

*Journal of Organometallic Chemistry*, 93 (1975) 15–20  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ORGANISCHE METALLKOMPLEXE

### XI\*. NOTIZ ZUR STRUKTUR VON $\beta$ -DIKETON-QUECKSILBER KOMPLEXEN

KLAUS DIETRICH, HANS MUSSO

*Institut für Organische Chemie der Universität D-7500 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee,  
 Karlsruhe (B.R.D.)*

und RUDOLF ALLMANN

*Fachbereich Geowissenschaften der Universität D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge (B.R.D.)*

(Eingegangen den 17. Januar 1975)

#### Summary

In the crystalline dimer of bis(dipivaloylmethyl)mercury there are strong Hg—C (2.13 Å) and weak Hg—O (2.70 Å) bonds. In the dimeric trimethyl-4,6-nonanedionylplatinum, however, the bond strengths are inverted (Pt—C, 2.39 Å, and Pt—O, 2.14 Å). Thiodipivaloylmethane is found to be coordinated to mercury and silver most strongly by its sulfur atom; it chelates these metals less symmetrically than the normal complexes with Ni, Cu, Pd and Zn as shown by spectroscopic data.

#### Zusammenfassung

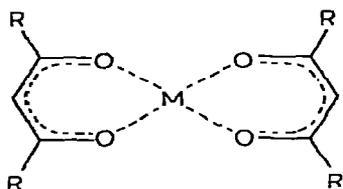
Im kristallinen Dimeren des Bis-(dipivaloylmethan)-Quecksilber liegen starke Hg—C (2.13 Å) und schwache Hg—O (2.70 Å) Bindungen vor. Im dimeren Trimethyl-nonan-4,6-dionyl-Platin sind die vergleichbaren Bindungsstärken jedoch umgekehrt Pt—C (2.39 Å), Pt—O (2.14 Å). Im Gegensatz dazu koordiniert Thio-dipivaloylmethan das Quecksilber und Silber am stärksten mit dem Schwefelatom. Aus den Spektren geht hervor, dass diese beiden Metalle weniger symmetrisch cheliiert werden als in den normalen Komplexen, z.B. Ni, Cu, Pd und Zn.

---

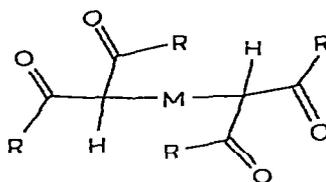
Die überwiegende Mehrheit der leichten und schweren Metalle lagern Acetylaceton und andere  $\beta$ -Diketone wie Dipivaloylmethan und Dibenzoylmethan

\* X. Mitteilung siehe ref. 1.

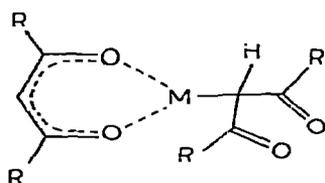
als zweizählige Liganden symmetrisch über beide Sauerstoffatome an (Typ I) [2]. Inzwischen sind einige Verbindungen bekannt geworden, in denen  $\beta$ -Diketone über das mittlere C-Atom an das Metall gebunden sind (Typ II) oder zwei Liganden in beiden Bindungstypen nebeneinander vorliegen (III) [3]: u.a. an Trimethylplatin [4-6] (III), an Quecksilber [7, 8] und an Quecksilberacetat [9, 1] (II) sowie an Triphenylphosphinpalladium [10] (III).



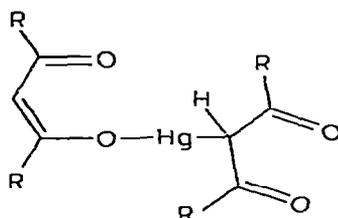
(I)



(II)

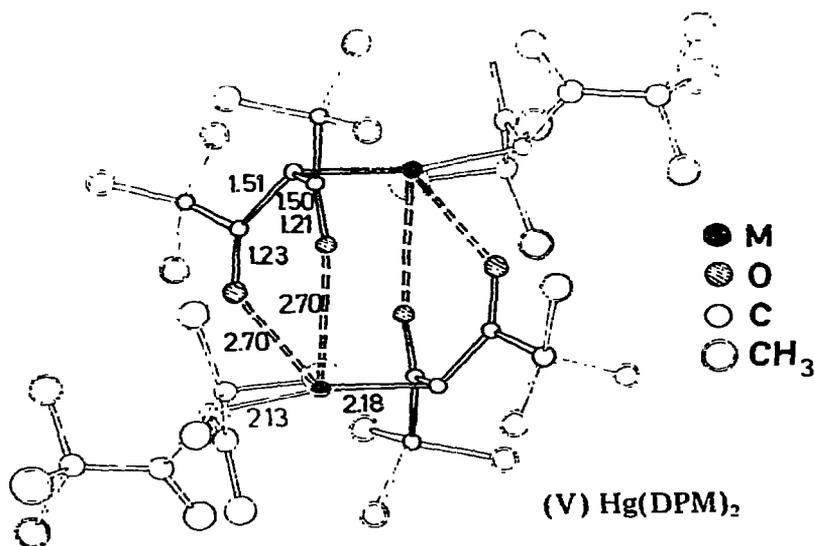


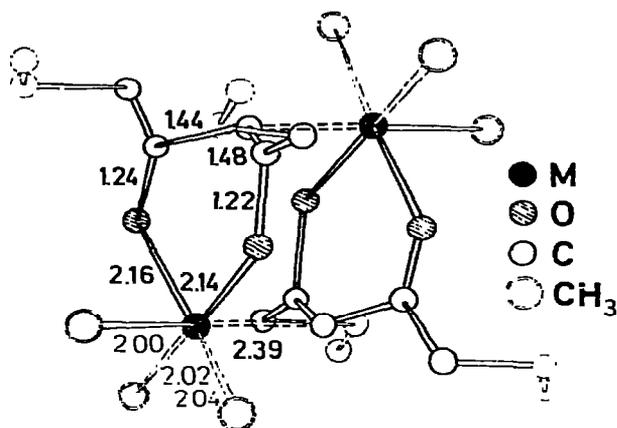
(III)



(IV)

In dieser Mitteilung wird auf die Analogie und die Unterschiede zwischen  $\text{Hg}(\text{DPM})_2$  (V) [8] und  $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{ND})$  (VI) bzw.  $(\text{AcAc})$  [6, 11, 12] hingewiesen (DPM = Dipivaloylmethyl, ND = nonan-4,6-dionyl). Weiterhin werden Versuche beschrieben, in denen es gelang, das Quecksilber vom C-Atom des  $\beta$ -Diketons an das Heteroatom zu locken, in dem man einen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt.

(V)  $\text{Hg}(\text{DPM})_2$

(VI)  $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{ND})$ 

$\text{Hg}(\text{DPM})_2$  liegt in Lösung überwiegend als monomeres Molekül II vor, und das NMR-Spektrum lässt in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-40^\circ\text{C}$  am C-H Signal bei 4.86 ppm die  $\text{H}-\text{C}-^{199}\text{Hg}$  Kopplung von 221 Hz erkennen. Im Kristall (Atomparameter in Tab. 1) bilden sich Doppelmoleküle der Struktur V [8]; die beiden C-Hg Bindungen sind mit 2.13 und 2.18 Å Länge deutlich fester als die Nebervalenzen zum Sauerstoff mit 2.70 Å, denn die normalen Bindungsabstände betragen: C-Hg 2.07-2.11 Å und O-Hg 2.03-2.07 Å [1, 13]. Der Doppelbindungscharakter der C=O Gruppen ist deutlich ausgeprägt ( $\text{IR } \nu(\text{C}=\text{O}) 1672 \text{ cm}^{-1}$ ). Schätzt man die Bindungsstärken  $n$  mit der Gleichung  $d(n) = d(1) - 0.7 \log n$  [14] ab (mit  $d(1) = 2.02 \text{ Å}$  für Hg-O und 2.12 Å für Hg-C ( $sp^3$ )), so ergibt sich für die Hg-C-Bindung zum freien DPM-Ligand in V eine normale Einfachbindung ( $d = 2.13 \text{ Å}$ ), dagegen ist die Hg-C Bindung mit  $d = 2.18 \text{ Å}$  zu dem anderen DPM-Liganden geschwächt ( $n \sim 0.8$ ). Dafür bildet dieser zwei schwache Hg-O Bindungen von je 2.70 Å Länge aus, was einer Bindungsstärke von ungefähr 0.1 entspricht, so dass sich als  $\Sigma n$  für diese 3 Bindungen zum Hg-Atom wieder 1.0 ergibt.

In Chloroformlösung weist ein schwaches NMR-Signal bei 5.75 ppm darauf hin, dass  $\text{Hg}(\text{DPM})_2$  zu ca. 5% in einer Enol-form im Gleichgewicht mit II vorliegt [8]. Bei der Dissoziation einiger Doppelmoleküle V in Lösung erfolgt offenbar die Spaltung an der geschwächten C-Hg Bindung und nicht an den Hg-O Nebervalenzen, von denen sich dann eine zu einer Hg-O Hauptvalenz wie in Formel IV verfestigen sollte. Nach Fish [15] besitzt die Enolform tatsächlich die Konstitution IV, und ihr Gehalt beträgt in Äthylalkohol ca. 50%. Es ist naheliegend anzunehmen, dass die Gleichgewichtseinstellung zwischen II und IV über Doppelmoleküle V erfolgt. Das konnte jedoch wegen des geringen Gehaltes an IV in Chloroformlösung nicht geprüft werden. Es sei aber bemerkt, dass bei  $\text{Hg}(\text{FOD})_2$  in Aceton für die Einstellung des Gleichgewichtes  $\text{II} \rightleftharpoons \text{IV}$  ein monomolekularer und somit intramolekularer Verlauf festgestellt wurde [15].

Im  $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{AcAc})$  (VI), das auch in Lösung dimer auftritt, betragen die entsprechenden Werte für das C-H Signal 4.65 ppm und  $J(\text{H}-\text{C}-\text{Pt}) 42 \text{ Hz}$

TABELLE 1

BIS-(DIPIVALOYL METHAN)-QUECKSILBER (Hg(DPM)<sub>2</sub> V)

Atomparameter nach der letzten Verfeinerung ( $R = 6,0\%$  mit 2581 Reflexen). Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.  $\bar{\sigma}(xyz)$  ist die über alle 3 Koordinaten gemittelte absolute Standardabweichung in  $10^{-3}$  Å. Zelldaten:  $P1, a = 10,02(1), b = 12,37(1), c = 10,28(1)$  Å,  $\alpha = 90,8(1), \beta = 11,5(1), \gamma = 97,8(1)^\circ, Z = 2, D_m = 1,61 \text{ g cm}^{-3}, D_x = 1,615 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Wasserstofflagen wurden nicht bestimmt. Wegen der nicht in Formel V angegebenen Bindungslängen siehe [6].

Atom	x	y	z	$\bar{\sigma}(xyz)$	$B(\text{Å}^2)$	Atom	x	y	z	$\bar{\sigma}(xyz)$	$B(\text{Å}^2)$
C(1)	-0.197(3)	0.137(3)	0.171(3)	32	3,6(7)	C(6)	0.176(4)	-0.382(3)	0.304(4)	40	5,6(9)
C(2)	-0.091(3)	0.118(2)	0.114(3)	29	2,8(6)	C(7)	0.110(4)	-0.292(3)	0.323(4)	39	5,6(9)
C(3)	0.037(3)	0.082(2)	0.212(3)	29	2,7(6)	C(8)	-0.026(3)	-0.267(2)	0.228(3)	30	3,2(6)
C(4)	0.170(3)	0.111(2)	0.189(3)	28	2,7(6)	C(9)	-0.130(3)	-0.295(3)	0.280(4)	37	5,0(8)
C(5)	0.302(3)	0.142(3)	0.312(3)	31	3,4(7)	C(10)	-0.276(3)	-0.344(3)	0.190(4)	36	4,8(8)
C(11)	-0.208(4)	0.073(4)	0.294(4)	44	6,8(11)	C(01)	0.308(6)	-0.401(5)	0.424(6)	61	10,0(17)
C(12)	-0.343(5)	0.112(4)	0.043(5)	53	9,0(13)	C(02)	0.086(7)	-0.481(6)	0.336(7)	73	14,2(21)
C(13)	-0.169(4)	0.259(4)	0.221(4)	44	6,8(10)	C(03)	0.164(6)	-0.400(5)	0.161(7)	68	12,6(19)
C(01)	0.306(4)	0.266(3)	0.358(4)	42	6,2(10)	C(101)	-0.335(6)	-0.421(5)	0.267(6)	64	11,8(18)
C(02)	0.426(4)	0.133(3)	0.280(4)	43	6,6(10)	C(102)	-0.295(6)	-0.371(5)	0.042(6)	61	11,4(17)
C(03)	0.306(4)	0.072(4)	0.442(4)	44	6,7(10)	C(103)	-0.355(7)	-0.242(6)	0.180(7)	71	14,4(21)
O(2)	-0.105(2)	0.137(2)	-0.005(2)	23	5,1(5)	O(7)	0.194(3)	-0.216(3)	0.417(3)	34	9,5(9)
O(4)	0.173(2)	0.116(2)	0.071(2)	20	4,0(4)	O(0)	-0.100(3)	-0.283(3)	0.414(3)	33	9,2(9)
	x	y	z	$\bar{\sigma}(xyz)$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$	$\bar{\sigma}(D)$
Hg	-0.0003(1)	-0.0958(1)	0.1992(1)	1	2,07	2,70	2,46	0,50	1,08	0,32	0,04 Å <sup>2</sup>

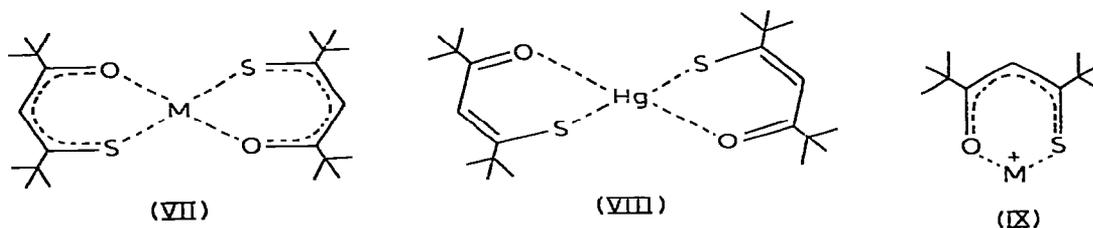
TABELLE 2

## IR- UND NMR-DATEN UND MASSENSPEKTREN EINIGER METALLKOMPLEXE DES THIODIPIVALOYLMETHANS

	IR (KBr)		NMR (CDCl <sub>3</sub> ) δ ppm				Massenspektren rel. Intens. (%)	
	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C-S})$	H-C			$\Delta\delta$	$M^+$	$(M-199)^+$
Ni	1546	1150	6.72	1.27	1.12	0.15	100	12
Cu	1551	1142	—	—	—	—	3	~1
Pd	1551	1141	6.77	1.36	1.24	0.12	22	5
Zn	1570	1128	6.88	1.34	1.19	0.15	21	34
Cd	1640	1107	6.77	1.23	1.18	0.05	11	2
	1602							
Hg	1641	1096	6.72	1.33	1.11	0.22	1	0.0
Ag	1643	1094	6.78	1.34	1.12	0.22	0.0	0.0
H			6.67	1.30	1.22	0.08		

sowie  $\nu(\text{C=O})$   $1613 \text{ cm}^{-1}$  [12]. Hier liegt der Pt—O Abstand mit 2.14 und 2.16 Å nahe beim normalen Wert von 1.97 Å und die Pt—C Bindung ist mit 2.39 Å (normal 2.02 Å als Mittel der Pt—CH<sub>3</sub> Bindungen) als Nebervalenz zu betrachten. Auch die C—C—C Abstände im Chelating deuten darauf hin, dass beim Pt die Tendenz zum normalen Typ I viel stärker ist als beim Hg.

Vergleicht man die Spektren der Komplexe des Thio-dipivaloylmethans [16] mit verschiedenen Metallen, so erkennt man, dass alle in der Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen ähnlich gebaut sein müssen, und dass man sie in zwei Gruppen ordnen kann. Die mit Ni, Cu, Pd und Zn bilden normale Chelatkomplexe des Typs VII, der des Cd liegt dazwischen und die mit Hg und Ag müssen weniger stark cheliiert sein (Typ VIII). Im NMR-Spektrum des Hg(SDPM)<sub>2</sub> zeigt das C—H Signal bei 6.72 ppm eine normale Lage und keine Kopplung mit <sup>199</sup>Hg. Das Auseinanderrücken der IR-Frequenzen für  $\nu(\text{C=O})$  (1641) und  $\nu(\text{C-S})$  (1096  $\text{cm}^{-1}$ ) deutet darauf hin, dass hier das Hg (und Ag) viel fester an den Schwefel als an den Sauerstoff gebunden ist. Auch die zunehmende Differenz  $\Delta\delta$  der Signale für die t-Butylgruppen muss so erklärt werden. In den Massenspektren macht sich dieser Unterschied ebenfalls bemerkbar; die normalen Chelatkomplexe spalten alle einen Liganden zum Kation IX ab, beim Hg Komplex ist ein  $M-199$  Ion als Bruchstück nicht zu erkennen.



Von allen neuen Verbindungen wurden passende Elementaranalysen erhalten [17]. Über die Darstellung und weitere Einzelheiten soll später berichtet werden.

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung.

## Literatur

- 1 R. Allmann und H. Musso, Chem. Ber., 106 (1973) 3001.
- 2 B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr und H. Musso, Angew. Chem., 83 (1971) 239; Angew. Chem. Intern. Edit., 10 (1971) 225.
- 3 D. Gibson, Coordination Chem. Rev., 4 (1969) 225.
- 4 A.C. Hazell, A.G. Swallow und M.R. Truter, Chem. Ind., (1959) 564.
- 5 A.G. Swallow und M.R. Truter, Proc. Roy. Soc. Ser. A, 254 (1960) 205.
- 6 A.C. Hazell und M.R. Truter, Proc. Roy. Soc. Ser. A, 254 (1960) 218.
- 7 H. Musso und K. Flatau, Angew. Chem., 82 (1970) 390; Angew. Chem. Intern. Edit., 9 (1970) 379.
- 8 R. Allmann, K. Flatau und H. Musso, Chem. Ber., 105 (1972) 3067.
- 9 R.H. Fish, R.E. Lundin und W.F. Hadden, Tetrahedron Lett., (1972) 291.
- 10 M. Horike, Y. Kai, N. Yasuoka und N. Kasai, J. Organometal. Chem., 72 (1974) 441.
- 11 J.R. Hall und G.A. Swile, J. Organometal. Chem., 21 (1970) 237.
- 12 J.R. Hall und G.A. Swile, J. Organometal. Chem., 47 (1973) 195.
- 13 R. Allmann, Z. Kristallogr., 138 (1973) 366.
- 14 L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc., 69 (1947) 542.
- 15 R.H. Fish, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 6664.
- 16 S.H.H. Chaston, S.E. Livingstone, T.N. Lockyer, V.A. Pickles und J.S. Shannon, Aust. J. Chem., 18 (1965) 673.
- 17 K. Dietrich, Dissertation Universität Karlsruhe, 1974.