

Heterobimetallische Komplexe von Titan(IV)–Quecksilber(II) und Platin(II)–Quecksilber(II)

W. Frosch, A. del Villar, H. Lang *

Technische Universität Chemnitz, Institut für Chemie, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany

Eingegangen am 8 Dezember 1999; Akzeptiert am 21 Januar 2000

Abstract

The reaction of $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2$ ($[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$; **1a**: $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, **1b**: $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$) with several mercury(II) compounds HgX_2 (**2a**: $\text{X} = \text{CN}$, **2b**: $\text{X} = \text{OCN}$, **2c**: $\text{X} = \text{OAc}$, **2d**: $\text{X} = \text{SCN}$, **2e**: $\text{X} = \text{O}_2\text{CCF}_3$, **2f**: $\text{X} = \text{Cl}$, **2g**: $\text{X} = \text{I}$) and $\text{Hg}(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ (**6a**: $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^3 = \text{CF}_3$; **6b**: $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$) is described. Depending on the nature of X , R^2 and R^3 different products are formed: Reaction of **1a** with $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (**2a**) and $\text{Hg}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ (**6a**) produces the heterobimetallic titanium(IV)–mercury(II) complexes $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2\}\text{Hg}(\text{CN})_2$ (**3a**) and $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2\}\text{Hg}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ (**7**), while the reaction of **1b** with $\text{Hg}(\text{OCN})_2$ (**2b**) or $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ (**2c**) affords non-characterizable products. However, when **2d–2g** are used in the reaction with **1b**, a redox process takes place, producing $[\text{Ti}]X_2$ (**4a**: $\text{X} = \text{NCS}$, **4b**: $\text{X} = \text{O}_2\text{CCF}_3$, **4c**: $\text{X} = \text{Cl}$, **4d**: $\text{X} = \text{I}$), $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}\text{--}\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**5**) and $\text{Hg}(0)$. As intermediate the formation of the organometallic π -tweezer complex $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{HgX}_2$ (**3d**: $\text{X} = \text{SCN}$, **3e**: $\text{X} = \text{O}_2\text{CCF}_3$, **3f**: $\text{X} = \text{Cl}$, **3g**: $\text{X} = \text{I}$) is postulated. A similar reaction behavior is found, when **1a** or **1b** is reacted with PdCl_2 , PtCl_2 or AuCl_3 , respectively. An access to heterobimetallic platinum(II)–mercury(II) complexes of type $\{(\text{bipy}')\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2\}\text{HgX}_2$ ($\text{bipy}' = 4,4'$ -dimethyl-2,2'-bipyridine; **9a**: $\text{X} = \text{Cl}$, **9b**: $\text{X} = \text{I}$) is given by the reaction of $(\text{bipy}')\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$ (**8**) with stoichiometric amounts of HgX_2 (**2f**: $\text{X} = \text{Cl}$, **2g**: $\text{X} = \text{I}$). All complexes were characterized by elemental analysis and by spectroscopy (IR, ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, MS).

Zusammenfassung

Das Reaktionsverhalten von $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2$ ($[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$; **1a**: $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, **1b**: $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$) gegenüber den Quecksilber(II)-Verbindungen HgX_2 (**2a**: $\text{X} = \text{CN}$, **2b**: $\text{X} = \text{OCN}$, **2c**: $\text{X} = \text{OAc}$, **2d**: $\text{X} = \text{SCN}$, **2e**: $\text{X} = \text{O}_2\text{CCF}_3$, **2f**: $\text{X} = \text{Cl}$, **2g**: $\text{X} = \text{I}$) und $\text{Hg}(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ (**6a**: $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^3 = \text{CF}_3$; **6b**: $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$) wird beschrieben. In Abhängigkeit von X , R^2 und R^3 werden unterschiedliche Produkte gebildet: Die Umsetzung von **1a** mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (**2a**) bzw. $\text{Hg}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ (**6a**) ergibt die heterobimetallischen Titan(IV)–Quecksilber(II)-Komplexe $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2\}\text{Hg}(\text{CN})_2$ (**3a**) sowie $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2\}\text{Hg}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ (**7**), während die Reaktion von **1b** mit $\text{Hg}(\text{OCN})_2$ (**2b**) oder $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ (**2c**) zu einem nicht charakterisierbaren Produktgemisch führt. Bringt man dagegen **1b** mit **2d–2g** zur Reaktion, so werden in einem Redoxprozeß $[\text{Ti}]X_2$ (**4a**: $\text{X} = \text{NCS}$, **4b**: $\text{X} = \text{O}_2\text{CCF}_3$, **4c**: $\text{X} = \text{Cl}$, **4d**: $\text{X} = \text{I}$), $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}\text{--}\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (**5**) und $\text{Hg}(0)$ gebildet. Als Zwischenstufe wird der metallorganische π -Pinzetten-Komplex $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{HgX}_2$ (**3d**: $\text{X} = \text{SCN}$, **3e**: $\text{X} = \text{O}_2\text{CCF}_3$, **3f**: $\text{X} = \text{Cl}$, **3g**: $\text{X} = \text{I}$) postuliert. Ein ähnliches Reaktionsverhalten gegenüber **1a** oder **1b** zeigen PdCl_2 , PtCl_2 und AuCl_3 . Ein Zugang zu heterobimetallischen Platin(II)–Quecksilber(II)-Komplexen der Art $\{(\text{bipy}')\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2\}\text{HgX}_2$ ($\text{bipy}' = 4,4'$ -Dimethyl-2,2'-bipyridin; **9a**: $\text{X} = \text{Cl}$, **9b**: $\text{X} = \text{I}$) ist durch die Umsetzung von $(\text{bipy}')\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$ (**8**) mit HgX_2 (**2f**: $\text{X} = \text{Cl}$, **2g**: $\text{X} = \text{I}$) gegeben. Alle Komplexe wurden durch die Elementaranalyse und spektroskopisch (IR, ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, MS) charakterisiert. © 2000 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Alkynes; Organometallic π -tweezers; Titanium(IV); Platinum(II); Mercury(II)

* Corresponding author. Tel.: +49-371-5311200; fax: +49-371-5311833.

E-mail address: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de (H. Lang)

1. Einleitung

Quecksilberorganische und -anorganische Substanzen sind aufgrund ihrer Luft- und Wasserbeständigkeit seit längerem bekannt und stellen aufgrund ihrer pharmakologischen Wirkung, wie z.B. ihrer Verwendung als Bakterizide, Fungizide, etc., eine gut untersuchte Verbindungsklasse dar [1]. Darüber hinaus existieren, wie Hock und Stuhmann 1928 erstmals zeigen konnten, heterobimetallische Komplexe mit einer Metall–Quecksilber-Bindung [2].

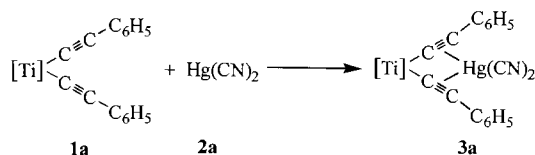
Vor kurzem konnten wir zeigen, daß eine breite Palette heterobimetallischer Übergangsmetall-Komplexe mit frühen und späten Übergangsmetallen der Art $\{[M](C\equiv CR^1)_2\}M'X/M'X_2$ $\{[M] = (\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2M, (\eta^5-C_5H_5)_2M, [(\eta^5-C_5H_4)SiMe_2(\eta^5-C_5H_3SiMe_3)]M, [(\eta^5-C_5H_3)SiMe_2]_2M; M = Ti, Zr, Hf; M'X/M'X_2 = \text{Übergangsmetallkomplex-Fragment mit 10–12 Valenzelektronen; } R^1 = \text{einbindiger organischer Rest; } X = \text{einbindiger organischer oder anorganischer Rest}\}$ durch die Umsetzung von $[M](C\equiv CR^1)_2$ mit $M'X$ bzw. $M'X_2$ zugänglich ist [3–15]. In diesen Verbindungen weisen die Metallatome der $M'X$ bzw. $M'X_2$ -Bausteine eine trigonal-planare bzw. tetraedrische Koordinationssphäre auf. Die Bindungsverhältnisse der $M'X$ -Fragmente ($M' = Cu, Ag, Au$) mit den $M(C\equiv CR^1)_2$ -Einheiten wurden durch Extended-Hückel und DFT-Rechnungen am System $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ti(C\equiv CH)_2]M'CH_3$ aufgeklärt [3,4b,16].

Wir berichten hier über das Reaktionsverhalten der Bis(alkinyl)-Übergangsmetall-Komplexe $[Ti](C\equiv CR^1)_2$ $\{[Ti] = (\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti\}$ und $(bipy')_2Pt(C\equiv CC_6H_5)_2$ ($bipy' = 4,4'$ -Dimethyl-2,2'-bipyridin) gegenüber anorganischen und organischen Quecksilber(II)-Verbindungen.

2. Resultate und Diskussion

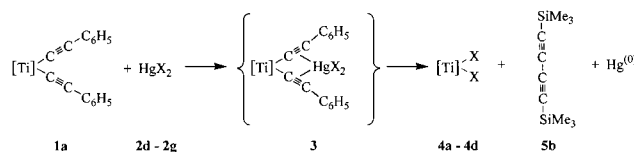
Bringt man das Bis(alkinyl)-Titanocen $[Ti](C\equiv CC_6H_5)_2$ [17] (**1a**) $\{[Ti] = (\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti\}$ mit äquimolaren Mengen an $Hg(CN)_2$ (**2a**) in Tetrahydrofuran bei 25°C zur Reaktion, so bildet sich der rote, heterobimetallische Titan(IV)–Quecksilber(II)-Komplex $\{[Ti](C\equiv CC_6H_5)_2\}Hg(CN)_2$ (**3a**) in 97% Ausbeute. Während bei obiger Reaktionsführung analysenreines **3a** erhalten wird, beobachtet man bei der Umsetzung von $[Ti](C\equiv CR^1)_2$ (**1a**: $R = C_6H_5$, **1b**: $R = SiMe_3$) mit $Hg(OCN)_2$ (**2b**) bzw. $Hg(OAc)_2$ (**2c**) zwar die intermediäre Bildung von zu **3a** isostrukturellen Verbindungen, die sich jedoch in Lösung, selbst bei tiefer Temperatur, unter Abscheidung eines Quecksilberspiegels rasch zu Folgeprodukten zersetzen. Hierbei konnten IR-spektroskopisch die Komplexe $\{[Ti](C\equiv CC_6H_5)_2\}HgX_2$ (**3b**: $X = OCN$, **3c**: $X = OAc$) und das Butadiin $C_6H_5C\equiv C-C\equiv CC_6H_5$ (**5a**) zweifelsfrei nachgewiesen

werden. Die Isolierung von reinem **3b** bzw. **3c** gelingt nicht, da während der Aufarbeitung (Kristallisation oder Chromatographie) stets Zersetzung eintritt.



Im Gegensatz dazu erhält man bei der Umsetzung von $[Ti](C\equiv CSiMe_3)_2$ [17] (**1b**) mit den Quecksilber(II)-Verbindungen **2b** bzw. **2c** nicht charakterisierbare Produktgemische.

Verwendet man anstelle von **2a–2c** die Quecksilber(II)-Verbindungen HgX_2 (**2d**: $X = SCN$, **2e**: $X = O_2CCF_3$, **2f**: $X = Cl$, **2g**: $X = I$) und bringt diese mit **1a** zur Reaktion, so erhält man unter analogen Reaktionsbedingungen die Titanocene $[Ti]X_2$ (**4a**: $X = NCS$ [18a,20], **4b**: $X = O_2CCF_3$, **4c**: $X = Cl$ [18b], **4d**: $X = I$ [18c]), das 1,3-Butadiin $Me_3SiC\equiv C-C\equiv CSiMe_3$ (**5b**) und metallisches Quecksilber. Der spektroskopische Nachweis der intermediären Bildung von $\{[Ti](C\equiv C_6H_5)_2\}-HgX_2$ gelang allerdings nicht.



Während freie Quecksilber(II)-Halogenide und -Pseudohalogenide relativ stabile Übergangsmetallkomplexverbindungen repräsentieren [1c,d], gehen diese, wenn η^2 -gebundene Alkine in der Koordinationssphäre des Quecksilber(II)-Zentrums vorliegen, wie in den Komplexen **3** vorgegeben, relativ rasch Redox-Prozesse ein.

Die Charakterisierung von **4a–4d** und **5b** basiert auf dem Vergleich der spektroskopischen Daten mit authentischem **4** [18,20] bzw. **5b** [19].

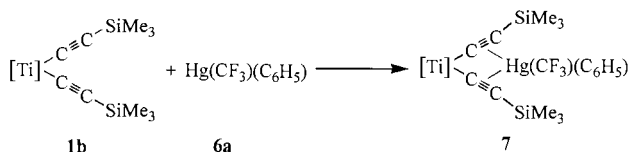
Bei der Reaktion von **1b** mit $Hg(SCN)_2$ (**2d**) bildet sich $[Ti](NCS)_2$ (**4a**), eine Verbindung, welche auch bei der Umsetzung von $[Ti]Cl_2$ mit $KSCN$ erhalten wird [20]. Die Bindungsweise des ambivalenten SCN-Liganden über das Stickstoffatom an das Titan(IV)-Zentrum in **4a** kann IR-spektroskopisch durch das Auftreten von drei Banden bei 2062, 2028 ($-N=C=S_{as}$) und 840 cm^{-1} ($Ti-NCS$) eindeutig belegt werden [21].

Die Entstehung von **4a–4d**, **5a** und **5b** sowie $Hg(0)$ bei der Umsetzung von **1a** bzw. **1b** mit **2d–2g** entspricht einer oxidativen Kupplung der beiden in **1a** und **1b** an das Titan σ -gebundenen Alkinyl-Liganden $C\equiv CR^1$ zu $R^1C\equiv C-C\equiv CR^1$ (**5a**: $R^1 = C_6H_5$, **5b**: $R^1 = SiMe_3$) unter reduktiver Abscheidung von $Hg(0)$.

Analoge Ergebnisse erhält man, wenn z.B. **1b** mit den Übergangsmetall-Halogeniden $PdCl_2$, $PtCl_2$ oder $AuCl_3$ umgesetzt wird [22]. Neben $[Ti]Cl_2$ (**4c**) bilden sich **5b**

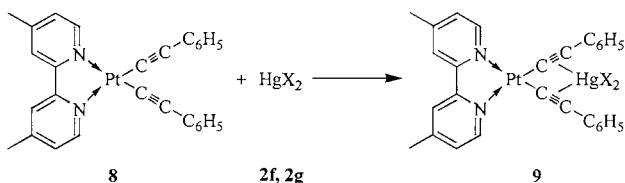
und die entsprechenden Metalle M. Dagegen beobachtet man, daß bei der Umsetzung von **1a** bzw. **1b** mit Metall–Organyle, die Metallatome der Gruppe 12 des Periodensystems der Elemente aufweisen, wie $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ keine Reaktion stattfindet.

Ein zu **3** analoger Titan(IV)–Organo–Quecksilber(II)–Komplex ist allerdings zugänglich, wenn $\text{Hg}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ (**6a**) anstelle von $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**6b**) mit **1b** zur Reaktion gebracht wird. Die Umsetzung von **1b** mit **6a** wird in Tetrahydrofuran bei 25°C vorgenommen, wobei $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{Hg}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ (**7**) nach entsprechender Aufarbeitung als rotes Öl in einer Ausbeute von 84% anfällt.



Ähnlich dem Verhalten von **3a–3c** beobachtet man, daß sich **7** in Lösung selbst bei tiefer Temperatur langsam zersetzt. Im Unterschied zu den Verbindungen **3a–3c**, bei denen identifizierbare Produkte erhalten werden konnten (s.o.), lassen sich für **7** — mit Ausnahme eines Quecksilberspiegels — keine eindeutig nachweisbaren und charakterisierbaren Folgeprodukte isolieren. Die allmähliche Zersetzung von **7** unter Bildung von elementarem Quecksilber ist nicht verblüffend, da freie Quecksilber(II)–Organyle, HgR_2 , unter Einwirkung von Wärme oder Licht unter Abscheidung von $\text{Hg}(0)$ sich zersetzen, da Quecksilber–Kohlenstoff–Bindungen in der Regel, vom thermodynamischen Standpunkt aus betrachtet, schwach sind [1c,d]. Der direkte Vergleich unkomplexierter und alkinkoordinierter Quecksilber(II)–Organyle zeigt, wie bereits weiter oben beschrieben wurde, daß die η^2 -koordinierten HgR_2 -Spezies instabiler sind.

Während die Titan(IV)–Quecksilber(II)–Komplexe **3** und **7** reaktive Spezies darstellen, erhält man, wenn man anstelle von $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2$ (**1**) das Bis(alkinyl)–Platin-System $(\text{bipy}')\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$ (**8**) verwendet, sehr beständige heterobimetallische Platin(II)–Quecksilber(II)–Komplexe. Wird **8** mit stöchiometrischen Mengen an HgX_2 (**2f**: $\text{X} = \text{Cl}$, **2g**: $\text{X} = \text{I}$) in einem Lösungsmittelgemisch von Methylchlorid–Aceton im Verhältnis 1:3 bei 25°C zur Reaktion gebracht, so erhält man die heterobimetallischen Komplexe $\{(\text{bipy}')_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2\}\text{HgX}_2$ (**9a**: $\text{X} = \text{Cl}$, **9b**: $\text{X} = \text{I}$) in einer Ausbeute von 57% bzw. 31%.



Aufgrund der Tatsache, daß die Komplexe **9a** und **9b** in Methylchlorid–Aceton unlöslich sind, genügt es, den gelben Niederschlag von $\{(\text{bipy}')_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\text{HgX}_2$ durch Filtration abzutrennen und im Ölpumpenvakuum zu trocknen. **9a** und **9b** fallen dabei analysenrein an.

Im Vergleich zu den Titan–Quecksilber-Komplexen **3** und **7** sind die Platin–Quecksilber-Spezies **9a** und **9b** bemerkenswert beständig und beginnen sich erst oberhalb von 200°C zu zersetzen. Während in Abhängigkeit der organischen Reste R^1 im Bis(alkinyl)–Titanocen-Fragment $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2$ und der Substituenten X im HgX_2 -Baustein Redox-Prozesse unter Bildung von $[\text{Ti}]X_2$, $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}^1$ und $\text{Hg}(0)$ stattfinden können, wird für **9a** und **9b** weder in Lösung noch im Festkörper ein solches Reaktionsverhalten beobachtet. Dies läßt sich u.a. mit den unterschiedlich starken Metall–Kohlenstoff-Bindungen $\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Pt}$) in Einklang bringen [23].

Der Unterschied zu den neutralen Systemen $\{\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\}$ [24] sowie den Bis(alkinyl)–Platin-Komplexen $\text{cis-Pt}(\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2(\text{L})(\text{L}')$ [$\text{L}, \text{L}' = \text{CO}, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$] [25] drückt sich insbesondere darin aus, daß in den vorliegenden Fällen (**9a, 9b**) keine Übertragung der Alkinyl-Einheiten auf das $\text{Hg}(\text{II})$ -Zentrum beobachtet wird. Dagegen findet man in $\text{trans-}\{\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR}^1)_2[\mu - (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}\text{HgCl}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) eine terminale Alkinyl- HgCl_2 -Bindung [26]. In den ionischen Systemen $[\text{cis-}\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\}\text{HgBr}_2]^{2-}$ und $[\{\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR}^1)_4\}(\text{HgX}_2)_2]^{2-}$ liegt eine η^2 -Koordination der Alkinyl-Einheiten an die $\text{Hg}(\text{II})$ -Halogenid-Einheiten vor, wie sie für **3, 7** und **9** typisch ist.

Die Komplexe **3, 7** und **9** wurden durch die Elementaranalyse und spektroskopisch (IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, MS) vollständig charakterisiert.

Die IR-Spektren der Verbindungen **3** und **7** zeigen die erwartete $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsbande der Alkinyl-Einheiten bei 2043 (**3a**) bzw. 1994 cm^{-1} (**7**), welche im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **1a** bzw. **1b** langwellig verschoben ist und der η^2 -Koordination der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen an ein Übergangsmetallkomplex-Fragment entspricht [27]. Für die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Einheiten in **3a** wird eine scharfe Bande bei 2208 cm^{-1} beobachtet; die CF_3 -Gruppe in **7** gibt sich durch die $\nu_{\text{C-F}}$ -Schwingung bei 1134 cm^{-1} zu erkennen. Im Vergleich dazu beobachtet man, wie erwartet, für die Komplexe **9a** bzw. **9b** zwei Banden für die $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$ -Bausteine im Bereich von 2065–2080 cm^{-1} , wobei die kurzwelligere stets als starke und die langwelligere Bande als mittelstarke (**9a**) bzw. Schulter (**9b**) in Erscheinung tritt [28]. Auch hier belegt die langwellige Verschiebung der $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Banden von 2124 und 2114 cm^{-1} in **8** [29] nach 2080/2065 cm^{-1} in **9** die η^2 -Koordination der $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$ -Bausteine an ein HgX_2 -Fragment.

Die koordinative Belegung der Alkynyl-Einheiten in **3** und **7** läßt sich zudem mittels $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nachweisen. Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **1a** bzw. **1b** findet man die für diese Verbindungsklasse charakteristische Verschiebung der C_α - und C_β -Kohlenstoffsignale der Alkynyl-Einheiten $\text{TiC}_\alpha\equiv\text{C}_\beta\text{R}^1$ von 131.1 (**1a**) bzw. 135.4 ppm (**1b**) (C_β) und 153.4 (**1a**) bzw. 172.5 ppm (**1b**) (C_α) nach 141.5 bzw. 147.6 ppm in **3a** sowie 137.4 bzw. 172.5 in **7**. Dabei treten die titanständigen Kohlenstoff-Atome C_α stets bei tieferem Feld in Resonanz.

Die Kohlenstoffatome der an das Quecksilber(II)-Zentrum gebundenen Liganden CN (**3a**) und CF_3 (**7**) werden bei 126.1 bzw. 127.3 ppm beobachtet.

Von den Verbindungen **9a** und **9b** konnten aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit selbst in polaren organischen Solventien bislang keine aussagekräftigen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erhalten werden.

In den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **3** und **7** fällt auf, daß die Protonen-Resonanzsignale der Cyclopentadienyl-Liganden keine AA'XX'-Feinstruktur aufweisen, wie dies für die Ausgangsverbindungen **1a** und **1b** typisch ist, sondern als breite wenig strukturierte Signale bei 6.3 und 6.9 ppm (**3a**) bzw. 6.2 und 6.6 ppm (**7**) in Erscheinung treten. Wie erwartet, sind diese Signale im Vergleich zu **1** zu höheren δ -Werten verschoben. Die Phenyl-Gruppe in **7** gibt sich als Multiplett im Bereich von 7.1–7.4 ppm zu erkennen. Die Resonanzsignale der restlichen organischen Gruppen bleiben in ihrer Lage nahezu unbeeinflusst.

Ähnliche Beobachtungen werden für die Bipy'- und Phenyl-Reste in den Platin(II)-Quecksilber(II)-Komplexen **9a** und **9b** gemacht. Diese Liganden zeigen eine für diese Systeme charakteristische Aufspaltung mit den entsprechenden Kopplungsmustern. Das Resonanzsignal der beiden CH_3 -Gruppen des bipy'-Liganden fällt mit dem des d^6 -DMSO-Lösungsmittelsignals zusammen.

3. Experimenteller teil

Alle Reaktionen wurden mittels Schlenkrohrtechnik in einer gereinigten Stickstoff-Atmosphäre (Wasserentfernung durch Molekularsieb 4 Å, Sauerstoffentfernung mittels eines Kupferoxid-Katalysators der BASF AG) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden unter Inertgas (N_2) absolutiert und stets frisch destilliert verwendet (Tetrahydrofuran, *n*-Pentan–Natrium, Methylchlorid– CaH_2 ; Aceton– P_4O_{10}). Das zur Chromatographie verwendete Kieselgur wurde bei 25°C und 10^{-2} mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin–Elmer FTIR Spektrometer 1000 als KBr-Preßlinge, als Film zwischen NaCl-Platten oder als Lösung zwischen CaF_2 -Platten aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lö-

sungsmitteln bei 298 K an einem Bruker Avance 250 Spektrometer aufgenommen: ^1H -NMR (250.130 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl_3 $\delta = 7.27$, d^6 -DMSO $\delta = 2.49$, d^6 -Benzol $\delta = 7.16$, rel. SiMe_4 ; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.902 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl_3 $\delta = 77.0$, d^6 -DMSO $\delta = 39.7$, d^6 -Benzol $\delta = 77.0$, C_6H_6 $\delta = 126.0$.

FD, EI, FAB Massenspektren: Finnigan MAT Typ 8230. C,H,N-Elementaranalysen: C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt.

Allgemeine Bemerkungen: Die Verbindungen **1a** und **1b** [17] sowie **8** [29] wurden nach literaturbekannten Verfahren synthetisiert. Alle anderen Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3.1. Synthese von $\{[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2\}\text{Hg}(\text{CN})_2$ (**3a**)

Zu $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$ (**1a**, 300 mg, 0.572 mmol) in 80 ml Tetrahydrofuran wird in einer Portion $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (**2a**, 144 mg, 0.572 mmol) bei 25°C gegeben. Man läßt 2 h bei dieser Temperatur rühren. Nach Filtration der Reaktionslösung durch Kieselgur und Entfernung aller flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum erhält man **3a** als tiefrotes Öl. Ausbeute: 430 mg (0.554 mmol, 97% bezogen auf eingesetztes **1a**).

IR (NaCl, ν , cm^{-1}) 2208 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2043 ($\text{C}\equiv\text{C}$) — ^1H -NMR (CDCl_3) 0.24 (s, 18H, SiMe_3), 6.27 (bs, 4H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti}$), 6.93 (bs, 4H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti}$), 7.3–7.4 (m, 6H, C_6H_5), 7.4–7.6 (m, 4H, C_6H_5) — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) – 0.1 (SiMe_3), 119.5 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti}$), 121.7 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti}$), 122.0 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{Ti}$, C_{ipso}), 126.1 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 128.2 (C_6H_5 , C_{ipso}), 128.9 (C_6H_5), 129.6 (C_6H_5), 131.8 (C_6H_5), 141.5 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$), 147.6 ($\text{TiC}\equiv\text{C}$) — Analyse für $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{HgN}_2\text{Si}_2\text{Ti}$ (777.31): ber. C, 52.54; H, 4.67. gef. C, 53.10; H, 4.94%.

3.2. Umsetzung von $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**1b**) mit $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ (**2d**); Synthese von $[\text{Ti}](\text{NCS})_2$ (**4a**)

A: Zu $[\text{Ti}](\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**1b**, 150 mg, 0.252 mmol) in 50 ml Tetrahydrofuran wird in einer Portion $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ (**2d**, 80 mg, 0.252 mmol) bei 0°C gegeben. Innerhalb weniger Minuten erfolgt ein Farbumschlag nach braun. Man läßt 30 min bei dieser Temperatur rühren, wobei sich am Kolbenrand ein Quecksilberspiegel abscheidet. Nach Filtration der Reaktionslösung durch Kieselgur und Entfernung aller flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum wäscht man den braunen Rückstand mit kleinen Portionen (2×5 ml) kaltem *n*-Pentan. $[\text{Ti}](\text{NCS})_2$ (**4a**) wird als olivfarbener Feststoff erhalten. Ausbeute: 100 mg (0.234 mmol, 93% bezogen auf eingesetztes **1b**).

B [20]: Zu $[\text{Ti}]\text{Cl}_2$ (**4c**, 2.00 g, 5.00 mmol) in 150 ml Aceton werden 2.2 Äquivalente KSCN (1.10 g, 11.00

mmol) gegeben und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die noch heiße Reaktionslösung wird unter Schutzgas filtriert. Nach Entfernung aller flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum erhält man $[Ti](NCS)_2$ (**4a**) in Form eines grün-braunen Feststoffes. Ausbeute: 200 mg (4.500 mmol, 90% bezogen auf eingesetztes **1b**).

Smp. 182°C — IR (KBr, ν , cm^{-1}) 2062/2028 ($-N=C=S_{as}$), 840 (Ti–NCS) — 1H -NMR ($CDCl_3$) 0.36 (s, 18H, $SiMe_3$), 6.62 (pt, $J_{HH} = 2.2$ Hz, 4H, C_5H_4Ti), 6.66 (pt, $J_{HH} = 2.2$ Hz, 4H, C_5H_4Ti) — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$) – 0.5 ($SiMe_3$), 117.3 (C_5H_4Ti), 128.5 (C_5H_4Ti), 133.0 (C_5H_4Ti , C_{ipso}), 159.5 (NCS) — FDMS [m/e (rel. Int.)] [M^+] 438 (100%) — Analyse für $C_{18}H_{26}N_2S_2Si_2Ti$ (438.60): ber. C, 49.29; H, 5.97; N, 6.39. gef. C, 49.15; H, 5.68; N, 6.76%.

3.3. Umsetzung von $[Ti](C\equiv CSiMe_3)_2$ (**1b**) mit $Hg(O_2CCF_3)_2$ (**2e**); Synthese von $[Ti](O_2CCF_3)_2$ (**4b**)

Zu $[Ti](C\equiv CSiMe_3)_2$ (**1b**, 250 mg, 0.484 mmol) in 50 ml Tetrahydrofuran wird $Hg(O_2CCF_3)_2$ (**2e**, 210 mg, 0.484 mmol) in 20 ml Tetrahydrofuran bei 0°C addiert. Innerhalb weniger Minuten erfolgt ein Farbumschlag von gelb–orange nach tiefrot. Man läßt 30 min bei dieser Temperatur rühren. Nach Filtration der Reaktionslösung durch Kieselgur und Entfernung aller flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum wäscht man den tiefroten Rückstand mit kleinen Portionen (2×5 ml) kaltem *n*-Pentan. $[Ti](O_2CCF_3)_2$ (**4b**) fällt als rotes Öl an. Ausbeute: 250 mg (0.46 mmol, 95% bezogen auf eingesetztes **1b**).

IR (NaCl, ν , cm^{-1}) 1713 (CO_{sym}), 1397 (CO_{as}), 1151 (C–F) — 1H -NMR ($CDCl_3$) 0.23 (s, 18H, $SiMe_3$), 6.78 (bs, 4H, C_5H_4Ti), 6.80 (bs, 4H, C_5H_4Ti) — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$) – 1.0 ($SiMe_3$), 114.2 (q, $^1J_{CF} = 275$ Hz, CF_3), 118.2 (C_5H_4Ti), 130.8 (C_5H_4Ti), 136.4 (C_5H_4Ti , C_{ipso}), 161.3 (q, $^2J_{CF} = 41$ Hz, CO_2) — ^{19}F -NMR ($CDCl_3$) – 72.6 ppm (CF_3) — EIMS [m/e (rel. Int.)] [M^+] 548 (1%), [$M^+ - CH_3$] 533 (12%), [$M^+ - O_2CCF_3$] 435 (11%), [$M^+ - O_2CCF_3 - CH_3$] 411 (100%) — Analyse für $C_{20}H_{26}F_6O_4Si_2Ti$ (548.46): ber. C, 43.80; H, 4.78. gef. C, 43.47; H, 4.60%.

3.4. Synthese von $\{[Ti](C\equiv CSiMe_3)_2\}Hg(CF_3)(C_6H_5)$ (**7**)

Zu $[Ti](C\equiv CSiMe_3)_2$ (**1b**, 200 mg, 0.387 mmol) in 40 ml Tetrahydrofuran wird eine Lösung von $Hg(CF_3)(C_6H_5)$ (**2a**, 135 mg, 0.387 mmol) in 30 ml Tetrahydrofuran in einer Portion bei 25°C addiert. Man läßt 2 h bei dieser Temperatur rühren. Nach Filtration der roten Reaktionslösung durch Kieselgur und Entfernung aller flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum erhält man **7** als rotes Öl. Ausbeute: 280 mg (0.325 mmol, 84% bezogen auf eingesetztes **1b**).

IR (NaCl, ν , cm^{-1}) 1994 ($C\equiv C$), 1134 (C–F) — 1H -NMR (d^6 -Benzol) 0.26 (bs, 36H, $SiMe_3$), 6.21 (bs, 4H, C_5H_4Ti), 6.55 (bs, 4H, C_5H_4Ti), 7.1–7.4 (m, 5H, C_6H_5) — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (d^6 -Benzol) – 0.2 ($SiMe_3$), 0.0 ($SiMe_3$), 116.4 (C_5H_4Ti), 121.7 (C_5H_4Ti), 127.3 (q, $^1J_{CF} = 185$ Hz, $HgCF_3$), 127.5 (C_5H_4Ti , C_{ipso}), 127.6 (C_6H_5 , C_{ipso}), 127.7 (C_6H_5), 127.9 (C_6H_5), 137.4 ($Ti\equiv CSiMe_3$), 137.5 (C_6H_5), 172.5 ($Ti\equiv CSiMe_3$) — ^{19}F -NMR (d^6 -Benzol) – 35.7 (CF_3) — EIMS [m/e (rel. Int.)] [M^+] 863 (8%), [$M^+ - CF_3 - C_6H_5$] 717 (14%), [$M^+ - Hg(CF_3)(C_6H_5)$] 418 (82%), [$(C_5H_4SiMe_3)_2Ti^+$] – 322 (76%) — Analyse für $C_{33}H_{49}F_3HgSi_4Ti$ (863.55): ber. C, 45.90; H, 5.72. gef. C, 46.23; H, 5.86%.

3.5. Synthese von $\{(bipy')Pt(C\equiv CC_6H_5)_2\}HgX_2$ (**9a**): $X = Cl$, **9b**: $X = I$)

Zu $(bipy')Pt(C\equiv CC_6H_5)_2$ (**8**, 310 mg, 0.530 mmol) in 20 ml Methylenchlorid und 50 ml Aceton gibt man in einer Portion HgX_2 (0.530 mmol: $X = Cl$, 140 mg; $X = I$, 240 mg). Nach 3.5 h Rühren bei 25°C wird die Reaktionslösung filtriert und der gelbe Niederschlag zweimal mit jeweils 10 ml Methylenchlorid und dann mit 15 ml *n*-Pentan gewaschen. $\{[Pt](C\equiv CPh)_2\}HgX_2$ (**9a**: $X = Cl$, **9b**: $X = I$) fällt als gelber Feststoff an.

9a: Ausbeute: 260 mg, (0.302 mmol, 57% bezogen auf eingesetztes **8**).

Smp. 212°C (Zers.) — IR (KBr, ν , cm^{-1}) 2076, 2066 ($C\equiv C$) — 1H -NMR (d^6 -DMSO) 7.16 (d, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 2H, C_6H_5 , H_{para}), 7.26 (dd, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 4H, C_6H_5 , H_{meta}), 7.33 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 4H, C_6H_5 , H_{ortho}), 7.69 (d, $^3J_H^6 = 6.0$ Hz, 2H, $bipy'$, H^5), 8.52 (s, 2H, $bipy'$, H^3), 9.32 (d, $^3J_H^6 = 6.0$ Hz, 2H, $bipy'$, H^6), das Signal der Methylgruppen fällt mit dem d^6 -DMSO-Signal bei 2.49 ppm zusammen — Analyse für $C_{28}H_{22}Cl_2HgN_2Pt$ (853.10): ber. C, 39.42; H, 2.59; N, 3.28. gef. C, 38.80; H, 2.51; N, 3.24%.

9b: Ausbeute: 170 mg (0.164 mmol, 31% bezogen auf eingesetztes **8**).

Smp. 208°C (Zers.) — IR (KBr, ν , cm^{-1}) 2075 ($C\equiv C$) — 1H -NMR (d^6 -DMSO) 7.17 (d, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 2H, C_6H_5 , H_{para}), 7.26 (dd, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 4H, C_6H_5 , H_{meta}), 7.33 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 4H, C_6H_5 , H_{ortho}), 7.69 (d, $^3J_H^6 = 5.4$ Hz, 2H, $bipy'$, H^5), 8.52 (s, 2H, $bipy'$, H^3), 9.33 (d, $^3J_H^6 = 5.4$ Hz, 2H, $bipy'$, H^6), das Signal der Methylgruppen fällt mit dem d^6 -DMSO-Signal bei 2.49 ppm zusammen — Analyse für $C_{28}H_{22}HgI_2N_2Pt$ (1035.90), ber. C, 32.46; H, 2.14; N, 2.70. gef. C, 32.40; H, 2.21; N, 2.84%.

Anerkennung

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Konrad-Adenauer-Stiftung (W.F.) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau Ute Win-

terhalter und Herrn Th. Jannack sind wir für die Aufnahme der Massenspektren und der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Dr B. Lippert (Universität Dortmund) für die Durchführung der Elementaranalysen der Komplexe **9a** und **9b** dankbar.

Literatur

- [1] (a) A. Hassen, N. Saidi, M. Cherif, A. Boudabous, *Bioresour. Technol.* 64 (1998) 7. (b) G.E. Rayment, A.J. Jeffrey, G.A. Barry, *Proc. Conf. Aust. Soc. Sugar Cane Technol.* 20 (1988) 63. (c) A.G. Davies, J.L. Wardell, in: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol. 3, Pergamon, Oxford, 1995, p. 135, und dort zit. Lit. (d) K. Brodersen, H.-U. Hummel, in: G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry* 56, vol. 2, Pergamon, Oxford, 1987, p. 1062 ff., und dort zit. Lit.
- [2] H. Hock, H. Stuhman, *Chem. Ber.* 61 (1928) 2097.
- [3] (a) H. Lang, G. Rheinwald, *J. Prakt. Chem./Chem. Zeit.* 341 (1999) 1, und dort zit. Lit. (b) H. Lang, M. Weinmann, *Synlett* (1996) 1. (c) H. Lang, D.A.S. George, G. Rheinwald, *Coord. Chem. Rev.* im Druck.
- [4] (a) H. Lang, M. Herres, K. Köhler, S. Blau, S. Weinmann, M. Weinmann, G. Rheinwald, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* 505 (1995) 85. (b) M.D. Janssen, K. Köhler, M. Herres, A. Dedieu, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, D.M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 4817. (c) O.M. Abu-Salah, M.I. Bruce, A.D. Redhouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1974) 855.
- [5] (a) H. Lang, K. Köhler, L. Zsolnai, M. Büchner, A. Driess, G. Huttner, J. Strähle, *Organometallics* 18 (1999) 598, und dort zit. Lit. (b) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, *Organometallics* 12 (1992) 5008.
- [6] K. Köhler, S.J. Silverio, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, L. Zsolnai, A. Driess, G. Huttner, *H. Lang Organometallics* 16 (1997) 4970, und dort zit. Lit.
- [7] (a) H. Lang, S. Blau, B. Nuber, L. Zsolnai, *Organometallics* 14 (1995) 3216. (b) H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 406 (1991) C5. (c) H. Lang, K. Köhler, S. Blau, *Coord. Chem. Rev.* 143 (1995) 113.
- [8] K. Yasafuku, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 2664.
- [9] (a) A. Ohff, S. Pulst, C. Lefeber, N. Peulecke, P. Arndt, V.V. Burlakov, U. Rosenthal, *Synlett* (1996) 111. (b) U. Rosenthal, S. Pulst, P. Arndt, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, K. Kempe, V.V. Burlakov, *Organometallics* 14 (1995) 2961.
- [10] M. Ciriano, J.A.K. Howard, J.L. Spencer, F.G.A. Stone, H. Wadepohl, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1979) 1749.
- [11] M. Herres, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 480 (1994) 235.
- [12] (a) H. Lang, I.Y. Wu, S. Weinmann, Chr. Weber, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* 541 (1997) 157. (b) S. Back, G. Rheinwald, H. Lang, *Organometallics* im Druck.
- [13] (a) V. Varga, J. Müller, M. Polásek, U. Thewalt, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* 515 (1996) 57. (b) S.I. Troyanov, V. Varga, K. Mach, *Organometallics* 12 (1993) 2820.
- [14] C. Danjoy, J. Zhav, B. Donnadieu, J.P. Legros, L. Valade, R. Choukron, A. Zick, P. Lassoux, *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 1100.
- [15] Weitere metallorganische π -Pinzetten-Moleküle: (a) Y. Hayashi, M. Osawa, J. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.* 542 (1997) 241. (b) S. Back, H. Pritzkow, H. Lang, *Organometallics* 17 (1998) 41.
- [16] Ch. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* 17 (1998) 5801.
- [17] (a) H. Lang, D. Seyferth, *Z. Naturforsch. Teil B*, 45 (1990) 212, und dort zit. Lit. Weitere Bis(alkinyl)-Titanocene: (b) G.L. Wood, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 382. (c) A. Sebald, B. Wrackmeyer, *Spectrochim. Acta A* 41 (1985) 1405. (d) R. Jimenez, M.C. Barral, V. Moreno, A. Santos, *J. Organomet. Chem.* 174 (1979) 281. (e) A.D. Jenkins, M.F. Lappert, R.C. Srivastava, *J. Organomet. Chem.* 23 (1970) 165. (f) J.H. Teuben, H.J. Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* 17 (1969) 87. (g) M. Köpf, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* 10 (1967) 383.
- [18] (a) A.C. Villa, A.G. Manfredotti, C. Guastini, *Acta Crystallogr. Teil B* 33 (1977) 578. (b) A. Antiñolo, M.F. Lappert, A. Singh, D.J.W. Winterborn, L.M. Engelhardt, C.L. Raston, A.H. White, A.J. Carty, N.J. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1987) 1463. (c) M.F. Lappert, Ch.J. Pickett, P.I. Riley, P.I.W. Yarrow, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1980) 805. (d) A.M. Cardoso, R.J.H. Clark, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1980) 1156. (e) D. Nath, R.K. Sharma, A.N. Bhat, *Inorg. Chim. Acta* 20 (1976) 109.
- [19] (a) E.J. Corey, J.O. Albright, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 2114. (b) G. Zweifel, S. Rajagopalan, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 700. (c) L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [20] (a) G.A. Tolstikov, M.S. Miftakhov, Yu.B. Monakov, *Zh. Obshch. Khim.* 46 (1976) 1778. (b) G.A. Tolstikov, M.S. Miftakhov, Yu.B. Monakov, *J. Gen. Chem. (USSR)* 46 (1976) 1727. (c) K. Clauss, H. Bestian, *Farbwerke Hoechst AG, D.P.* 1037446, 1956/58. (d) I. Jibril, S. Abu-Orabi, S. Klaib, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 467 (1994) 189.
- [21] (a) G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Wiley-Interscience, New York, 1980, p. 43. (b) H.P. Fritz, *Adv. Organomet. Chem.* 1 (1964) 239.
- [22] W. Frosch, S. Back, K. Köhler, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* eingereicht.
- [23] (a) H.E. Bryndza, L.K. Fong, R.A. Paciello, W. Tam, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1444. (b) J.A. Martinho Simões, J.L. Beauchamp, *Chem. Rev.* 90 (1990) 629.
- [24] R.J. Cross, M.F. Davidson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 411.
- [25] (a) R.J. Cross, J. Gemmill, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1984) 199. (b) R.J. Cross, M.F. Davidson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 1987.
- [26] (a) X.L.R. Fontaine, S.J. Higgins, C.R. Langrick, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1987) 777. (b) C.R. Langrick, P.G. Pringle, B.L. Shaw, *Inorg. Chim. Acta* 76 (1983) L263. (c) C.R. Langrick, D.M. McEwan, P.G. Pringle, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1983) 2487. (d) D.M. McEwan, P.G. Pringle, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1982) 859.
- [27] z.B. J. Manna, K.D. John, M.D. Hopkins, *Adv. Organomet. Chem.* 38 (1995) 79, und dort zit. Lit.
- [28] (a) J.R. Berenguer, J. Forniés, E. Lalinde, A. Martín, M.T. Moreno, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1994) 3343. (b) C.J. Adams, P.R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* 578 (1999) 178.
- [29] S.L. James, M. Younus, P.R. Raithby, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* 543 (1997) 233.