriummethanolat in 2 ml Methanol p. a. werden 43 h gerührt, wobei der anfangs gelbe Niederschlag immer dunkler wird. Nach dem Abdampfen werden die löslichen Anteile in Ether aufgenommen, es wird erneut abgedampft und durch präparative Schichtchromatographie getrennt (10% Ether/90% Pentan). Man erhält 35 mg (0.070 mmol, 70%) gelbe Kristalle vom Schmp.  $254^\circ\text{C}$  (Zers., zugeschmolzenes Röhrchen).

$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{PdS}_2$  (503.4)  
Ber. C 52.49 H 8.02 S 12.74  
Gef. C 52.40 H 8.12 S 12.49  
Molmasse 502 (MS, mit  $^{106}\text{Pd} = 27.3\%$  natürliche Häufigkeit)

Bis(5-amino-2,2,6,6-tetramethyl-4-hepten-3-thionato)zink, Zn-Komplex von 9: 40 mg (0.20 mmol) **9**, 15 mg Zinkchlorid (0.11 mmol) und 0.20 mmol Natriummethanolat werden in 2 ml Methanol 2.5 h gerührt. Nach dem Abdampfen wird in Ether aufgenommen und mittels präparativer Dünnschichtchromatographie (10% Ether/90% Pentan) 15 mg (0.03 mmol, 30%) Zn-Komplex als leicht gelbliche Kristalle vom Schmp.  $228^\circ\text{C}$  isoliert.

$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{S}_2\text{Zn}$  (462.1)  
Ber. C 57.18 H 8.73 N 6.06 S 13.88  
Gef. C 57.03 H 8.55 N 6.03 S 13.92  
Molmasse 460 (MS, mit  $^{64}\text{Zn} = 48.9\%$  häufigstes Isotop)

Bis(5-amino-2,2,6,6-tetramethyl-4-hepten-3-thionato)cadmium, Cd-Komplex von 9: Nach der obigen Methode erhält man aus 40 mg **9**, 30 mg (0.11 mmol) Cadmiumbromid und 0.20 mmol  $\text{NaOCH}_3$  nach 16 h Rühren in 2 ml Methanol 40.2 mg (0.08 mmol, 80%) vom Schmp.  $195-197^\circ\text{C}$ . Beim Sublimieren bei  $140^\circ\text{C}$  zersetzt der Komplex sich zu Isothiazol. Nach Umkristallisieren aus wenig Ether/Pentan (1:9) steigt der Schmp. auf  $196-197^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{CdN}_2\text{S}_2$  (509.1)  
Ber. C 51.90 H 7.92 N 5.50 S 12.60  
Gef. C 51.79 H 7.93 N 5.56 S 12.74  
Molmasse 510 (MS, mit  $^{114}\text{Cd} = 28.8\%$  häufigstes Isotop)

(5-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-4-hepten-3-thionato)silber, Ag-Komplex von 9: 100 mg (0.50 mmol) **9** und 40 mg (0.24 mmol) Silbernitrat werden, je in 2 ml Methanol gelöst, zusammengegeben. Es wird 45 min gerührt, wie üblich aufgearbeitet und nach der dünnschichtchromatographischen Trennung sofort nochmals aus wenig Pentan umkristallisiert. Man erhält 31.8 g (63%) gelbe Kristalle vom Schmp.  $157-158^\circ\text{C}$ . —  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{AgNS}$  (504.6), die Elementaranalyse lieferte ca. 2% zu niedrige C,H-Werte.

*Bis(5-amino-2,2,6,6-tetramethyl-4-hepten-3-thionato)quecksilber (15)*: Zu einer Lösung von 23 mg (1.0 mmol) Natrium in 5 ml Methanol gab man 200 mg (1.0 mmol) **9**, rührte 5 min und gab dann 160 mg (0.50 mmol) Quecksilber(II)-acetat zu. Nach 5 min dampfte man zur Trockne ab und nahm den 1 min i. Vak. getrockneten Rückstand in Pentan auf. Aus der filtrierten Lösung kristallisierten im Trockeneisbad 290 mg (97%) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 94–95°C (Zers.). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 3330 cm<sup>-1</sup>, 2970, 2910, 2870, 1660, 1525, 1480, 1460, 1395, 1370. – <sup>1</sup>H-NMR: δ/ppm = 1.13 und 1.33 (je s, 9H), 6.40 (s, 1H), 9.0 (breit, 1H).

C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>HgN<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (597.3)

Ber. C 44.24 H 6.75 Hg 33.58 N 4.69 S 10.74

Gef. C 44.14 H 7.29 Hg 33.25 N 4.57 S 10.58

MS: *m/z* 598, 596 (M<sup>+</sup>, 0.02%), 541 (M – 57, 0.6)

<i>m/z</i>	537	538	539	540	541	542	543	544	545
Intens. Ber.	28.8	53.7	78.6	57.7	100	24.9	29.6	6.4	2.6
(%) Gef.	28	53	78	57	100	23	29	6	3

*Strukturbestimmung von 16*<sup>18)</sup>: Die Gitterkonstanten und Intensitäten der Reflexe wurden mit einem SYNTAX R<sup>3</sup>-Vierkreisdiffraktometer ermittelt. Die Messung erfolgte an einem ausgesuchten transparenten Kristall (aus wäßrigem THF) mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung unter Verwendung eines Graphitmonochromators bei Raumtemperatur. Im Wyckoff-Omega-Scan betrug die Meßgeschwindigkeit intensitätsabhängig zwischen 6° und 30°/min. Bei drei Referenzreflexen jeweils nach der Datensammlung von 150 Reflexen wurde selbst während der relativ schnellen Messung eine kontinuierliche Intensitätsabnahme von ca. 20% festgestellt. Der Datensatz wurde entsprechend korrigiert. Es wurde eine Flächenabsorptionskorrektur mit dem linearen Koeffizienten μ = 0.096 cm<sup>-1</sup> durchgeführt.

Die Lagen der Hg-Atome ergaben sich aus der Patterson-Interpretation. Die übrigen Nichtwasserstoffatome wurden sukzessive mit Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Die Verfeinerung der Ortsparameter und der anisotropen Temperaturfaktoren erfolgte im Block-Kaskade-Verfahren von SHELXTL. Die H-Atome wurden mit den zugehörigen C- und N-Atomen als starre Gruppen in die Verfeinerung einbezogen. Alle Rechnungen erfolgten mit dem Programmsystem SHELXTL, Rev. 4.1 (1983), auf einem Nova-3-Computer.

*Strukturbestimmung von 14*<sup>17)</sup>: Wenn nicht anders angegeben, wurde wie **16**, aber bei ca. –20°C, gemessen. Alle 100 min wurde an Hand von zwei Standardreflexen keine signifikante Intensitätsänderung festgestellt. Wegen der großen Absorptionskoeffizienten μ(Mo-K<sub>α</sub>) = 58.18 cm<sup>-1</sup> (μR ca. 1.5) wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt.

Die Lage der vier Hg-Atome in der asymmetrischen Einheit wurde durch Patterson-Methoden festgestellt. Die restlichen 104 Nichtwasserstoffatome wurden durch schrittweise Differenz-Fourier-

Analyse und LS-Verfeinerung ermittelt. Die Lagen der 152 H-Atome wurden nicht bestimmt. Eine *tert*-Butylgruppe (C75 A, C76, C76 A, C77) erschien fehlgeordnet und wurde in einem Split-Atom-Modell (je 0.50 Besetzungswahrscheinlichkeit) mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Temperaturfaktoren für C75, C85 und C88 konnten nicht verfeinert werden, ihr Wert wurde auf 0.0 festgehalten.

#### CAS-Registry-Nummern

4: 1118-71-4 / 5: 113476-02-1 / 6: 4424-97-9 / 7: 35610-83-4 / 8: 35610-87-8 / 9: 113476-04-3 / 10: 113476-05-4 / 14: 57299-70-4 / 15: 113475-98-2 / 16: 113489-38-6 / 16 · THF: 113489-39-7 / (5-H)HgClO<sub>4</sub>: 113476-03-2 / (5-H)<sub>2</sub>Pd: 113475-93-7 / (5-H)<sub>2</sub>Cu: 113475-94-8 / (6-H)<sub>2</sub>Zn: 57299-91-9 / (6-H)<sub>2</sub>Cd: 57299-69-1 / (6-H)<sub>2</sub>Cu: 57299-90-8 / (6-H)<sub>2</sub>Pd: 57363-94-7 / (6-H)Ag: 113475-99-3 / (6-H)<sub>2</sub>Ni: 15019-98-4 / (9-H)<sub>2</sub>Pd: 113475-95-9 / (9-H)<sub>2</sub>Zn: 113475-96-0 / (9-H)<sub>2</sub>Cd: 113475-97-1 / (9-H)Ag: 113476-00-9 / (9-H)<sub>2</sub>Ni: 113476-01-0 / Formamidinium-acetat: 3473-63-0 / Palladiumchlorid: 7647-10-1 / Quecksilber(II)-perchlorat-trihydrat: 73491-34-6

<sup>1)</sup> XIX. Mitteilung: K. König, W. Weiss, H. Musso, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1271, voranstehend.

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> E. C. Lingafelter, R. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 2951. – <sup>2b)</sup> H. Junge, H. Musso, *Chem. Ber.* **101** (1968) 801.

<sup>3)</sup> D. Gibson, *Coord. Chem. Rev.* **4** (1969) 225.

<sup>4)</sup> R. Allmann, K. Flatau, H. Musso, *Chem. Ber.* **105** (1972) 3067.

<sup>5)</sup> R. H. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 6664.

<sup>6)</sup> W. Depmeier, K. Dietrich, K. König, H. Musso, W. Weiss, *J. Org. Chem.* **314** (1986) C1.

<sup>7)</sup> K. Dietrich, *Dissertation*, Univ. Karlsruhe, 1974.

<sup>8)</sup> S. H. H. Chaston, S. E. Livingstone, T. N. Lockyer, V. A. Pickles, J. S. Shannon, *Aust. J. Chem.* **18** (1965) 673.

<sup>9)</sup> O. Siiman, J. Fresco, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 2353.

<sup>10)</sup> R. Becket, B. F. Hoskins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 622.

<sup>11)</sup> E. Uhlemann, H. Müller, P. Thomas, *Z. Chem.* **11** (1971) 401.

<sup>12)</sup> K. Dietrich, H. Musso, R. Allmann, *J. Organomet. Chem.* **93** (1975) 15.

<sup>13)</sup> K. Bechgaard, V. D. Parker, C. T. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4373.

<sup>14)</sup> R. Allmann, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **138** (1973) 366.

<sup>15)</sup> R. Allmann, K. Dietrich, H. Musso, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1185.

<sup>16)</sup> R. Allmann, H. Musso, *Chem. Ber.* **106** (1973) 3001.

<sup>17)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **14** werden in der *Dissertation* K. König, Univ. Karlsruhe, 1986 diskutiert und können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51924, des Autors und des Zeitschriftenzitates<sup>6)</sup> angefordert werden.

<sup>18)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **16** können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52814, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.