Übergangsmetall-Silyl-Komplexe, 27¹⁾

Silylsubstituierte Hetero-Mehrkern-Komplexe durch Umsetzung der anionischen Silyl-Komplexe [MeCpMn(CO)₂SiR₃]⁻ und [Fe(CO)₃(PPh₃)SiR₃]⁻ mit Zink-, Cadmium- und Quecksilber-Dihalogeniden

Erika Kunz und Ulrich Schubert*

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

Eingegangen am 20. Juli 1988

Keywords: Heteromultinuclear Fe and Mn complexes with Zn, Cd, Hg / Transition-metal silyl complexes

Die anionischen Silyl-Komplexe [MeCpMn(CO)₂SiMePh₂]⁻ (1) und [Fe(CO)₃(PPh₃)SiR₃]⁻ (4) reagieren mit äquimolaren Mengen ZnCl₂, CdCl₂ oder HgBr₂ zu den Zweikern-Komplexen MeCpMn(CO)₂(SiMePh₂)MX (2; MX = ZnCl, CdCl oder HgBr) bzw. Fe(CO)₃(PPh₃)(SiR₃)MX (5; MX = CdCl oder HgBr); der Fe-Zn-Komplex ist instabil. Umsetzung der Komplexe 2 und 5 mit einem weiteren Äquivalent 1 bzw. 4 ergibt die symmetrischen Dreikern-Komplexe [MeCpMn(CO)₂(SiMePh₂)]₂M (3; M = Cd, Hg) und [Fe(CO)₃(PPh₃)(SiR₃)]₂Hg (6) bzw. den unsymmetrischen Dreikern-Komplex MeCp(CO)₂(Ph₂MeSi)Mn-Hg-Fe(CO)₃-(PPh₃)(SiR₃) (7). Die symmetrischen Komplexe mit Mn-Zn-Mn- bzw. Fe-Cd-Fe-Bindung werden vermutlich aus sterischen Gründen nicht gebildet. Mit überschüssigem Quecksilberhalogenid reagieren 3 (M = Hg) und 6 unter Halogensilan-Abspaltung.

Wir haben in einer Reihe von Arbeiten²⁻⁴⁾ gezeigt, daß das Synthese-Potential anionischer Silyl-, Germyl- und Stannyl-Komplexe über das einfacher Metallcarbonylate hinausgeht. Da bei der Umsetzung mit Halogenverbindungen nicht nur Substitution erfolgt, sondern auch der ER_3 -Ligand (E = Si, Ge, Sn) abgespalten werden kann, ergeben sich interessante Reaktionsmöglichkeiten. Es zeigte sich allerdings, daß Zweikern-Komplexe, die durch Reaktion von $MeCpMn(CO)_2SiR_3^-$ (1) bzw. $Fe(CO)_3(PR'_3)SiR_3^-$ (4) mit Metallkomplex-Halogeniden gebildet werden, durch die relativ großen SiR₃-Reste destabilisiert werden und leichter unter Bruch der Metall-Metall-Bindung zerfallen als vergleichbare Komplexe ohne SiR₃-Liganden. Von der Umsetzung von 1 und 4 mit MX_2 (M = Zn, Cd, Hg), einer "klassischen" Reaktion von Metallcarbonylaten⁵, bei der die Metallhalogenid-Komponente keine sterischen Probleme verursacht, erhofften wir uns weitere Aufschlüsse über die Fraktionen, die die Bildung und Stabilität von Hetero-Mehrkern-Komplexen mit den Fragmenten 1 und 4 beeinflussen.

Umsetzung von Na[MeCpMn(CO)₂SiMePh₂] (1a) mit einer äquimolaren Menge ZnCl₂ bei Raumtemperatur in THF ergibt in glatter Reaktion den Zweikern-Komplex 2a (Gl. 1), der laut dampfdruckosmometrischer Molekulargewichtsbestimmung in CH₂Cl₂ monomer vorliegt. Die entsprechenden Cadmium- und Quecksilber-Komplexe 2b bzw. 2c entTransition-Metal Silyl Complexes, 27¹). – Silyl-Substituted Heteromultinuclear Complexes by Reaction of the Anionic Silyl Complexes [MeCpMn(CO)₂SiR₃]⁻ and [Fe(CO)₃(PPh₃)SiR₃]⁻ with Dihalides of Zinc, Cadmium, or Mercury

The anionic silyl complexes $[MeCpMn(CO)_2SiMePh_2]^-$ (1) and $[Fe(CO)_3(PPh_3)SiR_3]^-$ (4) react with equimolar amounts of ZnCl₂, CdCl₂, or HgBr₂ to give the dinuclear complexes Me-CpMn(CO)₂(SiMePh₂)MX (2; MX = ZnCl, CdCl, or HgBr) or Fe(CO)₃(PPh₃)(SiR₃)MX (5; MX = CdCl or HgBr); the Fe-Zn complex is unstable. Reaction of 2 and 5 with a second equivalent of 1 or 4 yields the symmetrical trinuclear complexes [MeCpMn(CO)₂(SiMePh₂)]₂M (3; M = Cd, Hg) and [Fe(CO)₃(PPh₃)-(SiR₃)]₂Hg (6) or the unsymmetrical trinuclear complex MeCp-(CO)₂(Ph₂MeSi)Mn-Hg-Fe(CO)₃(PPh₃)(SiR₃) (7). The symmetrical complexes containing Mn-Zn-Mn or Fe-Cd-Fe units are not formed, presumably for steric reasons. With an excess of mercury halides 3 (M = Hg) and 6 react by silyl halide elimination.

stehen auf gleiche Weise, wurden aber nur spektroskopisch identifiziert.

$$\frac{1}{1} \xrightarrow{Ph_2MeSi}_{OC} CO} \sum_{CO}^{2SiMePh_2]} + MX_2 \xrightarrow{NaX} GI. (1)$$

Setzt man HgBr₂ mit zwei Äquivalenten 1a oder 2c mit einem weiteren Äquivalent 1a in THF um, erhält man den Dreikernkomplex 3b (Gl. 2). Während die Bildung von 3b nur wenige Minuten dauert, beobachtet man bei der 1Rspektroskopischen Kontrolle der Umsetzung von CdCl₂ mit zwei Äquivalenten 1a zwar die rasche Bildung von 2b, die Weiterreaktion zur Dreikern-Verbindung 3a nimmt aber zwei Stunden in Anspruch. Die Entstehung von 3a bei dieser Reaktion wird durch die Ähnlichkeit der v(CO)-Banden mit denen von **3b** belegt; wegen seiner hohen Temperaturempfindlichkeit konnte **3a** aber nicht rein isoliert werden. Die zu **3a** und **3b** analoge Zink-Verbindung [MeCpMn-(CO)₂SiMePh₂]₂Zn war weder durch Umsetzung von ZnCl₂ mit überschüssigem **1a** noch durch Umsetzung von **2a** mit **1a** zu erhalten. In beiden Fällen erfolgte keine Reaktion.



Die Quecksilber-Verbindungen 2c und 3b lassen sich auch durch Metallaustausch-Reaktionen darstellen. So entsteht 2c z. B. durch Umsetzung äquimolarer Mengen von Me-CpMn(CO)₂(SiMePh₂)HgPh⁴ mit HgBr₂ in Toluol und 3bz. B. durch Umsetzung von MeCpMn(CO)₂(SiMePh₂)Au-PPh₃⁴ mit einem halben Äquivalent HgBr₂ in THF.

Analog zu Gl. (1) erhält man durch Umsetzung von Na[Fe(CO)₃(PPh₃)SiR₃]²⁾ (4) mit einem Äquivalent CdCl₂ oder HgBr₂ in THF die entsprechenden Zweikernkomplexe 5a-c (Gl. 3).

$$Na[Fe(CO)_{3}(PPh_{3})SiR_{3}] + MX_{2} \rightarrow NaX \qquad OC \rightarrow Fe - MX \qquad GI. (3)$$

$$4a: SiR_{3} = SiMePh_{2} \qquad 5$$

$$4b: SiR_{3} = SiPh_{3} \qquad 5 \qquad M \qquad X \qquad SiR_{3}$$

$$a \qquad Cd \qquad CI \qquad SiMePh_{2}$$

$$b^{2} \qquad Hg \qquad Br \qquad SiMePh_{2}$$

$$c \qquad Hg \qquad Br \qquad SiMePh_{2}$$

Mit ZnCl₂ reagiert **4a** augenblicklich, doch entsteht dabei als einziges carbonylhaltiges Produkt Fe(CO)₃(PPh₃)(H)-SiMePh₂⁶). Der Zweikern-Komplex Fe(CO)₃(PPh₃)(SiMe-Ph₂)ZnCl läßt sich IR-spektroskopisch auch nicht intermediär beobachten. Hydrido-Silyl-Komplexe werden bei der Umsetzung von anionischen Silyl-Komplexe mit Metall-(komplex)-Halogeniden immer dann gebildet, wenn die entsprechenden Zweikern-Komplexe nicht stabil sind^{2.4}). Wir vermuten daher, daß der gewünschte Zweikern-Komplex zwar intermediär entsteht, aber sofort unter Spaltung der Fe-Zn-Bindung zerfällt. Offensichtlich ist die Fe-Zn-Bindung (im Unterschied zur Mn-Zn-Bindung in **2a**) zu polar und eine Stabilisierung durch Symmetrisierung, die wir in keinem Fall beobachtet haben, nicht möglich.

Umsetzung der Zweikern-Komplexe 5 mit einem weiteren Äquivalent 4 führt nur im Falle der Quecksilber-Verbindungen zur Bildung symmetrischer Dreikern-Komplexe 6 (Gl. 4).

Bei Verwendung von Na[MeCpMn(CO)₂SiPh₃] (1b) kann analog der gemischt-substituierte Komplex 7 dargestellt werden (Gl. 5). Daß der Cadmium-Komplex **5a** nicht mit **4a** reagiert, dürfte ebenso wie die erfolglose Umsetzung von **2a** mit **1** auf die Größe der Reste von **1** und **4** zurückzuführen sein, also sterische Ursachen haben. Da Cadmium noch zwei MeCpMn(CO)₂SiR₃-Reste, aber nicht mehr zwei Fe(CO)₃-(PPh₃)SiR₃-Reste koordinieren kann, ist das Eisenkomplex-Fragment sterisch etwas anspruchsvoller.



Bei vielen Komplexen des Typs $L_n M - M' - ML_n$ (M' = Zn, Cd, Hg) führt die Umsetzung mit M'X2 zur Bildung der unsymmetrischen Spezies $L_n M - M' - X^{5}$. Dies ist bei den Komplexen 3 und 6 nicht der Fall. Bei Zugabe von überschüssigem Quecksilberhalogenid zu Lösungen von 3b oder 6 erfolgt keine Umverteilungs-Reaktion, sondern Halogensilan-Abspaltung. Die entstehenden Silvlgruppen-freien Verbindungen, die im Festkörper-IR-Spektrum noch das typische Bandenmuster für das jeweilige Metallcarbonyl-Fragment, allerdings bei höheren Wellenzahlen, zeigen, konnten wegen der Anwesenheit noch nicht abtrennbarer Nebenprodukte noch nicht endgültig charakterisiert werden. Vermutlich handelt es sich um oligomere oder polymere Verbindungen mit Hg-Mn- bzw. Hg-Fe-Ketten. Erhärtet wird diese Vermutung durch das Ergebnis der Umsetzung des Zweikern-Komplexes 8²⁾ mit überschüssigem Phenylquecksilberbromid (Gl. 6), bei der unter Bromsilan-Abspaltung eine zweite Fe-Hg-Bindung geknüpft wird.

$$\begin{array}{ccc} & & & & & & & \\ CO & SiMePh_2 & & & & & \\ OC & -Fe & -HgPh + PhHgBr & \longrightarrow & OC & -Fe & -HgPh + Ph_2MeSiBr \\ \hline Ph_3P & CO & & & & & \\ Ph_3P & CO & & & & & \\ \end{array}$$

Diese Reaktionen beweisen zugleich, daß über silylsubstituierte Zweikern-Komplexe der schrittweise Aufbau höherkerniger Komplexe nach Gl. 7 prinzipiell möglich ist.

$$L_n M - SiR_3^{-} + L'_n M'X \xrightarrow{-X^-} L_n(R_3Si)M - M'L'_n \xrightarrow{+L_n^{-}M'X} -R_3SiX$$

$$\longrightarrow L''_n M'' - L_n M - M'L'_n \qquad \qquad Gl. (7)$$

Die Strukturen von 2, 3, 5–7 und 9 ergeben sich eindeutig aus dem Intensitätsverhältnis der v(CO)-Banden (Tab. 1): In den Mangan-Komplexen 2 und 3 sind die sperrigen Liganden SiR₃ und ML_n in der sterisch günstigen *trans* (diagonalen) Anordnung, wie sie bei Komplexen Cp(CO)₂Mn-

	v(CO) [cm ⁻¹]	$\delta(MeC_5H_4)$ [ppm]	$\delta(C_5H_4)$ [ppm]	δ(Si <i>Me</i>) [ppm]	$\delta(\mathbf{P})^{g)}$
la	1852 (s), 1767 (s) ^{a)}				
2a	1891 (m), 1825 (vs) ^{b)}	1.53 (s)		$1.09 (s, br)^{d}$	
2b	1900 (m), 1840 (vs) ^{a)}	1.47 (s)	4.43 (m), 3.90 (m)	$1.14 (s)^{e}$	
2c	1954 (m), 1891 (vs) ^{a)}			.,	
3a	1910 (m), 1847 (vs) ^{a)}				
3b	1914 (m), 1878 (vs) ^{a)}	1.43 (s)	4.38 (m), 3.91 (m)	$1.06 (s)^{0}$	
4a	1916 (w), 1840 (vs), 1790 (vs) ^{a)}				
5a	1981 (w), 1930 (sh), 1909 (s) ^{a)}	_	-	$0.79 (s)^{d}$	
5b ²⁾	2014 (w), 1965 (sh), 1943 (s) ^{b)}	_	_	_	
5c	2008 (w), 1985 (sh), 1955 (vs) ^{a)}	_	_	$1.02 (s)^{d}$	64.54
6	1983 (w), 1945 (sh), 1925 (s) ^{a)}	_	_	$0.90 (s)^{e}$	57.23
7	1983 (w), 1941 (sh), 1922 (s),	1.40 (s)	4.0 - 4.2 (m, br)	$1.07 (s)^{e}$	54.25
	1918 (m), 1878 (s) ^{c)}			. ,	
9	2009 (w), 1970 (sh), 1953 (vs) ^{a)}	_	_	-	63.88

Tab. 1. IR-Spektren im v(CO)-Bereich, ¹H-NMR- und ³¹P-Spektren der Komplexe 1-7

^{a)} THF. - ^{b)} Nujol. - ^{c)} (C₂H₅)₂O. - ^{d)} CH₂Cl₂. - ^{e)} C₆H₆. - ^{f)} C₆D₆. - ^{g)} C₆D₆, ext. H₃PO₄ als Standard.

 $(SiR_3)X$ (X \neq H) normalerweise beobachtet wird. Bei den Eisen-Komplexen 5 und 6 ergibt sich aus den IR-Daten eine meridionale Anordnung der drei Carbonylgruppen.

Die Ähnlichkeit der Spektren mit denen des Komplexes *mer*-Fe(CO)₃(PPh₃)(SiMePh₂)AuPPh₃, bei dem durch eine Röntgenstrukturanalyse die *trans*-Anordnung von PPh₃und SiMePh₂-Ligand bewiesen wurde²¹, legt den Schluß nahe, daß in **5** und **6** das Cadmium- bzw. Quecksilberatom ebenfalls *cis* zu PPh₃ und SiMePh₂ ist. Das IR-Spektrum von 7 im Carbonylbereich ist eine Überlagerung der Spektren beider Metallkomplex-Fragmente.

Die Lage der v(CO)-Banden nimmt sowohl bei den Mangan- als auch den Eisen-Komplexen mit sinkender Elektronegativität der Metalle der 2. Nebengruppe in der Reihe HgBr > Hg > Cd > CdCl > ZnCl ab (vgl. Lit.⁷). Im Zink-Komplex **2a** hat das MeCpMn(CO)₂SiR₃-Fragment schon starken Metallat-Charakter, wie der Vergleich mit dem IR-Spektrum von **1a** zeigt.

Im ¹⁹⁹Hg-NMR-Spektrum von **3b** beobachtet man bei 251 ppm (rel. zu Me₂Hg) ein Singulett. Diese starke Tieffeld-Verschiebung ist für Quecksilber in metallischer Umgebung charakteristisch [zum Vergleich: δ (Hg) in **8**: 76 ppm, J(HgFeP) = 155 Hz].

Wir danken Frl. J. Kron und Herrn Dr. W. Buchner für die Aufnahme der ³¹P- und ¹⁹⁹Hg-NMR-Spektren, der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalien-Spenden.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter trockenem und von Sauerstoff befreitem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit den üblichen Methoden absolutiert. Die angegebenen Schmelzpunkte wurden durch Differential-Thermoanalyse bestimmt. Verwendete Geräte: IR: Perkin-Elmer. Modell 283. – ¹H-NMR: Varian T 60 (60 MHz). – ³¹P-NMR: Bruker FT-WM 90 (36.23 MHz). – ¹⁹⁹Hg-NMR: Jeol FX 90 Q (15.97 MHz).

Umsetzung von Na[MeCpMn(CO)₂SiMePh₂] (1a) mit MX_{2} : Zu einer Lösung von 1a in 100 ml THF, dargestellt durch Umsetzung von 5 mmol MeCpMn(CO)₂(H)SiMePh₂ mit NaH analog Lit.⁸¹, gibt man 5 mmol MX₂ und rührt das Reaktionsgemisch 10 min bei Raumtemp. Anschließend wird filtriert und das Filtrat auf 10 ml eingeengt. Nach Zugabe von 60 ml Toluol wird erneut filtriert, auf 30 ml eingeengt und mit Pentan versetzt. Bei -30 °C fallen die Komplexe als farblose bis schwach gelbe Feststoffe aus. Die Komplexe **2b** und **2c** wurden nur spektroskopisch identifiziert (Ausb. ca. 50% und 70%).

Dicarbonyl(chlorozink)(methylcyclopentadienyl)(methyldiphenylsilyl)mangan(2a): Ausb. 1.34 g (55%). Schmp. 69 °C (Zers.); Molmasse 500 (dampfdruckosmom.).

C₂₁H₂₀ClMnO₂SiZn (488.2) Ber. C 51.66 H 4.13 Mn 11.2 Gef. C 51.68 H 4.62 Mn 10.9

 $Hg[Mn(CO)_2(Ph_2MeSi)MeCp]_2$ (3b): a) Zu einer Lösung von 2 mmol 1a in 40 ml THF gibt man 0.36 g (1 mmol) HgBr₂ und rührt 15 min bei Raumtemp. (IR-Kontrolle!). Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvak. entfernt, der Rückstand in 30 ml Toluol aufgenommen und die Lösung über Filterflocken filtriert. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird aus Diethylether/Pentan umkristallisiert; Ausb. 0.65 g (67%); Schmp. 91 °C.

$$\begin{array}{rl} C_{42}H_{40}HgMn_2O_4Si_2 \ (975.4) & Ber. \ C \ 51.72 \ H \ 4.07 \\ & Gef. \ C \ 51.56 \ H \ 4.19 \end{array}$$

Die Cadmium-Verbindung **3a** wird analog dargestellt (Reaktionsdauer ca. 2 h), konnte aber wegen Temperaturempfindlichkeit nicht isoliert werden.

b) Eine Lösung von 0.85 g (1 mmol) $MeCpMn(CO)_2(SiMe-Ph_2)AuPPh_3^{4)}$ in 50 ml THF wird mit 0.18 g (0.5 mmol) HgBr₂ 5 min bei Raumtemp. gerührt; Aufarbeitung wie bei a); Ausb. 0.34 g (70%).

Tricarbonyl(chlorocadmium)(methyldiphenylsilyl)(triphenylphosphan)eisen (5a): Zu einer Lösung von 0.5 mmol 4a² in 30 ml THF gibt man 90 mg CdCl₂, rührt 10 min bei Raumtemp. und filtriert. Aus dem Filtrat wird das Lösungsmittel am Hochvak. entfernt. Der Rückstand wird mit 30 ml Toluol extrahiert, die Lösung nach Filtration und Einengen auf 5 ml mit Pentan versetzt. 5a fällt als farbloses Pulver aus; Ausb. 220 mg (59%); Schmp. 90°C (Zers.).

C₃₄H₂₈CdClFeO₃PSi (747.4) Ber. C 54.64 H 3.78 Gef. C 55.10 H 3.74

 $Hg[Fe(CO)_3(Ph_2MeSi)PPh_3]_2$ (6): Eine Lösung von 2 mmol 4a²⁾ in 50 ml THF wird mit 0.36 g (1 mmol) HgBr₂ versetzt und so lange bei Raumtemp. gerührt, bis die Banden von 4a im IR-Spektrum des Reaktionsgemisches verschwunden sind; Aufarbeitung wie bei **5a**; Ausb. 2.24 g (80%); Schmp. 117 °C (Zers.).

$C_{68}H_{56}Fe_2HgO_6P_2Si_2$ (1398.9)	Ber.	C 58.34	H 4.03
	Gef.	C 58.74	H 4.16

 $[(CO)_3(Ph_2MeSi)(PPh_3)Fe] - Hg - [Mn(CO)_2(Ph_3Si)MeCp]$ (7): Eine Lösung von 2.16 mmol **4a** in 100 ml THF wird zu 0.78 g (2.16 mmol) HgBr₂ getropft. Nach 5min. Rühren bei Raumtemp. sind im IR-Spektrum die v(CO)-Banden von **4a** verschwunden und die von **5c** zu beobachten. Anschließend tropft man eine Lösung von 2.16 mmol Na[MeCpMn(CO)₂SiPh₃] (**1b**) in 50 ml THF unter Rühren zu. Nach 10 min wird filtriert und das Lösungsmittel im Hochvak. vollständig entfernt. Der Rückstand wird mit wenig Et₂O extrahiert und die erhaltene Lösung über eine 2 cm hohe Schicht an SiO₂ filtriert. Einengen des Filtrates auf 5 ml und Versetzen mit Pentan ergibt 7 als orangenen Feststoff; Ausb. 2.02 g (75%); Schmp. 93°C (Zers.). CuHurEeHgOrSiMn (1249 6)

C ₆₀ H ₅₀ PengO ₅ Si ₂ Min (1249.0)									
Ber.	C 57.67	H 4.03	Fe 4.5	Mn 4.4					
Gef.	C 56.66	H 3.72	Fe 4.4	Mn 4.0					

Umsetzung von **3b** mit HgBr₂: Rührt man 100 mg (0.1 mmol) **3b** in 10 ml Toluol bei Raumtemp. mit 70 mg (0.2 mmol) HgBr₂, so beobachtet man innerhalb von 15 min einen Farbumschlag von Orange nach Zitronengelb und die v(CO)-Banden von **3b** sind verschwunden. Nach Filtration über Filterflocken wird die Lösung im Hochvak. auf 2 ml eingeengt und mit Pentan versetzt. Dabei fällt ein zitronengelber Feststoff aus, der noch mit HgBr₂ verunreinigt ist. – IR (Toluol): 1955 (m), 1908 (s). – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.10$ (s, 3H, MeC₅H₄), 4.41 (m) und 4.20 (m) (zus. 4H, C₅H₄). Bei einem analog durchgeführten Versuch mit HgCl₂ konnte in der Reaktionslösung MePh₂SiCl gaschromatographisch im Vergleich mit einer authentischen Probe nachgewiesen werden.

Umsetzung von 6 mit $HgBr_2$: Eine Lösung von 140 mg (0.1 mmol) 6 in 15 ml Toluol wird mit 40 mg (0.11 mmol) $HgBr_2$ versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Danach sind die v(CO)-Banden von 6 verschwunden. Nach Filtration von Unlöslichem wird das Lösungsmittel im Hochvak. entfernt, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und erneut filtriert. Zugabe von Pentan zur eingeengten Lösung ergibt einen hellgelben Feststoff, der im ¹H-NMR-Spektrum nur noch Signale aromatischer Protonen zeigt und im IR-Spektrum v(CO)-Banden bei 2029 (w), 1990 (sh) und 1978 (vs) aufweist.

Tricarbonyl-bis(phenylquecksilber)(triphenylphosphan)eisen (9): Zu einer Lösung von 1.17 mmol **1a** in 40 ml THF gibt man 840 mg (2.34 mmol) PhHgBr und rührt 10 min bei Raumtemp. Nach Filtration wird das Lösungsmittel im Hochvak. vollständig entfernt und der Rückstand mit 60 ml Toluol extrahiert. Die filtrierte Extraktionslösung wird stark eingeengt und mit Pentan versetzt. Dabei fällt **9** als hellgelber Feststoff aus; Ausb. 817 mg (73%); Schmp. 66°C (Zers.).

 $\begin{array}{cccc} C_{33}H_{25}FeHg_2O_3P \ (957.6) & \text{Ber. C } 41.39 & H \ 2.63 & \text{Fe } 5.8 \\ & \text{Gef. C } 41.32 & H \ 2.68 & \text{Fe } 5.9 \end{array}$

9 kann auch durch Umsetzung von isoliertem 8 mit einer äquimolaren Menge PhHgBr erhalten werden.

CAS-Registry-Nummern

1a: 107198-70-9 / 1b: 116840-39-2 / 2a: 116840-30-3 / 2b: 116840-31-4 / 2c: 116840-32-5 / 3a: 116840-33-6 / 3b: 116840-34-7 / 4a: 107514-04-5 / 4b: 107514-05-6 / 5a: 116840-35-8 / 5b: 107514-18-1 / 5c: 116840-36-9 / 6: 116840-37-0 / 7: 116840-40-5 / 8: 107514-17-0 / 9: 116840-38-1 / Mn: 7439-96-5 / Fe: 7439-89-6 / Hg: 7439-97-6 / Zn: 7440-66-6 / Cd: 7440-43-9

- ¹⁾ 26. Mitteilung: J. Meyer, J. Willnecker, U. Schubert, *Chem. Ber.* 122 (1989) 223, voranstehend.
- ¹⁾ U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr, J. Müller, Chem. Ber. 120, (1987) 1079.
- ³⁾ U. Kirchgäßner, U. Schubert, Organometallics 7 (1988) 784.
- ⁴⁾ E. Kunz, M. Knorr, J. Willnecker, U. Schubert, *New J. Chem.*, im Druck.
- ⁵⁾ J. M. Burlitch, in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 6, S. 1003, Pergamon Press, Oxford 1982.
- ⁶⁾ M. Knorr, U. Schubert, Trans. Met. Chem. 11 (1986) 268.
- ⁷) M. C. Baird, Progr. Inorg. Chem. 9 (1968) 1.
- ⁸⁾ E. Colomer, R. J. P. Corriu, A. Vioux, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 695. [202/88]