

Basische Metalle, X<sup>1)</sup>

## **C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als Synthesebaustein zur Knüpfung von Metall-Metall-Bindungen**

*Kamalendu Dey und Helmut Werner\**

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 19. Mai 1978

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**1**) reagiert mit äquimolaren Mengen ZnCl<sub>2</sub> und PMe<sub>3</sub> zu dem Komplex C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CoZnCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>) (**2**). Aus **1**, ZnCl<sub>2</sub> und PPh<sub>3</sub> entsteht dagegen ein Gemisch von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CoZnCl<sub>2</sub> (**3**) und (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ZnCl<sub>2</sub>. Die Reaktion von **2** mit PMe<sub>3</sub> führt unter Spaltung der Co–Zn-Bindung zu **1** und (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ZnCl<sub>2</sub>. – Mit [(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl]<sub>2</sub> reagiert **1** zu C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CoCuCl(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**4**), in dem wahrscheinlich wie in **2** beide Metallatome tetraedrisch koordiniert sind. Bei der Umsetzung von **4** mit PMe<sub>3</sub> bildet sich **1** und (PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CuCl. – Die Synthese von Komplexen mit Co–Sn-Bindungen gelingt durch Reaktion von **1** mit SnCl<sub>4</sub>, Me<sub>3</sub>SnCl und Ph<sub>3</sub>SnCl. Die primär gebildeten 1:1-Addukte **5**, **8** und **9** reagieren mit SnCl<sub>4</sub> bzw. NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> unter Abspaltung eines Chlorid-Ions und Bildung der kationischen Komplexe [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CoSnR<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (R = Cl, Me, Ph) (**6**, **11** und **12**). Die elektrophile Substitution der SnMe<sub>3</sub>-Gruppe in [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CoSnMe<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> (**11**) durch SnCl<sub>4</sub> bzw. HgCl<sub>2</sub> führt zu [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CoSnCl<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> (**10**) bzw. [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CoHgCl]PF<sub>6</sub> (**14**). – Mit HgCl<sub>2</sub> bildet **1** sowohl ein 1:1- als auch ein 1:2-Addukt (**13** und **15**). Strukturvorschläge für diese Verbindungen werden diskutiert.

**Basic Metals, X<sup>1)</sup>**

### **C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> as Building Block for the Formation of Metal-Metal Bonds**

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**1**) reacts with equimolar amounts of ZnCl<sub>2</sub> and PMe<sub>3</sub> to give the complex C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CoZnCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>) (**2**). Contrary, **1**, ZnCl<sub>2</sub> and PPh<sub>3</sub> react to give a mixture of C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CoZnCl<sub>2</sub> (**3**) and (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ZnCl<sub>2</sub>. The reaction of **2** with PMe<sub>3</sub> leads to cleavage of the Co–Zn bond with formation of **1** and (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ZnCl<sub>2</sub>. – **1** reacts with [(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl]<sub>2</sub> to give C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CoCuCl(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**4**). In this complex and in **2**, the metal atoms are probably tetrahedrally coordinated. Reaction of **4** with PMe<sub>3</sub> leads to **1** and (PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CuCl. – Complexes having Co–Sn bonds can be synthesized through reaction of **1** with SnCl<sub>4</sub>, Me<sub>3</sub>SnCl, and Ph<sub>3</sub>SnCl. The 1:1 adducts **5**, **8**, and **9** that are first formed react with SnCl<sub>4</sub> or NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> with loss of a chloride ion and formation of the cationic complexes [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CoSnR<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (R = Cl, Me, Ph) (**6**, **11** and **12**). Electrophilic substitution of the SnMe<sub>3</sub> group in [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CoSnMe<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> (**11**) by SnCl<sub>4</sub> or HgCl<sub>2</sub> leads to [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CoSnCl<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> (**10**) or [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CoHgCl]PF<sub>6</sub> (**14**), respectively. – With HgCl<sub>2</sub>, **1** forms both a 1:1 and a 1:2 adduct (**13** and **15**). Structural suggestions for these compounds are discussed.

## **1. Einleitung**

Im Rahmen unserer Arbeiten über Metallkomplexe mit basischem Zentralatom hatten wir festgestellt, daß der Halbsandwich-Komplex C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**1**) sehr leicht protoniert

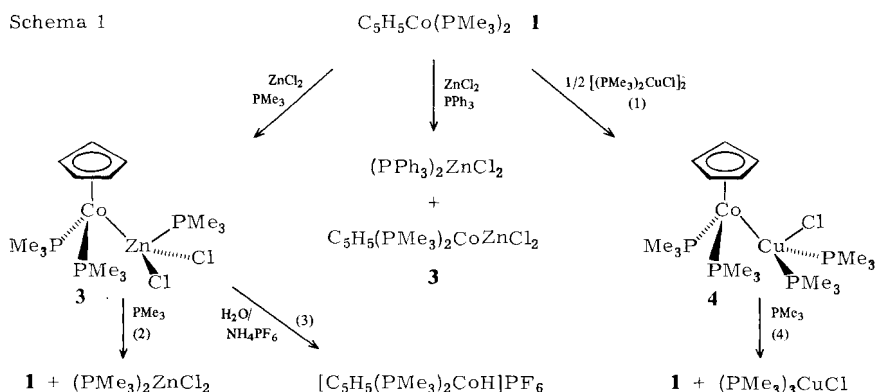
werden kann<sup>2)</sup>. Er reagiert nicht nur mit üblichen Säuren wie HCl, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H oder HBF<sub>4</sub>, sondern auch mit schwachen Protonendonatoren wie NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O oder MeOH zu dem sehr stabilen Hydridocobalt(III)-Kation [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CoH]<sup>+</sup>. Dieser ausgeprägte Basencharakter von **1** legte die Frage nahe, ob eine ähnlich große Reaktivität auch gegenüber typischen Lewis-Säuren wie z. B. ZnCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub> oder SnCl<sub>4</sub> besteht und sich damit ein einfacher Weg zur Synthese von Komplexen mit Metall-Metall-Bindungen bietet.

Über die ersten Ergebnisse dieser Untersuchungen haben wir bereits kurz berichtet<sup>3)</sup>. Wir beschreiben hier ausführlich die Synthese und Eigenschaften von (Cyclopentadienyl)-bis(trimethylphosphan)cobalt-Komplexen mit Co–Zn-, Co–Cu-, Co–Sn- und Co–Hg-Bindungen sowie einige Reaktionen, welche die kinetische Stabilität bzw. Labilität der betreffenden Cobalt-Metall-Bindung beleuchten.

## 2. Komplexe mit Co–Zn- und Co–Cu-Bindung

Den Halbsandwich-Komplex **1** hatten wir ursprünglich in drei Schritten, ausgehend von CoCl<sub>2</sub> über die Zwischenstufen Co(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und ClCo(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, synthetisiert<sup>2)</sup>. Bei Versuchen, ein zeitsparenderes „Eintopf-Verfahren“ zu entwickeln<sup>4)</sup>, beobachteten wir, daß bei Zugabe von TIC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> zu einer aus CoCl<sub>2</sub>, PMe<sub>3</sub> und Zn erhaltenen THF-Lösung und nach anschließender bewährter Aufarbeitung<sup>2)</sup> der Komplex **1** nur in ca. 30proz. Ausbeute entstand. Es verblieb ein brauner, sehr luftempfindlicher Rückstand, der sich im Gegensatz zu **1** in Ether und Pentan nicht löste und für den Elementaranalysen und das Massenspektrum die Zusammensetzung C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CoZnCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>) (**2**) bewies.

Da Cyclopentadienyl-Metallkomplexe des Typs C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(L)<sub>n</sub>MZnX<sub>2</sub> bzw. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(L)<sub>n</sub>MZnX<sub>2</sub>(L') mit Metall-Zink-Bindungen – im Gegensatz zu solchen mit Metall-Quecksilber-Bindungen – unseres Wissens bisher nicht dargestellt wurden, suchten wir nach einer eindeutigeren und möglicherweise allgemein anwendbaren Synthesemethode für **2**. Wir fanden diese – wie auch in Schema 1 gezeigt – in der direkten Umsetzung von **1** mit ZnCl<sub>2</sub> und PMe<sub>3</sub>. Mit PPh<sub>3</sub> statt PMe<sub>3</sub> entsteht nicht C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CoZnCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>), sondern ein Gemisch von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CoZnCl<sub>2</sub> (**3**) und (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ZnCl<sub>2</sub>.



Die extrem geringe Löslichkeit von **3** in praktisch allen organischen Solventien (mit Ausnahme von DMSO, in dem allerdings sehr rasche Zersetzung eintritt) läßt vermuten, daß die Verbindung

eine polymere Struktur – vermutlich mit Cl-Brücken zwischen vierfach koordiniertem Zink(II) – besitzt. Eine Spaltung der Co–Zn-Bindung in **2** findet sowohl bei Reaktion mit  $\text{PMe}_3$  als auch mit Wasser statt.

Der zu **2** strukturell analoge Komplex **4** bildet sich gemäß Gl. (1) in quantitativer Ausbeute aus **1** und  $[(\text{PMe}_3)_2\text{CuCl}]_2$ .

**4** ist in Ether und Benzol, etwas sogar in Pentan löslich; die Lösungen sind allerdings – auch unter Luftabschluß – wenig stabil und zeigen bereits nach 5 (Ether) bzw. 20 Minuten (Benzol) beginnende Zersetzung. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) beobachtet man neben dem Signal für die Cyclopentadienylprotonen zwei virtuelle Triplets gleicher Intensität bei  $\delta = 1.13$  und  $0.87$ , die die unterschiedliche Umgebung der  $\text{PMe}_3$ -Liganden beweisen und damit den angezeigten Strukturvorschlag stützen.

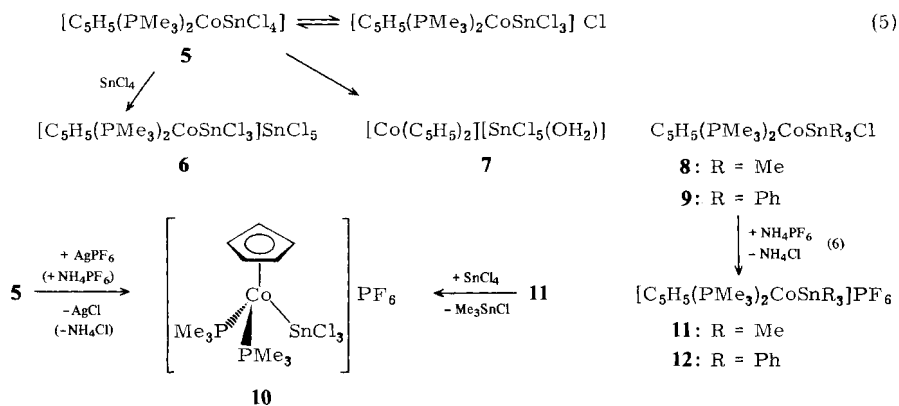
Wie **2** reagiert auch **4** spontan mit  $\text{PMe}_3$ , und zwar unter Spaltung der Co–Cu-Bindung und Bildung von  $(\text{PMe}_3)_3\text{CuCl}$ .

### 3. Komplexe mit Co–Sn-Bindung

Nach Kummer und Graham<sup>5)</sup> reagiert  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$  bei  $25^\circ\text{C}$  mit  $\text{SnCl}_4$  in Benzol zu  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{CoSnCl}_3(\text{Cl})$ . Bei höherer Temperatur entsteht  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{Co}(\text{SnCl}_3)_2$ . Der Komplex **1**, dessen Metallatom wesentlich stärker Lewis-basisch als dasjenige von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$  ist, setzt sich bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{SnCl}_4$  um. Der erhaltene braune Feststoff mit der analytischen Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoSnCl}_4$  (**5**) ist in polaren organischen Solventien wie z. B. Methanol, Aceton, DMSO und Nitromethan gut löslich, doch sind diese Lösungen – auch unter Stickstoff – nur kurzzeitig stabil. Der Wert der Äquivalentleitfähigkeit (siehe Exp. Teil), der wesentlich kleiner als der eines 1:1-Elektrolyten wie z. B. **6** ist, weist darauf hin, daß in Nitromethan wahrscheinlich ein Gleichgewicht gemäß Gl. (5) vorliegt.

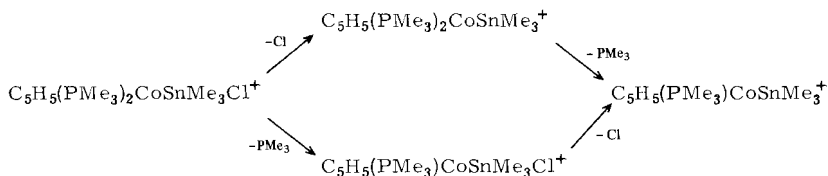
Möglicherweise entsteht auch bei der Reaktion von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$  mit  $\text{SnCl}_4$  primär ein 1:1-Addukt  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{CoSnCl}_4$ , das unter CO-Eliminierung zu  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{CoSnCl}_3(\text{Cl})$  reagiert. Auf eine entsprechende Adduktbildung zwischen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$  und  $\text{SnCl}_4$  deuten spektroskopische Befunde hin<sup>6)</sup>.

Schema 2



Die Umsetzung von **5** mit einer äquimolaren Menge  $\text{SnCl}_4$  in Aceton bei  $-78^\circ\text{C}$  ergibt das sehr stabile Salz **6**, das eines der wenigen Beispiele für die Stabilisierung eines Komplexkations durch das  $\text{SnCl}_3^-$ -Anion darstellt. Ginzburg et al.<sup>7)</sup> haben kürzlich die Synthese der Verbindungen  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{LMnSnCl}_3]\text{SnCl}_3$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3$  usw.) beschrieben, die jedoch in Lösung wenig stabil sind und unter Rückbildung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$  und 2 mol  $\text{SnCl}_4$  zerfallen. Bei der Oxidation von **5** mit Königswasser entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute das luft- und hydrolysebeständige Salz **7**.

$\text{Me}_3\text{SnCl}$  und  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  reagieren ebenfalls bei  $-78^\circ\text{C}$  mit **1**. Die in Methanol, Aceton oder Nitromethan nur wenige Minuten beständigen Verbindungen **8** und **9** liegen vermutlich nicht rein ionisch gebunden entsprechend  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoSnR}_3]\text{Cl}$  vor. Darauf deutet u. a. das Massenspektrum von **8** hin, welches zwei Zerfallswege für das Molekül-Ion zu dem intensitätsstarken Fragment  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoSnMe}_3^+$  erkennen läßt.



Beim Erhitzen von **8** tritt keine Bildung von  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoSnMe}_3(\text{Cl})$  ein. Eine Eliminierung von CO aus  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{CoSnX}_4$  ist offensichtlich sehr viel eher möglich als eine Eliminierung von  $\text{PMe}_3$  aus **5**, **8** oder **9**, was die Bedeutung der Donoreigenschaften von L für die Stabilität der Bindungen  $\text{Co}-\text{L}$  in Lewis-Base/Lewis-Säure-Addukten des Typs  $\text{C}_5\text{H}_5\text{L}_2\text{CoMX}_n$  – und analog auch in Komplexen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{L}_2\text{CoE}]\text{X}$  ( $\text{E} = \text{H}, \text{R}, \text{RCO}$  etc.) – unterstreicht.

Durch Umsetzung von **8** bzw. **9** mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  entstehen die sehr stabilen Hexafluorophosphate **11** und **12**, die durch Elementaranalysen, Leitfähigkeitswerte und NMR-Daten (siehe Tab.) charakterisiert sind.

Unter glatter Spaltung der  $\text{Co}-\text{SnMe}_3$ -Bindung reagiert **11** mit  $\text{SnCl}_4$  zu **10**, das auch ausgehend von **5** und  $\text{AgPF}_6$  (oder  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ) zugänglich ist (Schema 2).

Die Charakterisierung von **10** gründet sich nicht nur auf Elementaranalysen und Leitfähigkeitsmessungen, sondern u. a. auch auf das IR-Spektrum. Dieses zeigt – ebenso wie dasjenige von **6** – eine starke Bande bei  $330\text{ cm}^{-1}$ , die für  $\sigma$ -gebundene  $\text{SnCl}_3$ -Gruppen typisch ist<sup>8)</sup>.

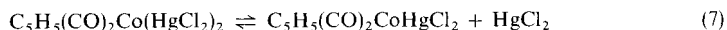
#### 4. Komplexe mit Co–Hg-Bindung

Über Lewis-Säure/Lewis-Base-Addukte von Metallcarbonylderivaten  $\text{M}(\text{CO})_m\text{L}_n$  mit  $\text{HgCl}_2$  ist schon mehrfach berichtet worden<sup>9)</sup>. Im allgemeinen wirkt in diesen Verbindungen das Metallatom als basisches Zentrum, d. h. es liegen direkte  $\text{M}-\text{Hg}$ -Bindungen vor.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$  (**1**) bildet – analog wie  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ <sup>10)</sup> – mit  $\text{HgCl}_2$  sowohl ein 1:1- als auch ein 1:2-Addukt,  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoHgCl}_2$  (**13**) und  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{Co}(\text{HgCl}_2)_2$  (**15**). Man erhält sie in Form relativ luftstabiler, jedoch sehr lichtempfindlicher Kristalle, deren Lösungen (z. B. in Methanol, Aceton, DMSO oder Nitromethan) sich in wenigen Minuten unter Hg-Abscheidung zersetzen. Aus diesem Grund konnten auch keine Leit-

fähigkeitsmessungen durchgeführt werden. Wir nehmen an, daß **13** eine ähnliche Struktur wie das 1:1-Addukt von  $C_5H_5Co(CO)_2$  mit  $HgCl_2$  besitzt. Die Kristalle dieses Komplexes bestehen aus getrennten Molekülen, in denen das Quecksilberatom trigonal-planar durch Co und zwei Cl koordiniert ist <sup>11</sup>. Bei Berücksichtigung zweier zusätzlicher schwächerer Hg–Cl-Wechselwirkungen resultiert eine trigonale Bipyramide für die Koordination am Quecksilber.

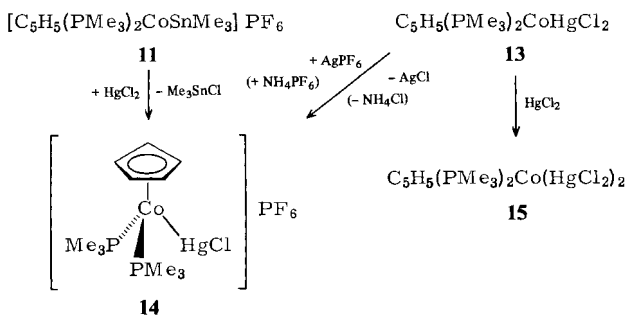
Von  $C_5H_5(CO)_2Co(HgCl_2)$  <sup>10</sup> ist die genaue Struktur nicht bekannt. Kemmitt et al. nehmen aufgrund von IR- und NMR-Messungen an, daß in Lösung eine rasche Dissoziation gemäß Gl. (7) erfolgt.



Für **15** können wir eine entsprechende Aussage nicht treffen. Eine salzartige Struktur gemäß  $[C_5H_5(PMe_3)_2CoHgCl]HgCl_3$  (wie sie für das 1:2-Addukt von  $Mo(CO)_2(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2$  und  $HgCl_2$  formuliert wird <sup>12</sup>) kommt für den Komplex vermutlich nicht in Betracht. Dagegen spricht das Massenspektrum, in dem als höchster Peak derjenige des Teilchens  $C_5H_5(PMe_3)_2Co(HgCl_2)^+$  zu beobachten ist, und auch das IR-Spektrum. In diesem tritt keine Bande im Bereich von ca.  $280\text{ cm}^{-1}$  auf, wie es bei Vorliegen des Anions  $[HgCl_3]^-$  der Fall sein sollte <sup>12, 13</sup>. Denkbar wäre für **15** ein molekularer Aufbau analog zu demjenigen des Komplexes  $[s-C_6H_3Me_3(CO)_3Mo(HgCl_2)_2]_2$ , in dem alle Hg-Atome vierfach koordiniert sind <sup>14</sup>. Unsere bisherigen Versuche, Einkristalle des 1:2-Addukts zu erhalten, sind leider erfolglos geblieben; wir werden uns jedoch weiter um dieses Problem bemühen.

**13** reagiert mit  $AgPF_6$  oder  $NH_4PF_6$  zu dem sehr stabilen Salz **14**, das sich auch bereitwillig bei der Umsetzung von **11** mit  $HgCl_2$  bildet (Schema 3). Spaltungen von Metall-SnR<sub>3</sub>-Bindungen durch Quecksilberdihalogenide sind in letzter Zeit von Chipperfield et al. <sup>15</sup> an mehreren Beispielen untersucht und mechanistisch im Sinne einer S<sub>E</sub>2-Reaktion interpretiert worden.

Schema 3



Die Synthese von **14** ausgehend von  $C_5H_5(PMe_3)_2CoHgCl_2$  (**13**) deutet an, daß das 1:1-Addukt möglicherweise in Lösung zum Teil dissoziiert vorliegt und das Kation  $[C_5H_5(PMe_3)_2CoHgCl]^+$  durch Zugabe von  $PF_6^-$  und Ausfällen des entsprechenden Salzes dem Gleichgewicht entzogen werden kann. Das 1:2-Addukt **15** reagiert im Gegensatz zu **13** nicht mit  $NH_4PF_6$ .

Das IR-Spektrum von **14** zeigt eine charakteristische Bande bei  $395\text{ cm}^{-1}$ , welche einer Hg–Cl-Valenzschwingung zuzuordnen ist. In den Spektren der 1:1- und 1:2-Addukte **13** und **15** beobachtet man eine entsprechende Bande bei 355 bzw.  $360\text{ cm}^{-1}$ . Die Verschiebung von  $\nu(\text{HgCl})$  nach höherer Frequenz in  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoHgCl}]\text{PF}_6$  könnte als Zeichen dafür zu werten sein, daß in dem Kation  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoHgCl}]^+$  erwartungsgemäß eine stabilere Hg–Cl-Bindung als in den molekularen Verbindungen **13** und **15** vorliegt.

Die Tabelle gibt die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der dargestellten Komplexe wieder.

Tab.:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von (Cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)cobalt-Komplexen [60 MHz; chemische Verschiebung  $\delta$ , positiv zu niederen Feldstärken, int. TMS; Multiplizitäten in Klammern; Kopplungskonstanten  $J$  in Hz]

Komplex	Solvens	$\text{C}_5\text{H}_5$ $\delta$	$J_{\text{PH}}$	$\text{PCH}_3$ $\delta$	SnR $\delta$
<b>4</b>	$\text{C}_6\text{D}_6$	4.7 (t)	1.0	0.87 (vt) <sup>a)</sup> 1.13 (vt) <sup>b)</sup>	
<b>5</b>	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	5.23 (s, br)		1.58 (vt)	
<b>6</b>	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	5.32 (s, br)		1.44 (vt)	
<b>10</b>	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	5.44 (t)	1.0	1.53 (vt)	
<b>11</b> <sup>c)</sup>	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	5.02 (t)	0.9	1.50 (vt)	0.66 <sup>d)</sup>
<b>12</b> <sup>c)</sup>	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	5.40 (t)	1.0	1.60 (vt)	7.5 (m)
<b>14</b>	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	4.88 (t)	0.9	1.47 (vt)	

<sup>a)</sup> Signal der  $\text{CuPMe}_3$ -Protonen. — <sup>b)</sup> Signal der  $\text{CoPMe}_3$ -Protonen. — <sup>c)</sup> Chemische Verschiebung gegen TMS ext. — <sup>d)</sup> Singulett mit Satelliten,  $J = 21.7\text{ Hz}$ .

## 5. Schlußbemerkung

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß der Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$  (**1**) nicht nur mit kationischen Lewis-Säuren wie z. B.  $\text{H}^+$ ,  $\text{R}^+$  oder  $\text{RCO}^+$ , sondern auch mit neutralen Lewis-Säuren der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{MX}_n$  ( $\text{M} = \text{Hg}$ ,  $\text{Zn}$  und  $\text{Sn}$ ) bzw.  $\text{R}_n\text{MX}$  ( $\text{M} = \text{Sn}$ ) und  $\text{L}_n\text{MX}$  ( $\text{M} = \text{Cu}$ ) reagiert. Dabei wird unter Erhöhung der Koordinationszahl am Cobalt um eins eine Metall-Metall-Bindung gebildet, die in den neutralen Addukten im allgemeinen ziemlich labil ist. Durch Abspaltung eines Halogenid-Ions aus den Neutralverbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoMX}_n$  ( $\text{MX}_n = \text{HgCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ) und  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoSnR}_3\text{X}$  entstehen kationische Komplexe des Cobalts(III), in denen sehr stabile Cobalt-Metall-Bindungen vorliegen. Die Komplexkationen  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoMX}_{n-1}]^+$  ( $\text{MX}_{n-1} = \text{HgCl}$  und  $\text{SnCl}_3$ ) sind auch durch elektrophile Substitution ausgehend von  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoSnMe}_3]^+$  und  $\text{HgCl}_2$  bzw.  $\text{SnCl}_4$  zugänglich.

Der Rhodium-Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$  reagiert mit neutralen Lewis-Säuren wie z. B.  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  analog wie **1**<sup>6)</sup>. Demgegenüber zeigt der Palladium-Komplex  $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_4$  — in dem das Metall wie in  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$  eine 18-Elektronen-Konfiguration besitzt, der aber in Lösung leicht in  $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_3$  und  $\text{PMe}_3$  dissoziiert — gegenüber  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  ein deutlich abweichendes Verhalten. Aufgrund spektroskopischer Messungen läßt sich bei dieser Reaktion die Bildung eines Kations  $[(\text{PMe}_3)_3\text{PdSnMe}_3]^+$  zwar vermuten<sup>17)</sup>, doch ist dieses im Gegensatz zu  $[(\text{PMe}_3)_3\text{PdMe}]^+$  und  $[(\text{PMe}_3)_3-$

$\text{PdPh}]^+^{18)}$  auch unterhalb  $0^\circ\text{C}$  so labil, daß es sehr rasch unter Metallabscheidung zerfällt. Die vergleichsweise beachtliche Stabilität der Cobalt-Metall-Bindung in **8**, **9** und mehr noch in **11**, **12** ist offensichtlich eine Folge der Bindungsverhältnisse in den entsprechenden Halbsandwich-Komplexen<sup>16)</sup>.

K. D. dankt der *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* für ein Forschungsstipendium. Unser gemeinsamer Dank richtet sich außerdem an die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und an den *Verband der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung mit Sachmitteln, an die *Bayer AG*, Leverkusen, für eine wertvolle Chemikalienspende, sowie an Herrn Dr. N. Pelz, Fräulein R. Schedl und Frau E. Ullrich für die Aufnahme von Massenspektren und die Durchführung von Elementaranalysen.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in  $\text{N}_2$ -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung von  $\text{PMe}_3$ <sup>19)</sup>,  $[(\text{PMe}_3)_2\text{CuCl}]_2$ <sup>20)</sup> und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ <sup>2)</sup> erfolgte nach Literaturangaben. – NMR: Varian T 60. – IR: Perkin-Elmer 283. – MS: Varian MAT CH 7 (70 eV). – Äquivalentleitfähigkeit in Nitromethan.

(Cyclopentadienyl)[dichloro(trimethylphosphan)zink]bis(trimethylphosphan)cobalt(Co–Zn) (**2**)

a) Die Reaktion von 13.0 g  $\text{CoCl}_2$  (100 mmol), 29.5 ml  $\text{PMe}_3$  (310 mmol) und 10 g Zinkpulver in 80 ml THF ergibt nach 3 h Rühren bei Raumtemp. eine blaue Lösung, die über eine G3-Fritte in eine Lösung von 27.0 g  $\text{TiC}_5\text{H}_5$  (100 mmol) in 80 ml THF filtriert wird. Die nach gründlichem Durchmischen erhaltene dunkelbraune Lösung wird i. Vak. zur Trockne gebracht. Der dunkle Rückstand wird mit Pentan extrahiert, die Lösung i. Vak. eingeengt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach mehrstündigem Stehenlassen bilden sich schwarzbraune Kristalle, die NMR-spektroskopisch als  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$  (**1**) charakterisiert werden. Ausb. 8.6 g (31%). – Der Rückstand der Pentan-Extraktion wird mehrmals mit Ether und Pentan gewaschen und sorgfältig i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 22.6 g (46%) **2**, Schmp.  $43^\circ\text{C}$  (Zers.).

b) Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 80 mg **1** (0.29 mmol) in 20 ml Ether gibt man unter Rühren 136 mg  $\text{ZnCl}_2$  (1 mmol) und 80 mg  $\text{PMe}_3$  (1 mmol). Das Reaktionsgemisch wird langsam unter ständigem Rühren auf Raumtemp. erwärmt und nach 1 h mit 5 ml THF versetzt. Es bilden sich graugrüne Kristalle, die mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 102 mg (72%).

MS:  $m/e = 486$  (1%;  $\text{M}^+$  mit  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ), 451 (1;  $-\text{Cl}$ ), 390 (2;  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoZnMeCl}^+$ ), 375 (5;  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoZnCl}^+$ ), 334 (45;  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoZnCl}_2^+$ ), 322 (80;  $(\text{PMe}_3)_3\text{CoCl}^+$ ), 276 (13;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2^+$ ), 251 (15;  $(\text{PMe}_3)_2\text{ZnCl}^+$ ), 235 (2;  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCl}^+$ ), 210 (1;  $\text{PMe}_3\text{ZnCl}_2^+$ ), 200 (28;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoPMe}_3^+$ ), 189 (100;  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ ), 185 (20;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoPMe}_2^+$ ), 175 (5;  $\text{PMe}_3\text{ZnCl}^+$ ), 124 (90;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$ ).

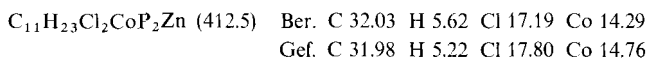
$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{CoP}_3\text{Zn}$  (488.6) Ber. C 34.41 H 6.60 Cl 14.51 Co 12.06  
Gef. C 34.86 H 6.89 Cl 14.68 Co 12.00

*Reaktion von 2 mit Trimethylphosphan:* Äquimolare Mengen **2** und  $\text{PMe}_3$  werden in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  ca. 15 min gerührt und die Lösung dann auf Raumtemp. erwärmt. Nach 4 h Stehenlassen bilden sich nahezu farblose Kristalle, die abfiltriert, mehrmals mit gekühltem Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Das braune Filtrat enthält den Komplex **1**. Ausb. an  $(\text{PMe}_3)_2\text{ZnCl}_2$  quantitativ. Schmp.  $83^\circ\text{C}$  (Zers.).

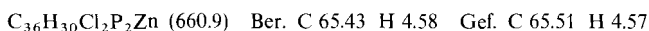
$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Zn}$  (288.4) Ber. C 24.99 H 6.29 Gef. C 24.59 H 6.28

(Cyclopentadienyl)hydridobis(trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat,  $[C_5H_5(PMe_3)_2CoH]PF_6$ , aus **2**: Eine Lösung von 490 mg **2** (1 mmol) in 10 ml dest. Wasser wird 30 min bei Raumtemp. gerührt. Dabei bildet sich ein gelber kristalliner Niederschlag sowie eine rotbraune Lösung, die mit 180 mg  $NH_4PF_6$  (1.1 mmol) versetzt wird. Die entstehenden gelben Kristalle werden abfiltriert, mit dest. Wasser, Methanol und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 380 mg (90%). Das  $^1H$ -NMR-Spektrum (in  $[D_6]DMSO$ ) stimmt mit demjenigen der authent. Verbindung<sup>21</sup> überein.

(Cyclopentadienyl)(dichlorozink)bis(trimethylphosphan)cobalt(Co-Zn) (**3**) und  $(PPh_3)_2ZnCl_2$ : Eine feste Mischung von 276 mg **1** (1 mmol), 135 mg  $ZnCl_2$  (1 mmol) und 262 mg  $PPh_3$  (1 mmol) wird auf  $-78^\circ C$  gekühlt und mit einem ebenfalls gekühlten Gemisch von 15 ml THF und 5 ml Ether versetzt. Nach 15 min kräftigem Rühren bei  $-78^\circ C$  wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und die Lösung noch weitere 18 h gerührt. Es bildet sich dabei ein hellgelber Niederschlag, der mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 125 mg (30%) **3**.

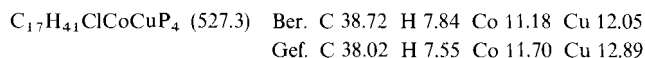


Das braune Filtrat wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der feste Rückstand mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen. Die Waschlaugen enthalten nicht verbrauchtes **1**. Es verbleibt ein hellgraues Pulver, das i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 295 mg (45%)  $(PPh_3)_2ZnCl_2$ .

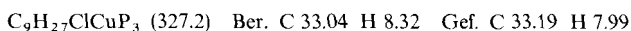


[Chlorobis(trimethylphosphan)kupfer](cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)cobalt(Co-Cu) (**4**): Reaktion von **1** mit  $[(PMe_3)_2CuCl]_2$  im Molverhältnis 2:1 in Benzol bei  $10^\circ C$  gibt nach 1 h Rühren und Abziehen des Solvens in quantitativer Ausb. hellbraune luftempfindliche Kristalle, Schmp.  $36^\circ C$  (Zers.).

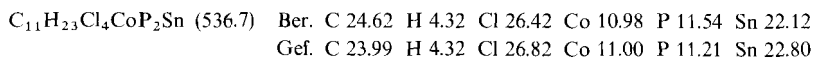
MS:  $m/e = 326$  (1%;  $(PMe_3)_3CuCl^+$ ), 276 (5;  $C_5H_5Co(PMe_3)_2^+$ ), 250 (1;  $(PMe_3)_2CuCl^+$ ), 235 (1;  $C_5H_5Co(PMe_3)Cl^+$ ), 200 (2;  $C_5H_5CoPMe_3^+$ ), 189 (100;  $Co(C_5H_5)_2^+$ ), 174 (4;  $PMe_3CuCl^+$ ), 124 (47;  $C_5H_5Co^+$ ).



Reaktion von **4** mit Trimethylphosphan: Je 0.2 mmol **4** und  $PMe_3$  werden in 5 ml Benzol 8 h bei Raumtemp. gerührt. Es bildet sich ein fast farbloser kristalliner Niederschlag von *Tris(trimethylphosphan)kupfer(1)-chlorid*, der abfiltriert, mit gekühltem Benzol und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 50%, Schmp.  $104-106^\circ C$  (Lit.<sup>20</sup>  $108^\circ C$ ).



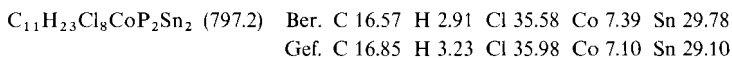
(Cyclopentadienyl)(tetrachlorozinn)bis(trimethylphosphan)cobalt(Co-Sn) (**5**): Eine Lösung von 413.7 mg **1** (1.5 mmol) in 5 ml Ether wird bei  $-78^\circ C$  unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 175  $\mu l$   $SnCl_4$  (1.5 mmol) in 2 ml Ether versetzt. Es entsteht sofort ein brauner Niederschlag, der abfiltriert, mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 780 mg (98%), Schmp.  $50^\circ C$  (Zers.). Äquivalentleitfähigkeit:  $\Lambda = 18.5 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



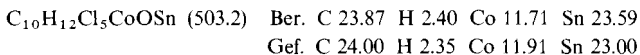
(Cyclopentadienyl)(trichlorstannyl)bis(trimethylphosphan)cobalt-pentachlorostannat (**6**): Die auf  $-78^\circ C$  gekühlte Lösung von 50 mg **5** (0.09 mmol) in 10 ml Aceton wird mit 11.7  $\mu l$   $SnCl_4$  (0.1 mmol) versetzt. Die entstehende tiefrote Lösung wird 30 min bei  $-78^\circ C$  gerührt und dann langsam auf Raumtemp. erwärmt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. verbleibt ein rotes Öl, das in 10 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst wird. Zugabe von Ether und Abkühlen auf  $-20^\circ C$  ergibt hellbraune, ziemlich luftstabile



Kristalle, die in polaren organischen Solventien gut löslich sind. Ausb. 70 mg (95%), Zers.  $> 115^{\circ}\text{C}$ . Äquivalentleitfähigkeit:  $\Lambda = 89.3 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

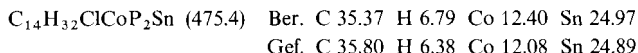


*Bis(cyclopentadienyl)cobalt-aquapentachlorostannat* (7): 100 mg **5** (0.19 mmol) werden mit 6 ml Königswasser (HCl/HNO<sub>3</sub> 75:25) vorsichtig erhitzt. Innerhalb weniger Minuten bildet sich eine grüne Lösung, und ein orangegelber Feststoff scheidet sich ab. Nach Einengen der Lösung (unter Erhitzen) auf ca. 2 ml wird auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt, mit 1 ml Wasser und 1 ml Methanol versetzt und einige h stehengelassen. Es bilden sich orangegelbe luftstabile Kristalle, die abfiltriert, mit Wasser und Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 45 mg (94%), Zers.  $> 181^{\circ}\text{C}$ . Äquivalentleitfähigkeit:  $\Lambda = 88.9 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

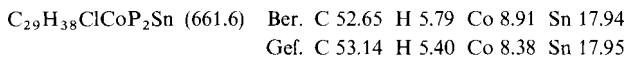


*(Chlorotrimethylzinn)(cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)cobalt(Co-Sn)* (8): Ein festes Gemisch von 605 mg **1** (2.2 mmol) und 440 mg Me<sub>3</sub>SnCl (2.2 mmol) wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 60 ml Ether versetzt und die Suspension 30 min bei dieser Temp. gerührt. Nach Erwärmen auf  $10^{\circ}\text{C}$  wird der zitronengelbe Niederschlag abfiltriert, mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.02 g (98%), Schmp.  $24-25^{\circ}\text{C}$ .

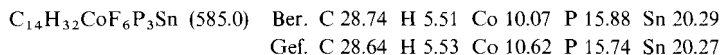
MS:  $m/e = 475$  (1%; M<sup>+</sup>), 440 (3; -Cl), 399 (1; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)CoSnMe<sub>3</sub>Cl<sup>+</sup>), 364 (38; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)CoSnMe<sub>3</sub><sup>+</sup>), 351 (68; (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SnMe<sub>3</sub>Cl<sup>+</sup>), 276 (88; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>), 215 (68; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)CoMe<sup>+</sup>), 200 (100; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>CoPMe<sub>3</sub><sup>+</sup>), 164 (1; SnMe<sub>3</sub><sup>+</sup>), 124 (1; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co<sup>+</sup>).



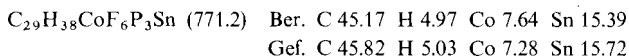
*(Chlorotriphenylzinn)(cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)cobalt(Co-Sn)* (9): Analog wie für **8** beschrieben. Gelbe, ziemlich luftstabile, in polaren organischen Solventien nur mäßig lösliche Kristalle. Ausb. quantitativ, Schmp.  $109^{\circ}\text{C}$  (Zers.).



*(Cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)(trimethylstannyl)cobalt-hexafluorophosphat* (11): Die Reaktion äquimolarer Mengen **8** und NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in Methanol ergibt den Komplex in quantitativer Ausbeute. Orangegelbe luftstabile Kristalle, die in Aceton und Nitromethan gut löslich sind. Zers.  $> 141^{\circ}\text{C}$ . Äquivalentleitfähigkeit:  $\Lambda = 71.8 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



*(Cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)(triphenylstannyl)cobalt-hexafluorophosphat* (12): Analog wie für **11** beschrieben. Ausb. quantitativ. Orangegelbe luftstabile Kristalle, die in Aceton und Nitromethan gut löslich sind. Äquivalentleitfähigkeit:  $\Lambda = 65.7 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

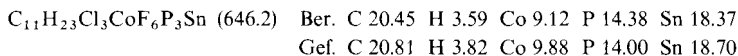


*(Cyclopentadienyl)(trichlorstannyl)bis(trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat* (10)

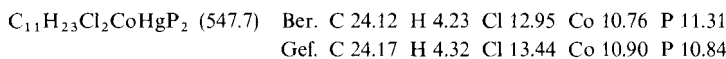
a) Aus **11**: Eine Lösung von 40.0 mg **11** (0.07 mmol) in 10 ml Nitromethan wird mit 9  $\mu\text{l}$  SnCl<sub>4</sub> (0.08 mmol) in 2 ml Nitromethan versetzt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens i. Vak. entfernt, der feste Rückstand mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 45 mg (96%), Zers.  $> 100^{\circ}\text{C}$ .

b) *Aus 5*: 121.3 mg **5** (0.23 mmol) werden bei  $-10^{\circ}\text{C}$  in 20 ml Nitromethan gelöst. Die gekühlte Lösung wird portionsweise mit 58 mg  $\text{AgPF}_6$  (0.23 mmol) versetzt, wobei sofort ein Niederschlag von  $\text{AgCl}$  entsteht. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 h bei  $-10^{\circ}\text{C}$  gerührt, danach filtriert und das Filtrat i. Vak. auf 5 ml eingengt. Nach Zugabe von 5 ml Pentan und zweitägigem Stehenlassen bei  $0^{\circ}\text{C}$  bilden sich gelbbraune luftstabile Kristalle, die abfiltriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 104 mg (70%).

Die Darstellung von **10** gelingt auch ausgehend von **5** und  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . Dazu werden äquimolare Mengen **5** (74.2 mg) und  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (22.5 mg) in 25 ml Methanol 5 h bei Raumtemp. kräftig gerührt. Danach wird noch 24 h bei  $0^{\circ}\text{C}$  stehengelassen. Der kristalline Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 88 mg (90%). Äquivalentleitfähigkeit:  $\Lambda = 68.9 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



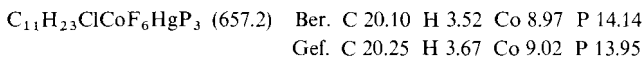
(Cyclopentadienyl)(dichloroquecksilber)bis(trimethylphosphan)cobalt(Co-Hg) (**13**): Ein festes Gemisch von 340 mg **1** (1.23 mmol) und 334 mg  $\text{HgCl}_2$  (1.23 mmol) wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit einer Mischung von 10 ml Ether und 5 ml THF versetzt. Die entstehende dunkle Lösung wird 15 min bei  $-78^{\circ}\text{C}$  und nach langsamem Erwärmen 8 h bei Raumtemp. gerührt. Es bildet sich ein brauner Niederschlag, der abfiltriert, mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 600 mg (89%), Schmp.  $57^{\circ}\text{C}$  (Zers.).



(Chloroquecksilber)(cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)cobalt(Co-Hg)-hexafluorophosphat (**14**)

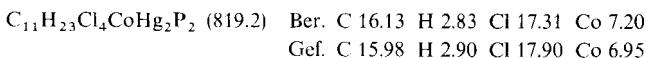
a) *Aus 11*: Die Lösung von 100 mg **11** (0.17 mmol) in 20 ml Nitromethan wird unter Rühren mit 54.2 mg (0.2 mmol)  $\text{HgCl}_2$  versetzt, 6 h bei Raumtemp. gerührt und danach filtriert. Das orangefarbene Filtrat wird i. Vak. auf die Hälfte eingengt. Nach Zugabe von 5 ml Pentan und Stehenlassen für 24 h bei  $0^{\circ}\text{C}$  bilden sich braune, ziemlich luftstabile Kristalle, die abfiltriert, mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 90 mg (80%), Zers.  $> 85^{\circ}\text{C}$ .

b) *Aus 13*: Zu 128.6 mg **13** (0.23 mmol) und 38.3 mg  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (0.23 mmol) gibt man bei  $10^{\circ}\text{C}$  20 ml Methanol. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei  $10^{\circ}\text{C}$  und weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Der gebildete kristalline Feststoff wird abfiltriert, mit Methanol/Pentan (50:50) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 129 mg (85%). Äquivalentleitfähigkeit:  $\Lambda = 98.2 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



(Cyclopentadienyl)bis(dichloroquecksilber)bis(trimethylphosphan)cobalt(Co-Hg) (**15**): Ein äquimolares Gemisch von 47.8 mg **13** und 23.7 mg  $\text{HgCl}_2$  wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und unter Rühren mit 20 ml Aceton versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird noch weitere 6 h gerührt, danach der entstandene Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit Aceton/Pentan (50:50) gewaschen. Dunkelrote Kristalle. Ausb. 70 mg (98%), Schmp.  $108 - 110^{\circ}\text{C}$ .

MS:  $m/e = 820$  (1%;  $\text{M}^+$ ), 548 (1;  $-\text{HgCl}_2$ ), 513 (1;  $-\text{Cl}$ ), 437 (3;  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoHgCl}^+$ ), 404 (8;  $(\text{PMe}_3)_2\text{HgMeCl}^+$ ), 361 (100;  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2\text{CoMeCl}_2^+$ ), 276 (1;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2^+$ ), 272 (3;  $\text{HgCl}_2^+$ ).



## Literatur

- <sup>1)</sup> IX. Mitteil.: *H. Werner, K. Leonhard und Ch. Burschka*, *J. Organomet. Chem.* **160**, 291 (1978).
- <sup>2)</sup> *H. Werner und W. Hofmann*, *Chem. Ber.* **110**, 3481 (1977).
- <sup>3)</sup> *K. Dey und H. Werner*, *J. Organomet. Chem.* **137**, C28 (1977).
- <sup>4)</sup> *W. Hofmann*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>5)</sup> *R. Kummer und W. A. G. Graham*, *Inorg. Chem.* **7**, 523 (1968).
- <sup>6)</sup> *A. J. Oliver und W. A. G. Graham*, *Inorg. Chem.* **10**, 1 (1971).
- <sup>7)</sup> *A. G. Ginzburg, N. G. Bokyi, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, V. N. Setkina und D. N. Kursanov*, *J. Organomet. Chem.* **136**, 45 (1977).
- <sup>8)</sup> *J. D. Donaldson*, *Progr. Inorg. Chem.* **8**, 287 (1967); *B. Crociani, T. Boschi und M. Nicolini*, *Inorg. Chim. Acta* **4**, 577 (1970).
- <sup>9)</sup> *D. F. Shriver*, *Acc. Chem. Res.* **3**, 231 (1970).
- <sup>10)</sup> *D. J. Cook, J. L. Dawes und R. D. W. Kemmitt*, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1547.
- <sup>11)</sup> *I. W. Nowell und D. R. Russell*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2393.
- <sup>12)</sup> *K. Edgar, B. F. G. Johnson, J. Lewis und S. B. Wild*, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2851.
- <sup>13)</sup> *G. E. Coates und D. Ridley*, *J. Chem. Soc.* **1964**, 166.
- <sup>14)</sup> *A. M. Ciplys, R. J. Geue und M. R. Snow*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 35.
- <sup>15)</sup> *J. R. Chipperfield, A. C. Hayter und D. E. Webster*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 921, und dort angegebene Literatur.
- <sup>16)</sup> *H. Werner, R. Feser und W. Buchner*, *Chem. Ber.* **112**, 834 (1979), nachstehend.
- <sup>17)</sup> *W. Bertleff*, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1978.
- <sup>18)</sup> *H. Werner und W. Bertleff*, *J. Chem. Res. (M)* **1978**, 2720; (S) **1978**, 201.
- <sup>19)</sup> *W. Wolfsberger und H. Schmidbaur*, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* **4**, 149 (1974).
- <sup>20)</sup> *H. Schmidbaur, J. Adlkofer und K. Schwirten*, *Chem. Ber.* **105**, 3382 (1972).

[196/78]