Journal of Organometallic Chemistry, 210 (1981) 139—148
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ÜBER EINE *trans*-EINFLUSS-REIHE DER ORGANYLANIONEN AUS ^{13}C-NMR-SPEKTROSKOPISCHEN UNTERSUCHUNGEN VON ORGANYLQUECKSILBERISOBUTYLVERBINDUNGEN

DIRK STEINBORN *, RUDOLF TAUBE, REINER RADEGLIA und WOLFRAM HÖBOLD

Technische Hochschule "Carl Schorlemmer", Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, 4200 Merseberg (D.D.R.)

(Eingegangen den 21. Oktober 1980)

Summary

The $^1J(^{199}Hg—^{13}C)$ coupling constants of isobutylmercury compounds $RHgCH_2CHMe_2$ (R = organo group) have been measured and compared to the coupling constants of diisobutylmercury and diorganomercury compounds HgR_2. Between the coupling constants $^1J(Hg—C_{i\text{-}Bu})$ and $^1J(Hg—C_R)$, which have been normalized to the coupling constants of the symmetric compounds concerned, a linear relation has been found. This relation, which can be deduced from the Fermi contact term on the basis of the simple hybrid orbital model, shows that the coupling constant $^1J(Hg—C_{i\text{-}Bu})$ reflects the *s*-character of the mercury hybrid orbital concerned and accordingly the NMR *trans*-influence of the organo group R. The NMR *trans*-influence decreases in the sequence t-Bu > i-Pr ~ cyclo-C_6H_{11} > Et ~ n-Pr ~ n-Bu ~ i-Bu > CH_2Ph ~ $CH_2CH=CH_2$ ~ Me > CH_2SiMe_3 > Ph ~ $CH=CH_2$ > CH_2SPh > CCl_3 > C_6Cl_5 > C≡CPh ~ C≡CH.

Zusammenfassung

Die $^1J(^{199}Hg—^{13}C)$ Kopplungskonstanten von Organylquecksilberisobutylverbindungen $RHgCH_2CHMe_2$ (R = Organylgruppe) wurden gemessen und mit den Kopplungskonstanten des Quecksilberdiisobutyls und der Quecksilberdiorganoverbindungen HgR_2 verglichen. Zwischen den auf die Kopplungskonstanten der entsprechenden symmetrischen Verbindung normierten Kopplungskonstanten $^1J(Hg—C_{i\text{-}Bu})$ und $^1J(Hg—C_R)$ ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Diese Beziehung, die aus der Fermi-Kontaktwechselwirkung auf der Basis des einfachen Hybridorbitalmodells abgeleitet werden kann, zeigt, dass die Kopplungskonstante $^1J(Hg—C_{i\text{-}Bu})$ den *s*-Charakter des entsprechenden Quecksilberhybridorbitals und somit den NMR *trans*-Einfluss der Organogruppe R widerspiegelt. Dieser sinkt in der Reihe t-Bu > i-Pr ~ cyclo-C_6H_{11} > Et ~ n-Pr ~ n-Bu ~ i-Bu > CH_2Ph ~ $CH_2CH=CH_2$ ~ Me > CH_2SiMe_3 > Ph ~ $CH=CH_2$ > CH_2SPh > CCl_3 > C_6Cl_5 > C≡CPh ~ C≡CH.

0022—328X/0000—0000/$02.50, © 1981, Elsevier Sequoia S.A.

Einleitung

Die Eigenschaften metallorganischer Verbindungen hängen massgeblich von der elektronischen Struktur der Carbanionen ab, deren Donorwirkung oder *trans*-Einfluss einen wesentlichen Einfluss auf die Stabilität der Metall—Kohlenstoff-Bindung ausübt [1]. In zahlreichen Untersuchungen über den *trans*-Einfluss [2—5] sind zwar Organylanionen einbezogen, es ist aber bisher keine umfassende *trans*-Einfluss-Reihe der Carbanionen beschrieben worden.

Zur Untersuchung des *trans*-Einflusses des Organoliganden R sollten sich unsymmetrisch substituierte Quecksilberdiorganoverbindungen des Typs RHgR′ besonders gut eignen, wobei R′ einen für alle Verbindungen gleichen Organorest als "Indikatorliganden" darstellt. Mit der im ^{13}C-NMR-Spektrum gut zu beobachtenden Kopplungskonstanten $^1J(^{199}Hg—^{13}C_{R'})$ steht eine geeignete Messgrösse zur Verfügung. Sie wird wegen der linearen Geometrie der Quecksilberdiorganoverbindungen nicht durch Symmetrieänderungen beeinflusst und sollte infolge des Fehlens anderer Liganden nur die Wirkung des *trans*-ständigen Organorestes R widerspiegeln.

Quecksilberorganische Verbindungen sind NMR-spektroskopisch bereits ausführlich untersucht worden [6]. Für Quecksilberdiorganyle HgR_2 [7,8] und RHgR′ [9—13] wurden lineare Korrelationen der $^2J(^{199}Hg—C—^1H)$ Kopplungskonstanten mit Ligandeneigenschaften wie z.B. der Taft'schen Induktionskonstanten von R, dem pK_A-Wert von RH und Stabilitätskonstanten beschrieben. Analoge Korrelation mit der $^1J(^{199}Hg—^{13}C)$ Kopplungskonstanten sind bisher nur an symmetrischen Derivaten nachgewiesen worden [14]. Ausserdem wurde bei den Verbindungen $RHgSiMe_3$ (R = Alkyl) ein linearer Zusammenhang zwischen der $^1J(^{199}Hg—^{13}C)$ und der $^1J(^{199}Hg—^{29}Si)$ Kopplungskonstanten sowie der Taftkonstante von R gefunden [15].

Ergebnisse und Diskussion

Für unsere Untersuchungen haben wir den Isobutylrest als Indikatorliganden ausgewählt. Die dem ^{13}C-NMR-Spektrum entnommenen chemischen Verschiebungen der C-Atome und die Hg—C-Kopplungskonstanten der Organylquecksilberisobutylverbindungen sind in Tab. 1 wiedergegeben; ein typisches Spektrum ist in Fig. 1 gezeigt. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Spektrenvergleich mit den in der Literatur beschriebenen symmetrischen Quecksilberdiorganylen. Auf die Angabe der in der Grössenordnung von ca. 40 Hz liegenden ^2J(Hg—C) Kopplungskonstanten des Isobutylrestes wurde verzichtet, da diese in den meisten Spektren infolge der Überlagerung einerseits mit dem Satelliten und andererseits mit dem Signal der Methylgruppe des Isobutylrestes nur ungenau zu ermitteln ist. Wegen der starken Lösungsmittelabhängigkeit der Hg—C-Kopplungskonstanten [6] wurden alle Verbindungen in $CDCl_3$ als Lösungsmittel und zwar in einer Konzentration von 2 mol/l bzw. 3.5 mol/l vermessen. Die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung und von ^1J(Hg—C) ist gering, wie am Beispiel des $Hg(CH_2CHMe_2)_2$ gezeigt wurde:

1 *M*: $\delta(CH_2)$ 56.5 ppm; ^1J(Hg—C) 675 Hz
2 *M*: $\delta(CH_2)$ 56.6 ppm; ^1J(Hg—C) 675 Hz
3.5 *M*: $\delta(CH_2)$ 56.8 ppm; ^1J(Hg—C) 674 Hz

(Fortsetzung s. S. 143)

TABELLE 1

ÜBERSICHT ÜBER DIE ^{13}C-NMR-SPEKTREN VON ORGANYLQUECKSILBERISOBUTYLVERBINDUNGEN RHgCH$_2$CHMe$_2$ (chem. Verschiebungen in ppm bezogen auf TMS; J(Hg—C) in Hz, Genauigkeit der Kopplungskonstanten ±1 Hz); Lösungsmittel: $CDCl_3$; Konzentration: 2 mol/l) zum Vergleich sind die δ(C(1))-Werte und die ^1J(Hg—C$_R$) Kopplungskonstanten der Quecksilberdiorganyle HgR$_2$ angeführt (Lösungsmittel: Chloroform)

Verbindung	R	i—BuHgR		HgR$_2$	$(\overset{3}{C}H_3)_2\overset{2}{C}H\overset{1}{C}H_2HgR$										HgR$_2$
					Isobutyl				R						
		^1J(Hg—C$_{i\text{-Bu}}$) (= J^I)	^1J(Hg—C$_R$) (= J^{II})	^1J(Hg—C$_R$)[c] (= J^{III})	δ(C(1))	δ(C(2))	δ(C(3))	(^3J(Hg—C))	δ(C(1)) (= δ^{II})	δ(C(2))	δ(C(3))	δ(C(4))	δ(C(5))	δ(C(6))	δ(C(1)) (= δ^{III})
1	Me	760	597[d]	688	54.5	29.2	28.3	(84)	24.4						23.4 [16]
2	Et	660	664	647	54.8	29.3	28.4	(81)	38.0	13.0					36.1 [17]
3	n-Pr	666	670	660	55.8	29.3	28.3	(80)	48.3	22.3	19.9				47.2 [17]
4	i-Pr	582	731	636	54.6	29.3	28.4	(78)	51.0	23.1					49.2 [17]
5	n-Bu	668	665	659	55.7	29.3	28.4	(81)	45.3	31.1	28.4	14.2			44.2 [17]
6	i-Bu	675[f]		671	56.6[g]	29.4	28.3	(81)							56.4 [18]
7	t-Bu	533	782[a]	637	54.2	29.2	28.5	(78)	61.2	31.0					59.4 [17]
8	Cyclo-C_6H_{11}	591	739		55.9	29.3	28.3	(78)	62.7	33.4	30.0	27.7			[i]
9	CH_2Ph	754	549	632	52.0	29.0	28.2	(87)	51.6	144.9	127.6[e]	128.2[e]	123.1		46.6 [18]
10	$CH_2CH{=}CH_2$	743	549	626	52.5	29.0	28.2	(88)	49.7	139.5	108.9				45.5 [19]
11	CH_2SiMe_3	784	445		55.1	29.1	28.2	(87)	29.8	(Si)	2.9				
12	CH_2SPh	893	577	838	49.8	28.7	27.9	(96)	45.1	(S)	142.9	125.5	128.2	123.1	39.6[j]
13	CCl_3	1003	[h]		40.6	28.3	27.9	(112)	151.4						
14	Ph	817	970	1176	58.0	29.0	28.3	(89)	181.9	136.6	128.6	127.7			170.4 [17]
15	$CH{=}CH_2$	819[d]	926	1133	48.0	29.1	28.3	(87)	179.2	132.6					168.2 [20]
16	C_6Cl_5[b]	1052	[h]		44.3	29.1	27.9	(105)	179.6	136.8	132.6	132.9			
17	C≡CH	1211	1164		41.5	28.5	27.9	(109)	140.6	93.6					
18	C≡CPh	1209	[h]	2584	42.1	28.4	27.7	(111)	146[e, k]	106	123.3	131.8	127.9	127.6	121.5 [20]

[a] 3.5 mol/l. [b] 0.5 mol/l bei 50°C. [c] Literatur vgl. letzte Spalte. [d] Ein Satellit wird von einem anderen Signal überlagert, deshalb nach $J = |\delta(C) - \delta(Satellit)| \cdot 2$ berechnet. [e] Zuordnung unsicher. [f] J^{IV}. [g] δ^{IV}. [h] Kopplung aus Intensitätsgründen nicht gemessen. [i] Spektrum in CD_2Cl_2/Pyridin vgl. [21]. [j] Diese Arbeit (0.15 mol/l bei 45°C). [k] Die Signale der beiden Acetylid-C-Atome sind stark verbreitert.

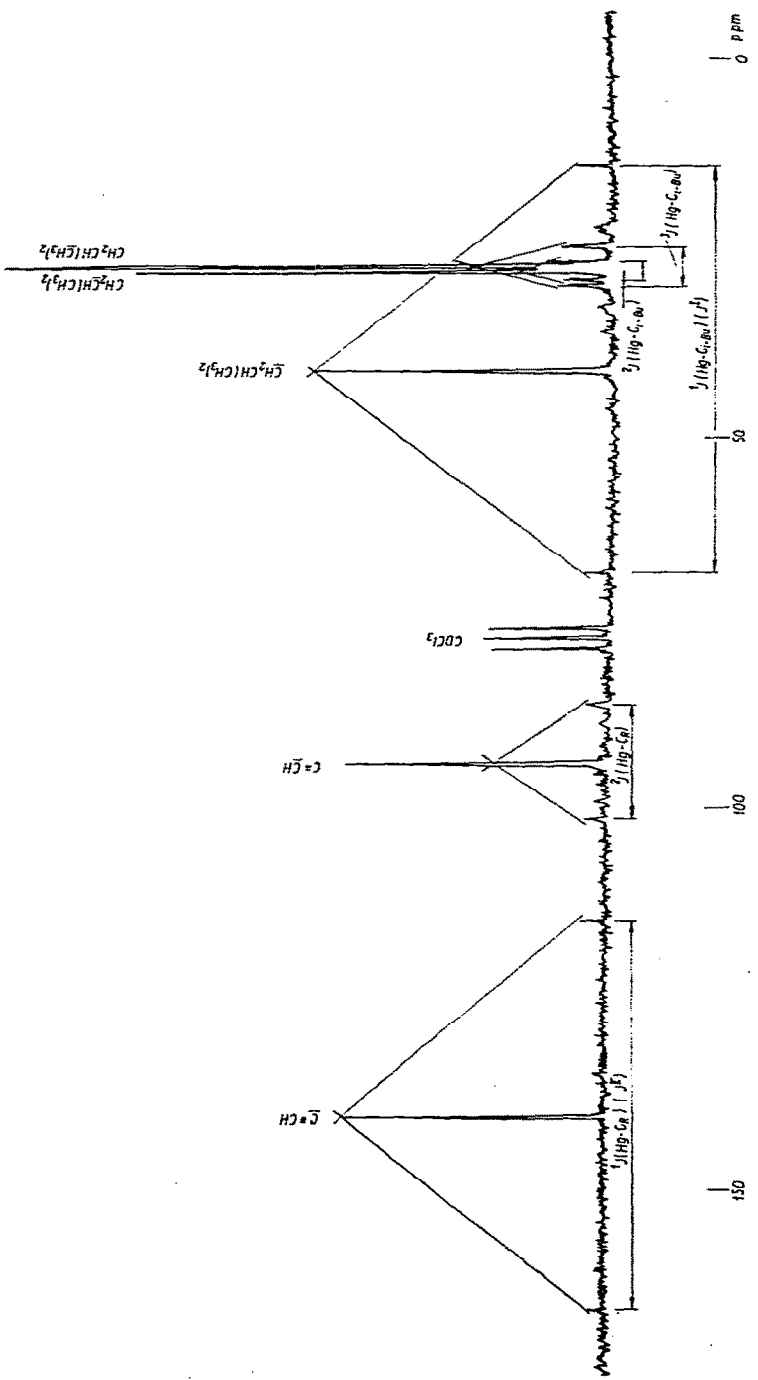

Fig. 1. ^{13}C-NMR-Spektrum von $HC{\equiv}CHgCH_2CHMe_2$ in $CDCl_3$ (Konzentration: 2 mol/l).

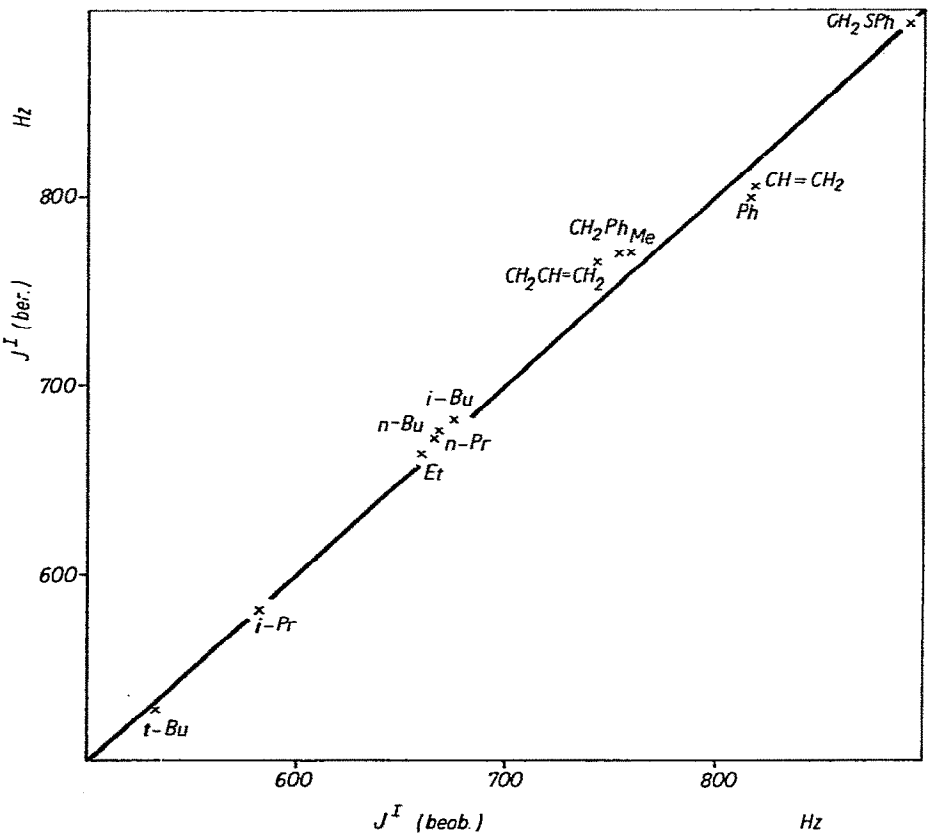

Fig. 2. Vergleich der nach Gl. 1 berechneten Kopplungskonstanten $^1J(Hg—C_{i\text{-}Bu})$ (J^I) mit den beobachteten.

Der Vergleich der $^1J(Hg—C)$ Kopplungskonstanten
$^1J(Hg—C_{i\text{-}Bu})$ (J^I) in $RHgCH_2CHMe_2$
$^1J(Hg—C_R)$ (J^{II}) in $RHgCH_2CHMe_2$
$^1J(Hg—C_R)$ (J^{III}) in HgR_2
$^1J(Hg—C_{i\text{-}Bu})$ (J^{IV}) in $Hg(CH_2CHMe_2)_2$
zeigt, dass J^I/J^{IV} mit J^{II}/J^{III} linear korreliert ($r = 0.994$, $n = 12$ Verbindungen) und durch Gl. 1 miteinander verbunden ist.

$$J^I/J^{IV} = -(1.00 \pm 0.08)\, J^{II}/J^{III} + (2.01 \pm 0.08)\ * \qquad (1)$$

In Fig. 2 sind die nach Gl. 1 berechneten Werte den gemessenen gegenübergestellt.

Beschränkt man die Auswertung auf die Alkylverbindungen gilt Gl. 2, wobei sich ein Korrelationskoeffizient von $r = 1.000$ ($n = 7$) berechnet.

$$J^I/J^{IV} = -(0.93 \pm 0.02)\, J^{II}/J^{III} + (1.93 \pm 0.02) \qquad (2)$$

Ferner gilt bei den Alkylverbindungen, dass die Summe der $^1J(Hg—C)$ Kopplungskonstanten in den Verbindungen $RHgCH_2CHMe_2$ gleich der Summe der entsprechenden Kopplungskonstanten in den symmetrisch substituierten Ver-

* Die jeweils angegebenen Vertrauungsintervalle gelten für 95% Wahrscheinlichkeit.

bindungen HgR_2 und $Hg(CH_2CHMe_2)_2$ ist, vgl. Gl. 3 (Standardabweichung s 3 Hz für $n = 7$ Verbindungen).

$$J^{I} + J^{II} = J^{III} + J^{IV} \tag{3}$$

Eine analoge Beziehung kann bei den Alkylverbindungen für die chemischen Verschiebungen der direkt am Quecksilber gebundenen Kohlenstoffatome aufgestellt werden (Standardabweichung $s = 0{,}5$ ppm für $n = 7$ Verbindungen):

$$\delta^{I} + \delta^{II} = \delta^{III} + \delta^{IV} \tag{4}$$

Gl. 1 bzw. 2 lässt sich verstehen, wenn man von der zulässigen Annahme ausgeht, dass in den ^1J(Hg—C) Kopplungskonstanten der Fermi-Kontakt-Term dominiert [22,23], der vereinfacht durch Gl. 5 beschrieben werden kann (vgl. z.B. [22]):

$$^1J(\mathrm{Hg—C}) \sim \gamma_{Hg} \cdot \gamma_C \cdot (\alpha_{Hg})^2 \cdot (\alpha_C)^2 \cdot (Z^*/n^*)^3_{Hg} \cdot (Z^*/n^*)^3_C \cdot \Delta E^{-1} \tag{5}$$

Dabei bedeuten γ_{Hg} und γ_C das gyromagnetische Verhältnis des entsprechenden Kerns, $(\alpha_{Hg})^2$ und $(\alpha_C)^2$ den s-Charakter des an der Hg—C-Bindung beteiligten Hg- bzw. C-Hybridorbitals, Z^* und n^* die effektive Kernladung bzw. Hauptquantenzahl des entsprechenden s-Orbitals und ΔE die gemittelte Triplettanregunsenergie. Setzt man voraus, dass sich beim Übergang von HgR_2 und $Hg(CH_2CHMe_2)_2$ zu $RHgCH_2CHMe_2$ die effektiven Kernladungen und ΔE sowie die Hybridisierung der C-Atome im jeweiligen Rest nicht ändern, so dass $(\alpha^{I}_C)^2 = (\alpha^{IV}_C)^2$ und $(\alpha^{II}_C)^2 = (\alpha^{III}_C)^2$ gilt, dann hängen die Quotienten J^{I}/J^{IV} und J^{II}/J^{III} gemäss Gl. 6 nur vom s-Charakter der entsprechenden Quecksilberhybridorbitale ab.

$$J^{I}/J^{IV} = (\alpha^{I}_{Hg})^2/(\alpha^{IV}_{Hg})^2; J^{II}/J^{III} = (\alpha^{II}_{Hg})^2/(\alpha^{III}_{Hg})^2 \tag{6}$$

Im Rahmen des Modells der lokalisierten Molekülorbitale [24] gelten für den s-Charakter in den sp-Hybridorbitalen des Quecksilbers die Normierungsbedingung 7 und wegen der Symmetrie Gl. 8, woraus sich unter Berücksichtigung von Gl. 6 Gl. 9 ergibt. Durch einfache Umformung folgt daraus Gl. 10.

$$(\alpha^{I}_{Hg})^2 + (\alpha^{II}_{Hg})^2 = 1 \tag{7}$$

$$(\alpha^{III}_{Hg})^2 = (\alpha^{IV}_{Hg})^2 = 1/2 \tag{8}$$

$$J^{I}/J^{IV} = -J^{II}/J^{III} + 2 \tag{9}$$

$$J^{I} - J^{IV} = (J^{III} - J^{II}) \cdot J^{IV}/J^{III} \tag{10}$$

Das Verhältnis der Kopplungskonstanten J^{IV}/J^{III} ist, wie oben ausgeführt, dem entsprechenden Verhältnis des s-Charakters am Kohlenstoff $(\alpha^{IV}_C)^2/(\alpha^{III}_C)^2$ proportional. Bei den Alkylverbindungen kann näherungsweise angenommen werden, dass $(\alpha^{III}_C)^2$ sich nicht sehr stark für die verschiedenen Reste R von $(\alpha^{IV}_C)^2$ unterscheidet. Somit ist J^{IV}/J^{III} im Vergleich zur Differenz $J^{III} - J^{II}$ als konstant anzusehen und kann näherungsweise gleich Eins gesetzt werden, womit die Näherungsbeziehung 3 folgt.

Die in Gl. 9 abgeleitete Beziehung gilt auch für andere Systeme und ist nicht notwendigerweise auf Liganden mit Kohlenstoff als Haftatom beschränkt. So

errechnet sich aus den von Mitchell und Marsmann [15] für Verbindungen des Typs $RHgSiMe_3$ (R = Alkylgruppe) angegebenen ^1J(Hg—Si) (J^I) und ^1J(Hg—C) (J^{II}) Kopplungskonstanten Gl. 11, die gut mit Gl. 9 übereinstimmt (J^{III} = ^1J(Hg—C) in HgR_2; J^{IV} = ^1J(Hg—Si) in $Hg(SiMe_3)_2$).

$$J^I/J^{IV} = -(1.03 \pm 0.07)\, J^{II}/J^{III} + (2.01 \pm 0.06) \qquad (11)$$

($r = 0.998, n = 7$)

Gl. 9 ist, wie Fig. 2 ausweist, bei allen bisher untersuchten Verbindungen gut erfüllt. Das zeigt, dass die Grösse von J^I durch die *s*-Elektronendichte des an der Hg—C-Bindung beteiligten Quecksilberhybridorbitals bestimmt wird und keinen störenden "through-space" Wechselwirkungen unterliegt. Letzteres erfährt bei den Alkylverbindungen eine zusätzliche Stütze durch die lineare Korrelation ($r = 0.998$, $n = 6$) von J^I mit den ^1J(Hg—Si) Kopplungskonstanten der bereits oben erwähnten Verbindungen $RHgSiMe_3$ [15], vgl. Fig. 3.

Somit spiegelt J^I den NMR *trans*-Einfluss [2] des Organorestes R wider, der als Abnahme des *s*-Charakters im *trans* gerichteten *sp*-Hybridorbital des Quecksilbers interpretiert werden kann.

In Fig. 4 sind die Organylanionen nach steigendem J^I, d.h. sinkendem NMR *trans*-Einfluss, geordnet. Erwartungsgemäss (vgl. z.B. [1,2,12]) sinkt der *trans*-Einfluss entsprechend dem Hybrid-Zustand des Kohlenstoffatoms in der Reihe R = Alkyl > Phenyl ~ Vinyl > Alkinyl. Innerhalb der Alkyle ergibt sich eine befriedigende lineare Korrelation ($r = 0.947$, $n = 8$) von J^I mit der Taft'schen Induktionskonstante von R [25].

Bemerkenswerterweise ist der *trans*-Einfluss der Allyl- und Benzylgruppe geringfügig höher als der des Methylrestes. Das könnte eine Folge einer Wechselwirkung der aromatischen bzw. olefinischen π-Elektronen mit dem Quecksilber sein, die neben einer σ—π-Konjugation [26,27] bei Allylderivaten diskutiert wurde [26,28].

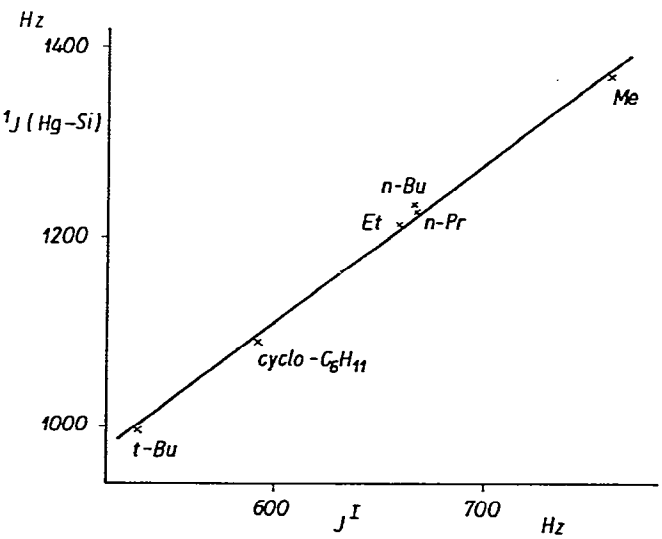

Fig. 3. Korrelation von ^1J(Hg—$C_{i\text{-}Bu}$) (J^I) in $RHgCH_2CHMe_2$ mit ^1J(Hg—Si) in $RHgSiMe_3$ [15].

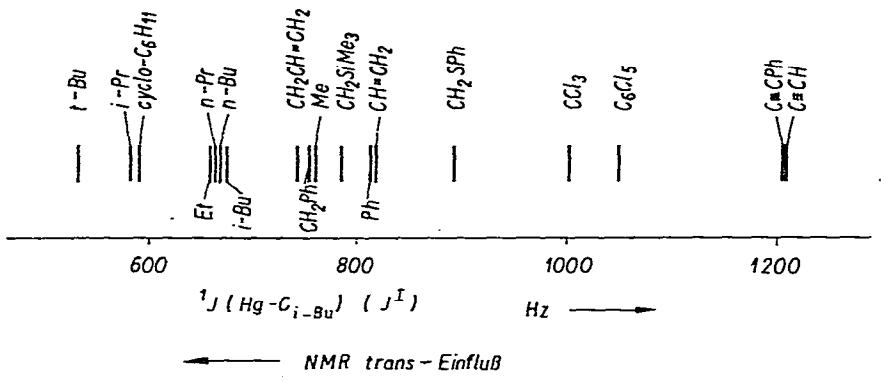

Fig. 4. *trans*-Einfluss-Reihe der Organoanionen.

Verglichen mit den unsubstituierten Organoanionen wird für den CCl_3- und C_6Cl_5-Liganden in Übereinstimmung mit deren hohen Gruppenelektronegativitäten ein wesentlich geringerer *trans*-Einfluss gefunden. Auffallend ist ferner die Stellung der Thioanisolylgruppe in der Reihe der Carbanionen mit einem deutlich kleineren *trans*-Einfluss als der Phenylrest. Für den im Vergleich zum Methylrest geringen *trans*-Einfluss der Trimethylsilylmethylgruppe kann noch keine plausible Erklärung gegeben werden.

Mit der Ermittlung der Hg—C-Kopplungskonstanten als Masszahl für den *trans*-Einfluss wurde eine nützliche Grundlage zur quantitativen Charakterisierung und Beurteilung eines wichtigen Struktureinflusses der Carbanionen erschlossen. Die Untersuchungen werden vor allem unter Einbeziehung weiterer heteroatomsubstituierter Organylanionen fortgesetzt.

Experimentelles

Quecksilberdiisobutyl (Kp.: 50°C bei 2 Torr; Lit. Kp.: 82°C bei 10 Torr [29]) und Isobutylquecksilberchlorid (Fp.: 47°C; Lit. Fp.: 49°C [29]) wurden durch Reaktion von $HgCl_2$ mit Isobutylmagnesiumchlorid im Molverhältnis 1/2,2 bzw. 1/0.9 in THF als Lösungsmittel hergestellt. Das aus Ethanol umkristallisierte $Hg(CH_2CHMe_2)Cl$ war NMR-spektroskopisch rein (^{13}C-NMR in $CDCl_3$: $\delta(CH_2)$ 45.3; $\delta(CH)$ 28.6; $\delta(CH_3)$ 27.2 ppm; ^1J(Hg—C) 1483 Hz; ^3J(Hg—C) 154 Hz).

Die Darstellung der Verbindungen **1—5, 7—11** sowie **15—18** erfolgte ähnlich den von Singh und Reddy [30] beschriebenen Neopentylquecksilberorganylverbindungen aus $Hg(CH_2CHMe_2)Cl$ und den entsprechenden Grignardverbindungen (Molverhältnis 1/1 bzw. 1/1.1; Lösungsmittel: THF oder Ether; Reaktionstemperatur: —10 bis —20°C; Ausbeute: 50—80%). **12** und **14** wurden in gleicher Weise durch Umsetzung von $Hg(CH_2SPh)Cl$ (hergestellt aus Bu_3SnCH_2SPh und $HgCl_2$ [31]) bzw. Hg(Ph)Cl [32] mit Isobutylmagnesiumchlorid erhalten. **13** wurde nach Ref. 33 durch Reaktion von $Hg(CH_2CHMe_2)OCMe_3$ (Fp.: 34°C; Kp.: 100°C bei 0.35 Torr) mit $CHCl_3$ und das zu Vergleichszwecken benötigte $Hg(CH_2SPh)_2$ nach Ref. 34 dargestellt.

TABELLE 2

SIEDEPUNKTE, BRECHUNGSINDIZES UND C,H-ANALYSEN DER ORGANYLQUECKSILBERISOBUTYLVERBINDUNGEN

Verbindung	R	Kp. (°C) (*p* (Torr)) bzw. Fp. (°C)	n_D^{20}	Analyse (gef. (ber.) (%))	
				C	H
1	Me	46 (12)	1.5102	21.56 (22.02)	4.40 (4.43)
2	Et	34.5 (1)	1.5144	24.77 (25.13)	4.96 (4.92)
3	n-Pr	48 (2)	1.5051	27.24 (27.95)	5.33 (5.36)
4	i-Pr	48 (3)	1.5103	27.53 (27.95)	5.39 (5.36)
5	n-Bu	65(2)	1.5018	30.18 (30.52)	5.74 (5.76)
6	i-Bu	50 (2)	1.4956 [a]	30.00 (30.52)	5.79 (5.76)
7	t-Bu	31 (0.1)	1.5034	30.18 (30.52)	5.76 (5.76)
8	cyclo-C_6H_{11}	67.5 (0.03)	1.5368	35.04 (35.24)	5.99 (5.91)
9	CH_2Ph		1.5925	38.32 (37.87)	4.68 (4.62)
10	$CH_2CH{=}CH_2$	53 (1)	1.5446	28.08 (28.14)	4.74 (4.72)
11	CH_2SiMe_3	67.5 (3.5)	1.4919	26.62 (27.86)	5.98 (5.84)
12	CH_2SPh		1.6152	33.17 (34.69)	4.21 (4.23)
13	CCl_3		1.5607	16.00 (15.97)	2.76 (2.41)
14	Ph	133—135 (0.7)	1.5841	35.54 (35.87)	4.28 (4.21)
15	$CH{=}CH_2$	41 (2)	1.5308	24.44 (25.31)	4.09 (4.25)
16	C_6Cl_5	115		22.89 (23.69)	2.07 (1.79)
17	C≡CH	44 (0.3)	1.5352	25.38 (25.49)	3.74 (3.57)
18	C≡CPh		1.6085	39.15 (40.17)	4.36 (3.93)

[a] Lit. n_D^{20} 1.4966 [29].

Die Reinigung der Verbindungen **1**—**8**, **10**, **11** sowie **14**, **15** und **17** erfolgte durch Vakuumdestillation. Im Gegensatz zu den Angaben in Ref. 35 konnte auch die Acetylidverbindung **17** ohne Zersetzung im Vakuum destilliert werden. **15** wurde aus Chloroform umkristallisiert. **9**, **12**, **13** und **18** sind nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 1 Stunde bei 40°C in Vakuum von 10^{-2} bis 10^{-3} Torr behandelt worden und enthielten danach, wie aus dem NMR-Spektrum ersichtlich ist, nur noch geringfügige Verunreinigungen. In **10** und **12** waren in geringer Menge $Hg(CH_2CHMe_2)_2$ und in **14** $Hg(CH{=}CH_2)_2$ zu finden, wodurch die NMR-spektroskopische Untersuchung jedoch nicht gestört wurde.

Alle Verbindungen wurden unter Argon bei −20°C aufbewahrt. Bei Raum-

temperatur und Luftzutritt erfolgt allmählich Zersetzung unter Quecksilberabscheidung. Die Siedepunkte und Brechungsindizes der Verbindungen sowie die Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Die Aufnahme der ^{13}C-NMR-Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an einem HX 90 R der Firma "Bruker" im FT-Betrieb bei 22.635 MHz unter ^{13}C-$\{^1H\}$-Breitbandentkopplung. Das als Lösungsmittel verwendete $CDCl_3$ diente als interner Lock und dessen mittleres Signal als innerer Standard. Die erhaltenen chemischen Verschiebungen wurden auf TMS bezogen ($\delta(CDCl_3)$ 1743.50 Hz ≙ 77.03 ppm). Die Kopplungskonstanten sind genauer als ±1 Hz.

Dank

Frau Chem.-Ing. K. Schmitz danken wir recht herzlich für die Aufnahme der Spektren und Frau G. Born für die Ausführung der Elementaranalysen.

Literatur

1 R. Taube, H. Drevs und D. Steinborn, Z. Chem., 18 (1978) 425.
2 T.G. Appleton, H.C. Clark und L.E. Manzer, Coord. Chem. Rev., 10 (1973) 335.
3 K.B. Yatsimirskii, Pure Appl. Chem., 38 (1974) 341.
4 F.R. Hartley, Chem. Soc. Rev., 2 (1973) 163.
5 M.M. Gofman und V.I. Nefedov, Inorg. Chim. Acta, 28 (1978) 1.
6 V.S. Petrosyan und O.A. Reutov, J. Organometal. Chem., 76 (1974) 123.
7 L.A. Fedorov, E.I. Fedin, B.A. Kvasov und I.P. Beletskaya, Zh. Strukt. Khim., 10 (1969) 247.
8 L.A. Fedorov, Zh. Strukt. Khim., 17 (1976) 236.
9 J.V. Hatton, W.G. Schneider und W. Siebrand, J. Chem. Phys., 39 (1963) 1330.
10 L.A. Fedorov, V.N. Kalinin, E.I. Fedin und L.I. Zakharkin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1970) 849.
11 L.A. Fedorov, V.N. Kalinin, K.G. Gasanov und L.I. Zakharkin, Zh. Org. Khim., 7 (1971) 432.
12 K.P. Butin, I.P. Beletskaya und O.A. Reutov, J. Organometal. Chem., 64 (1974) 323.
13 L.A. Fedorov, Zh. Strukt. Khim., 17 (1976) 247.
14 L.A. Fedorov, Z.A. Stumbreviciute und E.I. Fedin, Zh. Strukt. Khim., 15 (1974) 1063.
15 T.N. Mitchell und H.C. Marsmann, J. Organometal. Chem., 150 (1978) 171.
16 A.J. Brown, O.W. Howarth und P. Moore, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1976) 1589.
17 J. Browning, P.L. Goggin, R.J. Goodfellow, N.W. Hurst, L.G. Mallinson und M. Murray, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1978) 872.
18 J. Casanova, H.R. Rogers und K.L. Servis, Org. Magn. Res., 7 (1975) 57.
19 A.N. Nesmeyanov, V.A. Blinova, E.I. Fedin, I.I. Kritskaya und L.A. Fedorov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 220 (1975) 1336.
20 L.A. Fedorov, Z.A. Stumbreviciute, A.K. Prokof'ev und E.I. Fedin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 209 (1973) 134.
21 P.F. Barron, D. Doddrell und W. Kitching, J. Organometal. Chem., 139 (1977) 361.
22 B.E. Mann, Adv. Organometal. Chem., 12 (1974) 135.
23 G. Singh, J. Organometal. Chem., 99 (1975) 251.
24 H.A. Bent, Chem. Rev., 61 (1961) 275.
25 R.W. Taft, Jr. in M.S. Newman (Hrsg.), Steric Effects in Organic Chemistry, New York, 1956.
26 A.N. Nesmeyanov, V.T. Aleksanyan, L.I. Denisovich, Yu.S. Nekrasov, E.I. Fedin, V.I. Khvostenko und I.I. Kritskaya, J. Organometal. Chem., 172 (1979) 133.
27 Yu.A. Strelenko, Yu.G. Bundel', F.H. Kasumov, V.I. Rozenberg, O.A. Reutov and Yu.A. Ustynyuk, J. Organometal. Chem., 159 (1978) 131.
28 W. Kitching, M.L. Bullpitt, P.D. Sleezer, S. Winstein und W.G. Young, J. Organometal. Chem., 34 (1972) 233.
29 W.K. Wilde, J. Chem. Soc., (1949) 72.
30 G. Singh und G.S. Reddy, J. Organometal. Chem., 42 (1972) 267.
31 D. Steinborn, unveröffentlicht.
32 A.N. Nesmeyanov und K.A. Kocheshkov, Chem. Ber., 67 (1934) 317.
33 G.A. Razuvaev, V.I. Shcherbakov und S.F. Zhil'sov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1968) 2803.
34 R. Taube und D. Steinborn, J. Organometal. Chem., 65 (1974) C9.
35 M. Kraut und L.C. Leitch, Canad. J. Chem., 41 (1963) 549.