

# Metall- $\pi$ -Komplexe mit di- und oligoolefinischen Liganden [\*]

VON PROF. DR. E. O. FISCHER UND DR. H. WERNER [\*\*]

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT MÜNCHEN

*Der Begriff „Metall- $\pi$ -Komplexe“ wird von etwas abseits stehenden Betrachter häufig vor allem mit den Namen „Ferrocen“ und „Dibenzolchrom“ verbunden. Die Darstellung dieser beiden Verbindungen war in der Tat der Ausgangspunkt einer Entwicklung, die sowohl auf die theoretische als auch die präparative Chemie äußerst befruchtend wirkte und deren Grenzen vorläufig noch nicht abzusehen sind. Zu den „aromatischen“ Systemen, dem Cyclopentadienyl-Anion, dem Benzol und dem Tropylium-Kation, haben sich in den letzten Jahren in Metall- $\pi$ -Komplexen als Liganden viele geradkettige und ringförmige Olefine mit unterschiedlicher Zahl von Doppelbindungen gesellt. Die Literatur auf diesem Gebiet ist heute bereits so umfangreich, daß eine Unterteilung in Verbindungen mit Monoolefinen und in Verbindungen mit Di- und Oligoolefinen ratsam erscheint. Die vorliegende Zusammenstellung ist ausschließlich den letzteren gewidmet.*

## Geschichtliches

Das Gebiet der Olefin-Metall-Verbindungen reicht in seinem Ursprung bis in das Jahr 1827 zurück. Der dänische Chemiker Zeise berichtete [1], daß er durch Kochen einer äthanolischen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure und Zugabe von KCl eine kristalline Substanz der Formel  $\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  isolieren konnte (heute allgemein als „Zeisesches Salz“ bezeichnet). Die Zusammensetzung dieser neuartigen Substanz wurde zuerst in Zweifel gezogen, und Liebig glaubte, daß „... augenscheinlich der Formel von Zeise eine bloße Vermutung zu Grunde liegt“ [2]. Trotz aller Einwände blieben Zeises Analysenergebnisse die „Wahrheit“ und kein „Nebel“, wie es Liebig vermutet hatte. Birnbaum konnte 1868 die analogen Propylen- und Amylen-Platin-Verbindungen darstellen [3].

Erst 1908 wurde der erste Diolefin-Metall-Komplex beschrieben. Hofmann und von Narbutt [4] hatten „Kalium-platin-chlorür“ mit Dicyclopentadien in verschiedenen Alkoholen umgesetzt und bei Verwendung von Propanol eine kristalline Substanz der Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{PtCl}_2$  erhalten. Sie nahmen in Analogie zum Verhalten von Quecksilbersalzen gegenüber Olefinen die Addition eines Cl-Atoms und eines PtCl-Restes an eine Doppelbindung an. Erst 1956 erkannten Doyle und Jonassen [5] die Struktur des  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{PtCl}_2$  als Diolefin-Metall-Halogen-Komplex und Baenziger

konnte sie später durch eine Kristallstrukturuntersuchung bestätigen [6].

Die Schwierigkeiten, die noch am Anfang des 20. Jahrhunderts mit einer befriedigenden Erklärung der Bindung von ungesättigten organischen Molekülen an ein Metallatom verbunden waren, sind wohl in erster Linie die Ursache dafür, daß erst 1930 wieder ein Diolefin-Komplex in der Literatur erwähnt wird. Reihlen und Mitarbeiter [7] versuchten die Frage zu klären, ob die CO-Gruppen im  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  über den Kohlenstoff oder den Sauerstoff an das Metall gebunden sind. Sie setzten  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  u. a. mit Butadien im Bombenrohr um und erhielten ein Butadien-eisen-tricarbonyl als gelbe, luftbeständige Flüssigkeit. Sie vermuteten einen Ringschluß des Butadiens über das Eisen und zogen Fe-C- $\sigma$ -Bindungen in Betracht.

Das Butadien bildete auch in den darauffolgenden Jahren den Gegenstand zahlreicher komplexchemischer Untersuchungen. A. Gelman und Mitarbeiter [8] setzten  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$  mit  $\text{C}_4\text{H}_6$  um und erhielten neben geringen Mengen von  $[\text{C}_4\text{H}_6\text{PtCl}_2]_2$  eine sehr beständige Substanz der Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_2[\text{C}_4\text{H}_6\text{PtCl}_6]$ , in der zwischen den beiden Metallatomen eine Butadien-Brücke angenommen wurde. In der Folgezeit stellten sie neben zahlreichen Monoolefin- und einigen 1,5-Hexadien-Verbindungen mindestens 12  $\text{C}_4\text{H}_6$ -Pt-Komplexe dar und diskutierten eingehend die Bindung der olefinischen Liganden an das Zentralatom [8–15].

[6] N. C. Baenziger, J. R. Doyle, G. F. Richards u. C. L. Carpenter: *Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds*, The Macmillan Company, New York 1961, S. 136.

[7] H. Reihlen, A. Gruhl, G. v. Hessling u. O. Pfrengle, *Liebigs Ann. Chem.* 482, 161 (1930).

[8] A. D. Gelman, *Ber. Akad. Wiss UdSSR* 23, 532 (1939); *Chem. Zbl.* 1940, I, 1809.

[9] A. D. Gelman, *Ann. Secteur Platine autres Métaux précieux* 17, 5 (1940).

[10] A. D. Gelman, *Ber. Akad. Wiss UdSSR* 31, 760 (1941); *Chem. Zbl.* 1943, I, 1362.

[11] A. D. Gelman, *Ber. Akad. Wiss UdSSR* 33, 462 (1941).

[12] A. D. Gelman, *Ber. Akad. Wiss UdSSR* 38, 272 (1943).

[13] A. D. Gelman, *Ber. Akad. Wiss UdSSR* 38, 243 (1943).

[14] A. D. Gelman u. E. A. Mejlach, *Ann. Secteur Platine autres Métaux précieux* 20, 21 (1947).

[15] A. D. Gelman, *Ann. Secteur Platine autres Métaux précieux* 20, 139 (1947).

[\*] Eine Monographie von E. O. Fischer und H. Werner zu diesem Thema erscheint demnächst im Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr.

[\*\*] Derzeitige Anschrift: California Institute of Technology, Gates and Crellin Laboratories of Chemistry, Pasadena, Calif. (USA).

[1] W. C. Zeise, *Pogg. Annalen* 9, 632 (1827).

[2] J. Liebig, *Liebigs Ann. Chem.* 23, 12 (1837).

[3] K. Birnbaum, *Liebigs Ann. Chem.* 145, 67 (1868).

[4] K. A. Hofmann u. J. v. Narbutt, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 41, 1625 (1908).

[5] J. R. Doyle u. H. B. Jonassen, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 3965 (1956).

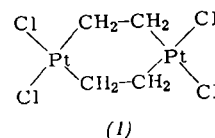
Nach 1945 waren es vor allem *J. Chatt* und Mitarbeiter in England, die zur experimentellen und theoretischen Ausweitung des Gebietes beitrugen. Sie untersuchten unter anderem die Komplexbildungstendenz von nichtkonjugierten Diolefinen und zeigten, daß z. B. das Cycloocta-1.5-dien auf Grund der günstigen sterischen Anordnung der Doppelbindungen als Ligand für Übergangsmetall-Halogen-Verbindungen sehr geeignet ist [16–19]. Ihre Versuche zur Darstellung von Cycloocta-1.5-dien-Metall-Carbonylen blieben allerdings ohne Erfolg [19]. Dagegen gelang es *Hallam* und *Pauson* 1958, einen dem  $C_4H_6Fe(CO)_3$  analogen Eisentricarbonyl-Komplex mit einem cyclischen, konjugierten Diolefin, dem Cyclohexa-1.3-dien, zu isolieren [20]. *Wilkinson* erhielt 1958 schon bald nach der Darstellung des  $C_6H_6Cr(CO)_3$  [21] durch eine analoge Reaktion mit dem roten, diamagnetischen  $C_7H_8Mo(CO)_3$  den ersten Cycloheptatrien-Metall-Komplex [22]. Über Metall-Carbonylverbindungen mit Cyclooctatetraen [23–25] und Cyclooctatrien [26–28] wurde im darauffolgenden Jahr berichtet. Versuche, auch kleinere, mehrfach ungesättigte Ringe mit einem Übergangsmetallatom zu koordinieren, führten 1959 zur Darstellung von  $\pi$ -Komplexen des Cyclopentadiens [29–31] und des Cyclobutadiens [32–35]. Damit wurde zugleich ein „klassisches“ Problem der organischen Chemie gelöst, nämlich die Frage nach der Existenz des Cyclobutadiens und seiner Derivate. Auch größere Ringe, wie das Cyclododeca-1.5.9-trien, heterocyclische Dienverbindungen und geradkettige Di- und Oligoolefine sind in letzter Zeit als Liganden in  $\pi$ -Komplexen verwendet worden.

## Bindung zwischen Metall und Olefin

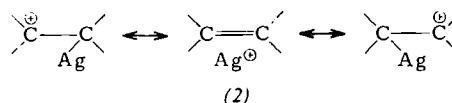
Bis in die jüngste Zeit war man geneigt, die Olefin-Metall-Verbindungen eher zu den „organischen Molekülverbindungen“ als zu den Komplexen zu rechnen, da die olefinischen Reste nicht wie andere Liganden über ein freies Elektronenpaar verfügen. Auch die seit *Zeises* Arbeiten vermutete Verwandtschaft zu den metallorganischen Verbindungen kam in den Bindungs- und Strukturvorstellungen verschiedentlich zum Ausdruck. *Kha-*

- [16] *J. Chatt* u. *L. M. Venanzi*, *Nature* (London) 177, 852 (1956).
- [17] *J. Chatt*, *L. M. Vallarino* u. *L. M. Venanzi*, *J. chem. Soc. (London)* 1957, 2496.
- [18] *J. Chatt*, *L. M. Vallarino* u. *L. M. Venanzi*, *J. chem. Soc. (London)* 1957, 3413.
- [19] *J. Chatt* u. *L. M. Venanzi*, *J. chem. Soc. (London)* 1957, 4735.
- [20] *B. F. Hallam* u. *P. L. Pauson*, *J. chem. Soc. (London)* 1958, 642.
- [21] *E. O. Fischer* u. *K. Öfele*, *Chem. Ber.* 90, 2532 (1957).
- [22] *E. W. Abel*, *M. A. Bennet* u. *G. Wilkinson*, *Proc. chem. Soc. (London)* 1958, 152.
- [23] *T. A. Manuel* u. *F. G. A. Stone*, *Proc. chem. Soc. (London)* 1959, 90.
- [24] *M. D. Rausch* u. *G. N. Schrauzer*, *Chem. and Ind.* 1959, 957.
- [25] *A. Nakamura* u. *N. Hagihara*, *Bull. chem. Soc. Japan* 32, 881 (1959).
- [26] *E. O. Fischer* u. *C. Palm*, *Z. Naturforsch.* 14b, 347 (1959).
- [27] *E. O. Fischer* u. *C. Palm*, *Z. Naturforsch.* 14b, 598 (1959).
- [28] *E. O. Fischer*, *C. Palm* u. *H. P. Fritz*, *Chem. Ber.* 92, 2645 (1959).
- [29] *E. O. Fischer*, *U. Zahn* u. *F. Baumgärtner*, *Z. Naturforsch.* 14b, 133 (1959).
- [30] *E. O. Fischer* u. *U. Zahn*, *Chem. Ber.* 92, 1624 (1959).
- [31] *M. L. H. Green*, *L. Pratt* u. *G. Wilkinson*, *J. chem. Soc. (London)* 1959, 3753.
- [32] *R. Criegee* u. *G. Schröder*, *Angew. Chem.* 71, 70 (1959).
- [33] *R. Criegee* u. *G. Schröder*, *Liebigs Ann. Chem.* 623, 1 (1959).
- [34] *M. Avram*, *E. Marica* u. *C. D. Nenitzescu*, *Chem. Ber.* 92, 1088 (1959).
- [35] *W. Hübel et al.*, *J. inorg. nuclear Chem.* 9, 204 (1959).

*rasch* [36] schlug noch 1936 für das Bis-äthylen-platindichlorid die Struktur (1) mit Äthylen-Brücken und Pt–C- $\sigma$ -Bindungen vor.



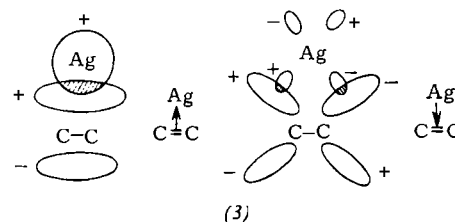
Erst durch die Anwendung quantenmechanischer Erkenntnisse kam man einer Lösung des Bindungsproblems näher. Ein erster Versuch stammte von *Winstein* und *Lucas* [37], die die Existenz von Silber-Olefin-Komplexen durch Resonanzstabilisierung (2) erklärten.



Am gleichen Beispiel begründete *Pitzer* [38] die Stabilität der Metall-Olefin-Bindung, indem er den Begriff der „protonated double bond“ übertrug und von einer „argentated double bond“ sprach. Das unbeanspruchte s-Orbital des Silbers sollte in Analogie zu dem freien s-Orbital des Protons eine Bindung mit dem Olefin ermöglichen.

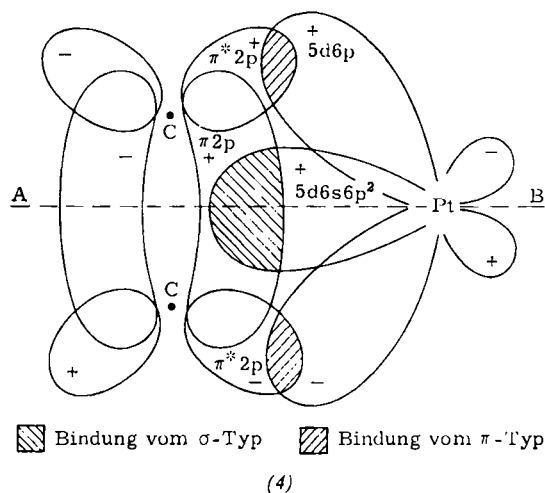
Daß  $\pi$ -Elektronen in der Lage sind gegenüber einem Acceptor-Atom als Donator zu wirken, wurde von *Dewar* [39] und *Walsh* [40] zum ersten Mal klar ausgesprochen. Nach *Walsh* kann man die koordinative Bindung eines Olefins an ein Metall mit der eines Komplexliganden wie Ammoniak vergleichen, da die  $\pi$ -Elektronen z. B. des Äthylens ein Orbital mit einem Ionisationspotential von 10,45 V besetzen, das demjenigen des freien Elektronenpaares des  $NH_3$ -Moleküls (10,8 V) entspricht.

Aber auch diese Versuche zur Erklärung der Bindung ungesättigter Liganden an ein Metallatom blieben unbefriedigend. Ein besseres Bild entwickelte *Dewar* 1951 auf der Basis der „molecular orbital“-Theorie [41]. Er teilte die Olefin-Metall-Bindung in einen  $\sigma$ - und einen  $\pi$ -Anteil auf. Der erstere sollte durch Überlappen von bindenden  $\pi$ -Orbitalen des Olefins mit freien Orbitalen des Zentralatoms, der zweite durch Kombination von besetzten d-Zuständen des Metalls mit antibindenden Orbitalen des Olefins entstehen (3) [41].



- [36] *M. S. Kharasch* u. *T. A. Ashford*, *J. Amer. chem. Soc.* 58, 1735 (1936).
- [37] *S. Winstein* u. *H. J. Lucas*, *J. Amer. chem. Soc.* 60, 836 (1938).
- [38] *K. S. Pitzer*, *J. Amer. chem. Soc.* 67, 1127 (1945).
- [39] *M. J. S. Dewar*, *J. chem. Soc. (London)* 1946, 406.
- [40] *A. D. Walsh*, *Nature* (London) 159, 165, 712 (1947).
- [41] *M. J. S. Dewar*, *Bull. Soc. chim. France* 18, C 79 (1951).

Diese Vorstellung übertrugen *Chatt* und *Duncanson* [42] auf Olefin-Platin-Komplexe (4). Die normale  $\sigma$ -artige Bindung wird hier mit einem freien  $[5d6s6p^2]$ -Hybrid-orbital des Platins gebildet, während die  $\pi$ -Bindung aus der Kombination einer besetzten  $[5d6p]$ -Elektronenbahn des Pt mit einem antibindenden Orbital des Olefins resultiert. Aus (4) ist zu ersehen, daß dieses antibindende  $\pi$ -Orbital, das im freien Molekül nicht von Elektronen besetzt ist, eine Symmetrie aufweist, die für eine Überlappung mit einem reinen d- oder einem dp-Hybrid-Orbital günstig scheint [43].



Als Stütze für die in (4) skizzierte Vorstellung dienten vor allem IR-spektroskopische Untersuchungen. So liegt die C=C-Valenzschwingung vieler Pt-Olefin-Komplexe um ca.  $145\text{ cm}^{-1}$  bei kleineren Wellenzahlen als bei den freien Olefinen. Die dadurch gekennzeichnete Schwächung der Doppelbindung ist etwa doppelt so groß wie bei analogen Ag-Olefin-Komplexen, was eine stärkere Bindung der ungesättigten Liganden an Pt als an Ag bedeutet und auch durch die vergleichsweise größere Stabilität der Platin-Verbindungen unterstrichen wird. Die Schwächung der Doppelbindung durch Verminderung der Elektronendichte in den bindenden  $\pi$ -Molekülorbitalen wurde auch röntgenographisch bestätigt. So vergrößert sich der C=C-Abstand von  $1,34\text{ Å}$  im freien Äthylen auf  $1,47\text{ Å}$  im  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2]$  [44].

Die oben erläuterten Vorstellungen gelten auch für Di- und Oligoolefin-Komplexe. Deren im Vergleich zu den Monoolefin-Verbindungen größere Stabilität zeigt sich z. B. in den Molekül-Spektren an einem weiteren Absinken der Wellenzahl der C=C-Valenzschwingung.

$\text{K}[\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_3]$	$1511\text{ cm}^{-1}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{ } 1623\text{ cm}^{-1}$
$\text{K}_2[\text{C}_4\text{H}_6(\text{PtCl}_3)_2]$	$1473\text{ cm}^{-1}$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{ } 1597\text{ cm}^{-1}$
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Mn}[\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2]$	$1510\text{ cm}^{-1}$	
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Mn}[\text{C}_4\text{H}_6(\text{CO})]$	$1466\text{ cm}^{-1}$	

Bei den Di- und Oligoolefin-Metall-Komplexen muß man zwischen konjugierten und nichtkonjugierten Liganden unterscheiden. Während in letzteren eine Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen untereinander (mit weini-

gen Einschränkungen) auszuschließen ist und das Bindungsproblem dem zweier isolierter Doppelbindungen gleicht, muß bei vorhandener Konjugation eine gegenseitige Beeinflussung berücksichtigt werden. Eine dadurch bedingte weitgehende Delokalisation des  $\pi$ -Elektronensystems wurde zum ersten Mal von *Hallam* und *Pauson* [20] im Fall des  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$  vermutet. Da sie analoge Verbindungen vergleichbarer Stabilität nur mit konjugierten, nicht aber mit anderen Diolefinen erhielten, nahmen die Autoren zwischen dem Butadien und dem Eisen eine ähnliche Bindung wie in den Aromatenkomplexen an, d. h. ein Überlappen der Gesamtheit der  $\pi$ -Elektronen mit unbesetzten Orbitalen des Metalls. *Mills* und *Robinson* bestätigten diese Auffassung durch eine Röntgenstrukturanalyse [46]. Danach ist das Eisenatom im  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$  von allen vier C-Atomen des Butadiens gleich weit entfernt und alle C-C-Abstände sind gleich groß, was nur durch völlige Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen erklärt werden kann. Ein ähnlicher Bindungstyp ist in anderen Oligoolefin-Metall-Verbindungen, z. B. des Cyclooctatetraens, Cyclopentadienons oder Tropens, anzunehmen. Trotz vorhandener Analogien zu den eigentlichen Aromaten-Komplexen empfiehlt sich jedoch Vorsicht mit dem Begriff des „quasi-aromatischen Charakters“ olefinischer Systeme. So hat eine Kristallstrukturuntersuchung am  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$  gezeigt [47], daß das komplex gebundene Cycloheptatrien doch eher ein Trien- als ein aromatisches System ist.

Die Bindungsvorstellungen von *Dewar* und *Chatt* können bei den Di- und Oligoolefin-Metall-Verbindungen durch weitere Ergebnisse und Überlegungen gestützt werden. Legt man etwa (4) zugrunde, so ist der Grad der Überlappung zwischen den bindenden  $\pi$ -Orbitalen des Liganden und unbesetzten Metallzuständen größer als bei den an der Rückbindung („back-donation“) beteiligten Orbitalen. Die stärkere Donorwirkung des Olefins im Vergleich zum Metall bedeutet eine Übertragung negativer Teilladung auf das Zentralatom und demzufolge eine Positivierung des ungesättigten Restes. Die nur schwach elektronegativen Übergangsmetalle werden die negative Ladung auf die Liganden zu verteilen suchen. Dies bedeutet eine Verstärkung der Rückbindung in Richtung auf die olefinischen Gruppen und damit eine Erhöhung des Doppelbindungsanteils der Metall-Olefin-Bindung. Als weitere Liganden kommen vor allem Halogene und Kohlenoxyd in Betracht, die sich beide bevorzugt für eine „Ladungsübernahme“ vom Zentralatom eignen und so die Olefin-Metall-Bindung stabilisieren können. Die zahlreichen Komplexverbindungen vom Typ  $[\text{dien-MeX}_2]$  sind z. B. durch beträchtliche Dipolmomente ausgezeichnet, wobei das Olefin den positiven und die Halogenatome den negativen Teil des Dipols bilden. Ersatz der Halogene durch elektropositivere Reste mindert die Stabilität, wie z. B. ein Vergleich des sehr beständigen Cyclooctadien-palladiumdichlorids  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{PdCl}_2$  [18] mit dem instabilen Cyclooctadien-palladium-dimethyl  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Pd}(\text{CH}_3)_2$  [48] zeigt.

[42] J. Chatt u. L. A. Duncanson, J. chem. Soc. (London) 1953, 2939.

[43] Siehe hierzu: L. E. Sutton: Chemische Bindung und Molekülstruktur. Springer-Verlag, Berlin 1961.

[44] P. R. H. Alderman, P. G. Owston u. J. M. Rowe, Acta crystallogr. (Copenhagen) 13, 149 (1960).

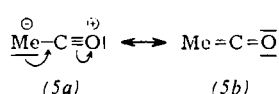
[45] M. Herberhold, Diplomarbeit, Universität München, 1961.

[46] O. S. Mills u. G. Robinson, Proc. chem. Soc. (London) 1960, 421.

[47] J. D. Dunitz u. P. Pauling, Helv. chim. Acta 43, 2188 (1960).

[48] G. E. Coates: Organometallic Compounds. 2. Aufl., Methuen, London, 1960, S. 320.

Im Falle der Di- und Oligoolefin-Metall-Carbonyle wird die Ladungsverschiebung Olefin  $\rightarrow$  Metall  $\rightarrow$  CO nicht nur durch Dipolmessungen, sondern auch durch IR-spektroskopische Untersuchungen und Röntgenstrukturanalysen bestätigt. Nach R. D. Fischer [49] ist die Frequenz der vollsymmetrischen CO-Schwingung in diesen Verbindungen um 40 bis 60 Wellenzahlen pro Doppelbindung geringer als bei den reinen Carbonylen, was einer Abnahme der CO-Kraftkonstante und damit des CO-Bindungsgrades entspricht. Je größer der Donorcharakter eines komplex gebundenen Olefins ist, umso mehr können offenbar die nicht hybridisierten d-Elektronen des Metalls zur Bildung eines Me=CO-Doppelbindungsanteils beitragen. Dies ist unter Wahrung der Vierbindigkeit des Kohlenstoffs von einer entsprechenden Verringerung des CO-Bindungsgrades begleitet, was einer Verschiebung in Richtung der Grenzstruktur (5b) entspricht [50]:



Eine Stabilisierung der Olefin-Metall-Bindung muß also mit einer Verfestigung der Metall-CO-Bindung einher gehen. So wird verständlich, daß bei Metallcarbonylen mit fortschreitender Substitution die verbleibenden CO-Gruppen fester gebunden werden, da sie mehr negative Ladung vom Zentralatom übernehmen müssen. Nur bei dem aus Ni(CO)<sub>4</sub> und Durochinon zugänglichen Bis-durochinon-nickel(0) [51] und einigen analogen Verbindungen ist bisher der vollständige Ersatz der CO-Reste durch olefinische Liganden gelungen. Die Substitution von Kohlenoxyd durch Cyclopentadien führt z. B. stets zur Bildung von Aromaten-, nicht von Olefin-Komplexen.

Dipolmessungen im eigenen Arbeitskreis bestätigen den aus IR-Untersuchungen bereits zu folgernden „elektro-negativen“ Charakter der CO-Gruppen. Die teilweise sehr beträchtlichen Momente zahlreicher Di- und Oligo-olefin-Metall-Carbonyle sind nur unter der Voraussetzung zu erklären, daß die CO-Liganden die durch Komplexbildung bedingte negative Ladungszunahme des Metallatoms weitgehend übernehmen können. In allen Fällen ist eine Erniedrigung der  $\nu$ -CO-Frequenz auch mit einer Zunahme des Dipolmomentes verbunden.

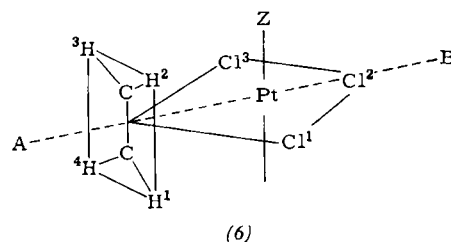
Die Erhöhung des Bindungsgrades zwischen Metall und Kohlenstoff der CO-Gruppen geht auch aus der Strukturanalyse des Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyls hervor [47]. Es wurden Mo-C-Bindungslängen von 1,986, 1,986 und 1,950 ( $\pm 0,02$ ) Å gefunden; zum Vergleich: Länge der Mo-C-Bindung im Mo(CO)<sub>6</sub>: 2,08  $\pm$  0,04 Å [52].

Daß der Ersatz einer CO-Gruppe in Di- und Oligoolefin-Metall-Carbonylen durch einen Triphenylphosphin-Rest mit einer erheblichen Stabilisierung verbunden ist,

ist gleichfalls eine Bestätigung der Bindungsvorstellungen von Dewar und Chatt. Phosphor ist auf Grund seiner freien 3d-Orbitale in stärkerem Maße als Kohlenstoff zur Bildung von Doppelbindungen fähig und kann daher die (durch die Donorwirkung des Olefins bedingte) negative Ladung des Zentralatoms leichter übernehmen. So ist z. B. Cyclopentadien-eisen-tricarbonyl C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>Fe(CO)<sub>3</sub> [53] eine instabile Flüssigkeit, Cyclopentadien-eisen-dicarbonyl-triphenylphosphin C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> [54] dagegen eine beständige, kristalline Substanz. Eine Verbindung C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Ni[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [55] ist bekannt, während C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Ni(CO)<sub>2</sub> bisher nicht dargestellt werden konnte.

Eine Olefin-Metall-Bindung kann teilweise auch durch aromatische Reste gefestigt werden, vor allem in den zahlreichen Vertretern des Typs C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(olen) (olen = C<sub>4</sub>R<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>5</sub>R<sub>4</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>, nor-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>4</sub>R<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Von ähnlichen Verbindungen mit einem Sechsring-Aromaten sind bisher nur C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>RuC<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [56] und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>FeC<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [56a] bekannt geworden. Eine Rückbindung („back-donation“) von d-Elektronen des Zentralatoms in unbesetzte Zustände des aromatischen Liganden scheint hier nur in geringerem Maß möglich zu sein.

Mit dem Bindungsproblem war die Frage nach der räumlichen Orientierung der komplexgebundenen, ungesättigten Liganden verknüpft. Sie konnte auf der Grundlage der Hückelschen Theorie der Doppelbindung beantwortet werden, nach der die  $\pi$ -Elektronendichte senkrecht zur C=C-Ebene am größten ist. So muß z. B. in einem planaren, dsp<sup>2</sup>-hybridisierten Monoolefin-Komplex die Doppelbindung gleichfalls senkrecht auf der durch das Metall und die restlichen Liganden gebildeten Ebene stehen, da dann die günstigsten Überlappungsverhältnisse erreicht sind. Chatt [42] hat daher für das Äthylen-platin-trichlorid-Anion die in (6) aufgezeichnete Molekelgestalt vorgeschlagen. Die Ebene der H- und die der C-Atome liegt parallel zur Ebene Cl<sup>1</sup>ZCl<sup>3</sup>, wobei die der Kohlenstoffatome näher am Pt vermutet wird.



Ähnliche Vorstellungen gelten für Verbindungen des Typs [olenMeX<sub>2</sub>]. Eine Kristallstrukturanalyse des Norbornadien-palladium-dichlorids (nor-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>PdCl<sub>2</sub>) ergab

[49] R. D. Fischer, Dissertation, Universität München, 1961.

[50] Siehe hierzu: R. D. Fischer, Chem. Ber. 93, 165 (1960).

[51] G. N. Schrauzer u. H. Thyret, J. Amer. chem. Soc. 82, 6420 (1960).

[52] L. O. Brockway, R. V. G. Ewens u. M. Lister, Trans. Faraday Soc. 34, 1350 (1938).

[53] A. H. Filbey, J. C. Wollensak u. K. A. Kebly: Abstracts of Papers, 138th Meeting of the American Chemical Society, New York, September 1960, S. 54-P.

[54] A. Davison, M. L. H. Green u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1961, 3172.

[55] G. Wilke, E. W. Müller u. M. Kröner, Angew. Chem. 73, 33 (1961).

[56] D. Jones u. G. Wilkinson, Chem. and Ind. 1961, 1408.

[56a] E. O. Fischer u. J. Müller, Z. Naturforsch. 17b (1962), im Druck.

[57], daß auch hier beide Doppelbindungen senkrecht auf der durch die Pd- und Cl-Atome festgelegten Ebene stehen. Eine quadratische Anordnung mit  $dsp^2$ -hybridisiertem Zentralatom ist bei Di- und Oligoolefin-Metall-Halogen-Komplexen allgemein bevorzugt.

Für die Zusammensetzung der Di- und Oligoolefin-Metall-Carbonyle ist vor allem die Tendenz zur Schalen-auffüllung entscheidend. Dadurch sind bei diesen Verbindungen anomale Koordinationszahlen, wie sie auch den reinen Carbonylen und den Aromaten-Metall-Carbonylen zu Grunde liegen, keine Seltenheit: z. B. 5 für Di- bzw. Oligoolefin-eisen-tricarbonyle oder 7 für Diolefin-vanadin-cyclopentadienyl-dicarbonyle, wobei der  $C_5H_5$ -Rest als dreibindig betrachtet wird. Alle Komplexe dieser Art sind diamagnetisch.

## Darstellungsmethoden [\*]

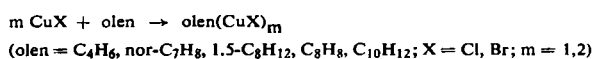
### 1. $(olen)_m MeX_n$

Zentralatome sind bei diesem Verbindungstyp ausschließlich Elemente der 7., 8. und 1. Nebengruppe. Sie haben in den meisten Fällen ihre normale Wertigkeit. Durch günstige sterische Anordnung können jedoch auch anomale Oxydationszahlen stabilisiert werden, z.B.  $Rh^I$  in  $[nor-C_7H_8RhCl]_2$  [58],  $[C_8H_{12}RhCl]_2$  [16, 19],  $[C_8H_8RhCl]_2$  [58],  $[C_{10}H_{12}RhCl]_2$  [19];  $Ru^{II}$  in  $[nor-C_7H_8RuCl_2]_n$  [58],  $[C_8H_{12}RuCl_2]_n$  [59],  $[C_8H_8RuCl_2]_n$  [59];  $Re^{II}$  in  $[(C_{10}H_{12})_2ReCl_2]$  [60]. Im allgemeinen dominieren die Koordinationszahlen 2, 4 (quadratisch-planar) und 6 (oktaedrisch).

a) Umsetzung eines Metallsalzes oder eines Komplexsalzes mit einem Di- oder Oligoolefin

$\alpha$ ) ohne Lösungsmittel

Wasserfreie Kupferhalogenide reagieren mit gasförmigem und flüssigem Butadien [61, 62], mit Norbornadien ( $nor-C_7H_8$ ) [63], Cycloocta-1.5-dien [63], Cyclooctatetraen [63] oder Dicyclopentadien [63].



Weiterhin kann durch direkte Umsetzung von  $ReCl_3$  mit Dicyclopentadien  $(C_{10}H_{12})_2ReCl_2$  [60] erhalten werden.

[57] N. C. Baenziger, J. R. Doyle u. C. Carpenter, Acta crystallogr. (Copenhagen) 14, 303 (1961).

[\*] Folgende Abkürzungen werden verwendet: olen = Oligoolefin; dien = Diolefin; p-tol = p-Toluidin; Me = Übergangsmetall; X = einwertig negativ geladener Rest; L = einzähliger, neutraler Ligand; m, n, x = ganze Zahlen.

[58] E. W. Abel, M. A. Bennet u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1959, 3178.

[59] M. A. Bennet u. G. Wilkinson, Chem. and Ind. 1959, 1516.

[60] R. Colton, R. Levitus u. G. Wilkinson, Nature (London) 186, 233 (1960).

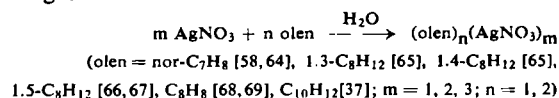
[61] E. R. Gilliland, H. L. Bliss u. C. E. Kip, J. Amer. chem. Soc. 63, 2088 (1941).

[62] P. E. Slade jr. u. H. B. Jonassen, J. Amer. chem. Soc. 79, 1277 (1957).

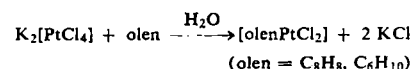
[63] G. N. Schrauzer u. S. Eichler, Chem. Ber. 95, 260 (1962).

$\beta$ ) in Wasser

Wasser hat vor allem bei der Darstellung von Silbernitrat-Addukten mit Di- und Oligoolefinen als Lösungsmittel gedient.



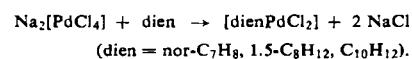
Ebenfalls in Wasser gelang die Darstellung von  $C_8H_8PtCl_2$  [73] und  $C_6H_{10}PtCl_2$  [74] aus  $K_2[PtCl_4]$  und Cyclooctatetraen bzw. Hexa-1.5-dien



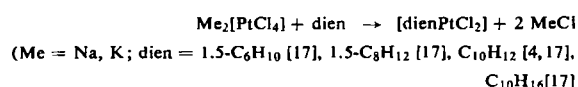
sowie von  $C_8H_{12}PdCl_2$  [18] aus  $(NH_4)_2[PdCl_4]$  und Cycloocta-1.5-dien. Als wasserhaltiger Olefinkomplex wurde durch Einwirkung von Butadien auf eine wäßrige Kupferchlorid-Lösung  $C_4H_6 \cdot 2 CuCl \cdot 4 H_2O$  [75] isoliert.

$\gamma$ ) in einem organischen Medium

Zur Darstellung von Di- und Oligoolefin-metall-halogeniden haben sich Alkohole, Aceton oder Eisessig als Lösungsmittel bewährt.  $Na_2[PdCl_4]$  reagiert z. B. mit Norbornadien in Methanol [76] sowie mit Cycloocta-1.5-dien oder Dicyclopentadien in Aceton [18].



Die analogen Pt-Komplexe sind in Propanol oder Isopropanol ebenfalls zugänglich,



während man  $\alpha-C_{10}H_{16}PtCl_2$  [77] und  $nor-C_7H_8PtCl_2$  [58] aus  $PtCl_4$  und Dipenten bzw. Norbornadien in Eisessig erhält. In Äthanol entstehen aus  $RhCl_3$  und Norbornadien [58], Cycloocta-1.5-dien [16, 19] Cyclooctatetraen

[64] J. G. Traynham u. J. R. Olechowski, J. Amer. chem. Soc. 81, 571 (1959).

[65] W. O. Jones, J. chem. Soc. (London) 1954, 312.

[66] A. C. Cope u. L. L. Estes jr., J. Amer. chem. Soc. 72, 1128 (1950).

[67] A. C. Cope, C. L. Stevens u. F. A. Hochstein, J. Amer. chem. Soc. 72, 2510 (1950).

[68] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).

[69] A. C. Cope u. F. A. Hochstein, J. Amer. chem. Soc. 72, 2515 (1950).

[70] A. C. Cope u. M. R. Kinter, J. Amer. chem. Soc. 73, 3424 (1951).

[71] A. C. Cope u. H. C. Campbell, J. Amer. chem. Soc. 74, 179 (1952).

[72] A. C. Cope u. D. J. Marshall, J. Amer. chem. Soc. 75, 3208 (1953).

[73] K. A. Jensen, Acta chem. scand. 7, 868 (1953).

[74] K. A. Jensen, Acta chem. scand. 7, 866 (1953).

[75] G. G. Koblyanskii, A. A. Shul'ts u. K. B. Piotrovskii, Trudy Gosudarst. Opyt. Zavoda Sintet. Kauchuka 1935, 20.

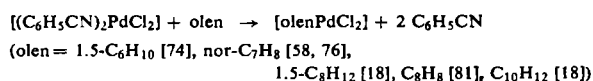
[76] R. A. Alexander, N. C. Baenziger, C. Carpenter u. J. R. Doyle, J. Amer. chem. Soc. 82, 535 (1960).

[77] J. Chatt u. R. G. Wilkins, J. chem. Soc. (London) 1952, 2622.

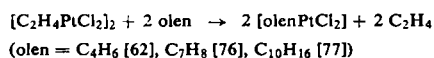
[58] oder Dicyclopentadien [19] die dimeren  $[\text{olenRhCl}]_2$ -Verbindungen, aus Rutheniumtrihalogeniden und Norbornadien [58] oder Cycloocta-1,5-dien [59]  $[\text{nor-C}_7\text{H}_8\text{RuX}_2]_n$  bzw.  $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RuX}_2]_n$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ). Die hydrolyse-empfindlichen Addukte  $\text{C}_5\text{H}_6\cdot\text{AgBF}_4$  [78],  $\text{C}_5\text{H}_6\cdot\text{AgClO}_4$  [79] und  $\text{C}_6\text{H}_8\cdot\text{AgBF}_4$  [78] wurden in protonen-inaktiven Lösungsmitteln, wie Diäthyläther oder Benzol, gefaßt.

### b) Verdrängungsreaktionen

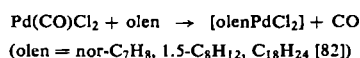
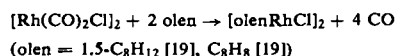
1938 hatte *Kharasch* [80] ein allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von Palladium-Monoolefin-Komplexen aus  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2]$  beschrieben. Später gelang auch ein Austausch der Benzonitril-Reste gegen Di- und Oligoolefine.



Solche Liganden können auch das schwächer gebundene Äthylen verdrängen.

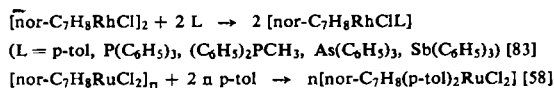


Noch leichter werden in einigen Fällen CO-Gruppen durch Di- oder Oligoolefine ersetzt.



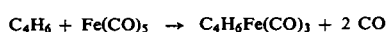
### 2. $(\text{olen})_m\text{MeX}_n\text{L}_x$

In den mehrkernigen Di- und Oligoolefin-Metall-Halogeniden der Zusammensetzung  $[\text{olenRhCl}]_2$  (olen = nor- $\text{C}_7\text{H}_8$  [58],  $\text{C}_8\text{H}_8$  [58], 1,5- $\text{C}_8\text{H}_{12}$  [16, 19],  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$  [19] oder  $[\text{olenRuCl}_2]_n$  (olen = nor- $\text{C}_7\text{H}_8$  [58],  $\text{C}_8\text{H}_8$  [59], 1,5- $\text{C}_8\text{H}_{12}$  [59]) können die Halogen-Brücken durch Umsetzung mit Neutralliganden mit starkem Donorcharakter (Aminen, Phosphinen, Arsinen oder Stibinen) leicht aufgespalten werden. Die Koordinationszahlen bleiben dabei unverändert.



### 3. $(\text{olen})_m\text{Me}(\text{CO})_n$

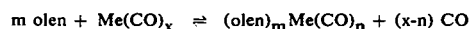
Zur Darstellung dieser Verbindungen geht man meist von den reinen Metallcarbonylen aus. Unter energischen Bedingungen im Bombenrohr hatten *Reihlen* und Mitarbeiter [7] Butadien-eisen-tricarbonyl erhalten.



- [78] G. Ströle, Dissertation, Universität München, 1961.  
 [79] T. L. V. Ulbricht, Chem. and Ind. 1961, 1570.  
 [80] M. S. Kharasch, R. C. Seyler u. F. R. Mayo, J. Amer. chem. Soc. 60, 882 (1938).  
 [81] H. P. Fritz u. H. Keller, Chem. Ber. 95, 158 (1962).  
 [82] E. O. Fischer u. H. Werner, Chem. Ber. 93, 2075 (1960).  
 [83] M. A. Bennet u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1961, 1418.

Seither ist dieses Verfahren zur Herstellung analoger  $[\text{olenFe}(\text{CO})_3]$ -Komplexe, z. B. mit 1,3- $\text{C}_6\text{H}_8$  [20], 1,3- $\text{C}_6\text{F}_8$  [84, 85], 1,3- $\text{C}_7\text{H}_{10}$  [86], 1,5- $\text{C}_8\text{H}_{12}$  [86], 1,5,9- $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$  [86], substituierten Cyclopentadienonen [87] oder Thiophendioxyden [87] verwendet worden.

Di- und Oligoolefine können auch unter Normaldruck mit Metallcarbonylen umgesetzt werden. Das frei werdende Kohlenoxyd kann dann ungehindert entweichen, und das Gleichgewicht verschiebt sich zugunsten des Substitutionsproduktes.



Höher siedende Kohlenwasserstoffe haben sich als Lösungsmittel bewährt, da in den meisten Fällen erst bei höheren Temperaturen eine Reaktion einsetzt. Auf diese Weise wurden folgende Verbindungen zugänglich:

$\text{olenFe}(\text{CO})_3$ : olen = 1,3-Dihydromesitylen [89], nor- $\text{C}_7\text{H}_8$  [90–93],  $\text{C}_7\text{H}_8$  [90, 94], Tropon [95, 96], 1,3- $\text{C}_7\text{H}_{10}$  [97], 1,5- $\text{C}_8\text{H}_{12}$  [89, 98],  $\text{C}_8\text{H}_8$  [23–25, 99], Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien [28, 100], 1,3,5-Cyclooctatrien [100], Bicyclo[4.3.0]nonatrien [101], 1-Vinylcyclohex-3-en [102], Isopren [89], 1,4-Diphenylbutadien [103, 104], 1,3-Pentadien [89], substituierte 1,3-Pentadiene [89], 1,3,5-Hexatrien [105], 2,6-Dimethylocta-2,4,6-trien [89], substituierte Cyclopentadienone [87, 106, 107], Pentaphenylphosphol [108, 109].

$\text{olenFe}_2(\text{CO})_9$ : olen =  $\text{C}_8\text{H}_8$  [23–25, 99], Vinylcycloheptatrien [110], p- und m-Divinylbenzol [104], Acenaphthylen [101].

- [84] K. F. Watterson u. G. Wilkinson, Chem. and Ind. 1959, 991.  
 [85] H. H. Hoehn, L. Pratt, K. F. Watterson u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1961, 2738.  
 [86] W. Fröhlich, Dissertation, Universität München, 1961.  
 [87] E. Weiss u. W. Hübel, J. inorg. nuclear Chem. 11, 42 (1959).  
 [88] A. Nakamura u. N. Hagihara, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zasshi) 82, 1387 (1961).  
 [89] R. B. King, T. A. Manuel u. F. G. A. Stone, J. inorg. nuclear Chem. 16, 233 (1961).  
 [90] R. Burton, M. L. H. Green, E. W. Abel u. G. Wilkinson, Chem. and Ind. 1958, 1592.  
 [91] R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 81, 1266 (1959).  
 [92] C. W. Bird, R. C. Cookson u. J. Hudec, Chem. and Ind. 1960, 20.  
 [93] M. L. H. Green, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1960, 989.  
 [94] R. Burton, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1961, 594.  
 [95] W. Hübel u. E. Weiss, Chem. and Ind. 1959, 703.  
 [96] E. Weiss u. W. Hübel, Chem. Ber. 95, 1179 (1962).  
 [97] H. J. Dauben jr. u. D. J. Bertelli, J. Amer. chem. Soc. 83, 497 (1961).  
 [98] T. A. Manuel u. F. G. A. Stone, Chem. and Ind. 1960, 231.  
 [99] T. A. Manuel u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 82, 366 (1960).  
 [100] T. A. Manuel u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 82, 6240 (1960).  
 [101] R. B. King u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 82, 4557 (1960).  
 [102] G. Bürger, Dissertation, Universität München, 1962.  
 [103] M. Cais u. M. Feldkimer, Tetrahedron Letters 1961, Nr. 13, 444.  
 [104] T. A. Manuel, S. L. Stafford u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 83, 3597 (1961).  
 [105] J. Xavier, M. Thiel u. E. R. Lippincott, J. Amer. chem. Soc. 83, 2403 (1961).  
 [106] G. N. Schrauzer, Chem. and Ind. 1958, 1403.  
 [107] G. N. Schrauzer, J. Amer. chem. Soc. 81, 5307 (1959).  
 [108] E. H. Braye u. W. Hübel, Chem. and Ind. 1959, 1250.  
 [109] E. H. Braye, W. Hübel u. J. Caplier, J. Amer. chem. Soc. 83, 4406 (1961).  
 [110] R. B. King u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 83, 3590 (1961).

(*olen*)<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>: *olen* = C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> [111], Isopren [112], 2,3-Dimethylbutadien [113], 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> [113, 114], nor-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> [113, 114], C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> [27].

*olen*Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>: *olen* = 2,3-Dimethylbutadien [113], nor-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> [113, 114].

*olen*Me(CO)<sub>3</sub>: Me = Cr, Mo, W; *olen* = C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> [22, 115–117], substituierte Cycloheptatriene [115, 116], C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> [26, 28], 5,6-Dimethylen-bicyclo[2.2.1]hept-2-en [110], Bicyclo[4.3.0]nonatrien [101, 118].

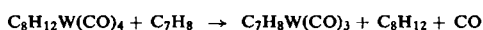
*olen*Me(CO)<sub>4</sub>: Me = Cr, Mo, W; *olen* = nor-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> [91, 116], 1,5-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub> [59, 116, 119, 120], Dimethyldivinylsilan [98], Bicyclo[2.2.3]octa-2,5-dien [116].

(*olen*)<sub>2</sub>Me(CO)<sub>2</sub>: Me = Mo, W; *olen* = C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> [121], 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> [122], C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> [26, 28], Teträphenyl-cyclopentadienon [87].

Auch die Anregung mit UV-Licht hat sich für die Umsetzung von Di- und Oligoolefinen mit Metallcarbonylen als nützlich erwiesen. Den Verlauf dieser photochemischen Substitutionsreaktion haben vor allem *Strohmeier* und Mitarbeiter [123, 124] geklärt: das Metallcarbonyl geht durch Absorption eines Lichtquants in ein angeregtes Teilchen über, das kurzlebig ist und unter Abspaltung einer CO-Gruppe zerfällt. Das dabei entstehende, sehr reaktionsfähige CO-ärmere Radikal weist eine Koordinationslücke auf, in die ein Olefin unter Bildung einer  $\pi$ -Bindung eintreten kann. Da die abgespaltenen Carbonylreste ebenfalls eine Donorfunktion ausüben können, empfiehlt es sich, den olefinischen Liganden im Überschuß zu verwenden und das Kohlenoxyd aus der Reaktionsphase zu entfernen.

Die Reaktionsbeschleunigung durch Bestrahlung bietet in vielen Fällen Vorteile. Vor allem läßt sich bei Wahl eines geeigneten Lösungsmittels die Umsetzungstemperatur niedrig halten. Auch die Polymerisation der olefinischen Systeme wird zurückgedrängt. Beispiele für Substanzen, die auf diesem Wege dargestellt wurden, sind C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>Fe(CO)<sub>3</sub> [49], 1,5-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Fe(CO)<sub>3</sub> [89], C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Fe(CO)<sub>3</sub> [24, 25], C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> [24, 25], C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>3</sub> [88], C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>6</sub> [88], Isopren Fe(CO)<sub>3</sub> [89], 1,2,3,4-Teträphenylbutadien Fe(CO)<sub>3</sub> [107], (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> [111] und (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>2</sub> [121] genannt.

Di- und Oligoolefin-Metall-Carbonyle können teilweise auch durch Ligandenaustausch erhalten werden. Cycloheptatrien-wolfram-tricarbonyl ist so z. B. in sehr guter Ausbeute zugänglich [98].



[111] E. O. Fischer, P. Kuzel u. H. P. Fritz, Z. Naturforsch. 16b, 138 (1961).

[112] P. Kuzel, Dissertation, Universität München, 1962.

[113] G. Winkhaus u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1961, 602.

[114] G. Winkhaus u. G. Wilkinson, Chem. and Ind. 1960, 1083.

[115] E. W. Abel, M. A. Bennet, R. Burton u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1958, 4559.

[116] M. A. Bennet, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1961, 2037.

[117] W. Strohmeier, Chem. Ber. 94, 2490 (1961).

[118] R. B. King u. F. G. A. Stone, Chem. and Ind. 1960, 232.

[119] E. O. Fischer u. W. Fröhlich, Chem. Ber. 92, 2995 (1959).

[120] T. A. Manuel u. F. G. A. Stone, Chem. and Ind. 1959, 1349.

[121] E. O. Fischer, H. P. Kögler u. P. Kuzel, Chem. Ber. 93, 3006 (1960).

[122] E. O. Fischer u. W. Fröhlich, Z. Naturforsch. 15b, 266 (1960).

[123] W. Strohmeier u. K. Gerlach, Chem. Ber. 94, 398 (1961).

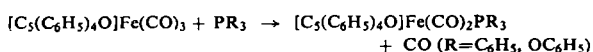
[124] W. Strohmeier u. D. v. Hobe, Chem. Ber. 94, 761 (1961).

Diölefine wie Butadien oder Cyclohexa-1,3-dien verdrängen ebenfalls Sechsringaromaten, so daß z. B. aus C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Me(CO)<sub>3</sub> und 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> der Typ (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>Me(CO)<sub>2</sub> (Me = Cr, Mo) [45], aus C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> und C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> das (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>2</sub> [45, 121] entsteht.

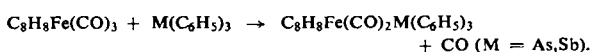
Vor allem von *Reppe* und später von *Hübel* wurden aus Metallcarbonylen und Alkinen auch zahlreiche Di- und Oligoolefin-Me-CO-Verbindungen, z. B. mit Tetraphenylcyclobutadien, Cyclopentadienon, substituierten Cyclopentadienonen, Durochinon und Tropon, dargestellt. Die Art des gebildeten Ligandensystems hängt von der Alkin-Komponente ab. Der erste Schritt dieser Reaktion, die durch Erhitzen oder durch Bestrahlen ausgelöst wird, besteht wahrscheinlich in der Bildung reaktionsfähiger, instabiler Carbonylbruchstücke, die dann mit dem Alkin weiterreagieren. In den meisten Fällen wird CO, das durch den Zerfall des Metallcarbonyls im Reaktionsraum vorhanden ist, in die entstehenden olefinischen Ringe als Ketogruppe eingebaut.

#### 4. (*olen*)<sub>m</sub>Me(CO)<sub>n-1</sub>L

In einigen Fällen ist eine Substitution einer CO-Gruppe in Verbindungen des Typs (*olen*)<sub>m</sub>Me(CO)<sub>n</sub> durch Liganden mit starkem Donorcharakter möglich. So gelingt z. B. in guter Ausbeute die Darstellung von Tetracyclon-eisen-dicarbonyl-triphenylphosphin oder -triphenylphosphit [87]



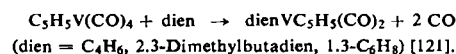
und von Cyclooctatetraen-eisen-dicarbonyl-triphenylarsin oder -stibin [99] nach



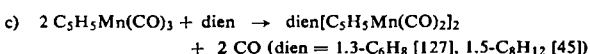
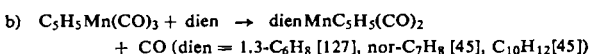
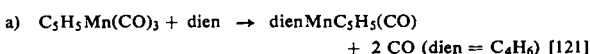
#### 5. (*dien*)MeC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>n</sub>

Neutrale Diölefin-Metall-Cyclopentadienyl-Carbonyle sind bisher von V, Mn und Re bekannt. Während C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>ReC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub> [125, 126] indirekt durch Behandlung von (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>ReH mit CO unter Druck erhalten wurde, sind die Vanadin- und Mangan-Komplexe durch Umsetzung der Diölefine mit dem entsprechenden Cyclopentadienyl-Metall-Carbonyl zugänglich.

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>V(CO)<sub>4</sub> reagiert dabei stets nach



Bei der Substitution von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>3</sub> gibt es dagegen drei Möglichkeiten:



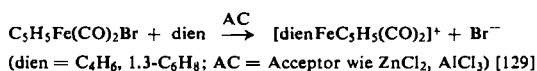
[125] E. O. Fischer u. A. Wirz Müller, Z. Naturforsch. 12b, 737 (1957).

[126] Siehe hierzu: M. L. H. Green u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1958, 4314.

[127] E. O. Fischer u. M. Herberhold, Z. Naturforsch. 16b, 841 (1961).

Welches Produkt man erhält, hängt sowohl vom Diolefin als auch vor allem von den Reaktionsbedingungen ab.

Im eigenen Arbeitskreis gelang die Darstellung kationischer Diolefin-eisen-cyclopentadienyl-dicarbonyle. Dabei wurde durch Abzug eines  $\sigma$ -gebundenen Liganden wie Halogen eine Koordinationslücke geschaffen, in die das Olefin unter Bildung einer  $\pi$ -Bindung eintreten kann [128].



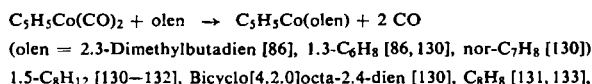
## 6. (olen)Me(aromat)

Zu dieser Gruppe gehören die Di- und Oligoolefin-Metall-Cyclopentadienyle von Co und Rh sowie als Dien-Metall-Benzol-Komplexe das  $\text{C}_6\text{H}_8\text{RuC}_6\text{H}_6$  [56] und das  $\text{C}_6\text{H}_8\text{FeC}_6\text{H}_6$  [56a]. Gemeinsam ist allen diesen Verbindungen die Koordinationszahl 5 des Zentralatoms und eine gefüllte Elektronenschale, die sicher für die bemerkenswerte Stabilität verantwortlich ist.

Als Darstellungsmethoden kommen in Betracht:

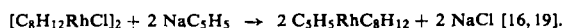
a) Umsetzung von wasserfreien Metallhalogeniden in polaren Lösungsmitteln, wie Tetrahydrofuran oder Äthylenglykoldimethyläther, mit Alkalicyclopentadienyl und überschüssigem Diolefin (Darstellung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_6$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{IrC}_5\text{H}_6$  [29, 30].

b) Einwirkung eines Di- oder Oligoolefins auf Cyclopentadienyl-kobalt-dicarbonyl gemäß



UV-Bestrahlung ist zur Erzielung guter Ausbeuten vielfach von Nutzen. Alkine, wie  $\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  oder  $\text{C}_2(\text{CH}_3)_2$ , reagieren ebenfalls mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$  zu Cyclopentadienyl-kobalt-cyclopentadienonen [134]. Analog entsteht aus  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$  und 2,3-Dimethylbutadien  $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_6\text{H}_{10}$  [134a].

c) Reaktion eines dimeren Diolefin-metall-halogenids mit Alkalicyclopentadienyl:



d) Reduktion von Di-aromaten-metall-kationen mit  $\text{NaBH}_4$  [31],  $\text{LiAlH}_4$  [31] oder Natriumamalgam [53], bei der ein Cyclopentadienyl- in einen Cyclopentadien-Rest umgewandelt wird.



[128] E. O. Fischer u. K. Fichtel, Chem. Ber. 94, 1200 (1961).

[129] K. Fichtel, Dissertation, Universität München, 1961.

[130] R. B. King, P. M. Treichel u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 83, 3593 (1961).

[131] A. Nakamura u. N. Hagihara, Bull. chem. Soc. Japan 33, 425 (1960).

[132] A. Nakamura u. N. Hagihara, Bull. chem. Soc. Japan 34, 452 (1961).

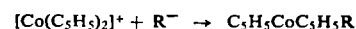
[133] H. P. Fritz u. H. Keller, Z. Naturforsch. 16b, 348 (1961).

[134] R. Markby, H. W. Sternberg u. I. Wender, Chem. and Ind. 1959, 1381.

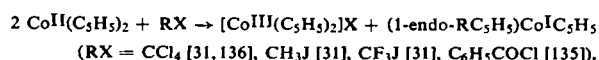
[134a] K. Bittler, Dissertation, Technische Hochschule München, 1962.

Analog gelingt die Darstellung von  $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{CoC}_5\text{H}_5\text{CH}_3$  [31] aus  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2]^+$  und von  $\text{C}_6\text{H}_8\text{RuC}_6\text{H}_6$  [56] aus  $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{2+}$ .

Bei der nucleophilen Addition von Lithiumarylen oder -alkylen und Grignard-Verbindungen an das Kation  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$  entstehen 1-endo-substituierte Cyclopentadien-Komplexe [135].

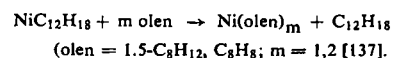


e) Metall-dicyclopentadienyle, wie  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , reagieren mit Alkyl- oder Acylhalogeniden gleichfalls zu Diolefin-Metall-Cyclopentadienyl-Verbindungen.

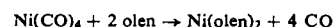


## 7. (olen)<sub>m</sub>Me

Bisher sind reine, ungeladene Olefin-Metall-Komplexe nur vom Nickel beschrieben worden. Über das aus Nickelacetylacetonat und Cyclododeca-1.5.9-trien mit Ziegler-Katalysatoren erhaltene  $\text{NiC}_{12}\text{H}_{18}$  [137] gelingt die Darstellung von Di-cycloocta-1.5-dien-nickel(0) und von wahrscheinlich polymerem Cyclooctatetraen-nickel(0).



Die Substitution der CO-Gruppen im  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ist nur mit Tetraphenylcyclopentadienon [87], Durochinon [51, 138] oder einem Gemisch von Durochinon und Oligoolefin (nor- $\text{C}_7\text{H}_8$  [139], 1,5- $\text{C}_8\text{H}_{12}$  [139],  $\text{C}_8\text{H}_8$  [138],  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$  [139]) möglich.



## Präparative Ergebnisse

Die bisher beschriebenen Di- und Oligoolefin-Metall-Komplexe sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Besprechung der einzelnen Verbindungen würde an dieser Stelle zu weit führen. Wir geben daher im folgenden einen Überblick über einige, besonders aktuelle Teile des Gebietes [\*].

### 1. Metall- $\pi$ -Komplexe mit Cyclobutadien-Liganden

Die Voraussage von Longuet-Higgins und Orgel [140], daß das bislang vergeblich gesuchte Cyclobutadien durch Komplexbildung stabilisiert werden könnte,

[135] E. O. Fischer u. G. E. Herberich, Chem. Ber. 94, 1517 (1961).

[136] S. Katz, J. F. Weiher u. A. F. Voigt, J. Amer. chem. Soc. 80, 6459 (1958).

[137] G. Wilke, Angew. Chem. 72, 581 (1960).

[138] G. N. Schrauzer u. H. Thyret, Z. Naturforsch. 16b, 353 (1961).

[139] G. N. Schrauzer u. H. Thyret, Z. Naturforsch. 17b, 73 (1962).

[\*] Eine vollständige Literaturzusammenstellung bietet die demnächst im Verlag Chemie erscheinende Monographie von E. O. Fischer und H. Werner: „Metall- $\pi$ -Komplexe mit di- und oligoolefinischen Liganden“.

[140] H. C. Longuet-Higgins u. L. E. Orgel, J. chem. Soc. (London) 1956, 1969.



Tabelle 1. Bisher beschriebene Di- und Oligoolefin-Metall-Komplexe

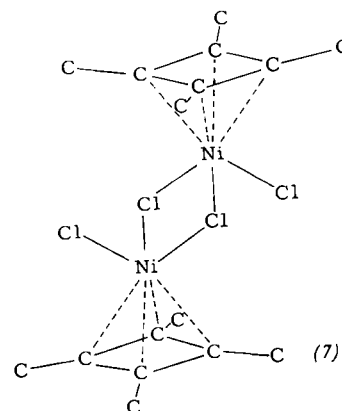
	V	Cr	Mo	W	Mn	Re	Fe	Ru	Co	Rh	Ir	Ni	Pd	Pt	Ag	Cu
Cyclobutadien							+		+			+	+		+	
Cyclopentadien						+	+		+	+	+				+	
Cyclopentadienon			+				+		+			+				
heterocycl. Diene							+									
Cyclohexadien	+	+	+		+		+	+	+						+	
Durochinon							+					+				
Norbornadien		+	+	+	+		+	+	+	+		+	+	+	+	+
Cycloheptatrien		+	+	+			+							+		
Cycloheptadien							+									
Cyclooctatetraen			+				+	+	+	+		+	+	+	+	+
Cyclooctadien		+	+	+	+		+	+	+	+		+	+	+	+	+
Liganden der	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_{10} \\ \text{C}_9\text{H}_{10} \end{array} \right\}$	+	+	+			+		+						+	
Summenformel		+	+	+			+									
Divinylbenzol							+									
Vinylcyclohexen							+									
Cyclododecatrien							+					+				
Acenaphthylen		+					+									
Dipenten														+		
Dicyclopentadien					+	+				+		+	+	+	+	+
Butadien	+		+		+		+		+	+				+		+
Pentadien							+									
Hexadien				+			+						+	+	+	
Hexatrien							+									
Octatrien							+									

wurde drei Jahre später durch die Auffindung von  $\text{C}_4\text{R}_4$ -Komplexen des Eisens, Nickels und Silbers und später bald auch des Kobalts und Palladiums bestätigt.

Die Darstellung dieser Komplexe ist außergewöhnlich:  $\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Fe}(\text{CO})_3$  entsteht neben zahlreichen anderen Fe-Komplexen bei der Einwirkung von Diphenylacetylen auf Eisencarbonyl [35],  $\text{C}_4(\text{CH}_3)_4\text{NiCl}_2$  erhält man aus 1,2-Dichlor-tetramethyl-cyclobuten und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in siedendem Benzol oder Äther [32, 33], und  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{Ag}]\text{NO}_3$  durch Schütteln einer aus 1,2,3,4-Tetrabrom-cyclobuten mit Li/Hg erhaltenen ätherischen Lösung mit gesättigter wäßriger  $\text{AgNO}_3$ -Lösung [34].

Röntgenographische Untersuchungen sprechen für einen ebenen, praktisch symmetrischen Vierring im  $\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Fe}(\text{CO})_3$  [141] und  $\text{C}_4(\text{CH}_3)_4\text{NiCl}_2$  [142, 143]. Die letztere Verbindung ist als 1:1-Benzol-Adduct im Kristallgitter dimer (7): jedes Ni-Atom ist an den Cyclobutadien-Ring und an drei Cl-Atome gebunden, von denen zwei mit dem zweiten Ni-Atom einen viergliedrigen Ring bilden. Die Methylgruppen liegen nicht ganz in der Ebene des  $\text{C}_4$ -Ringes, was auf sterische Wechselwirkung mit den Cl-Atomen zurückgeführt wird [143]. Die spektralen Eigenschaften von  $\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Fe}(\text{CO})_3$ ,

$\text{C}_4(\text{CH}_3)_4\text{NiCl}_2$ ,  $\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4\text{Fe}(\text{CO})_3$  [144] und  $\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NiCl}_2$  [144] sowie des aus  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2]$  [145] oder  $\text{PdCl}_2$  [145, 146] und  $\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  zugänglichen  $\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PdCl}_2$



stimmen mit der symmetrischen Struktur dieser Verbindungen überein. Die IR-Spektren [147] sind relativ bandenarm und – bei gleichen Liganden – untereinander sehr ähnlich. Nach Messungen der kernmagnetischen Resonanz

[141] R. P. Dodge u. V. Schomaker, Nature (London) 186, 798 (1960).

[142] J. D. Dunitz, H. C. Mez, O. S. Mills, P. Pauling u. H. M. M. Shearer, Angew. Chem. 72, 755 (1960).

[143] J. D. Dunitz, H. C. Mez, O. S. Mills u. H. M. M. Shearer, Helv. chim. Acta 45, 647 (1962).

[144] W. Hübel et al., unveröffentlicht.

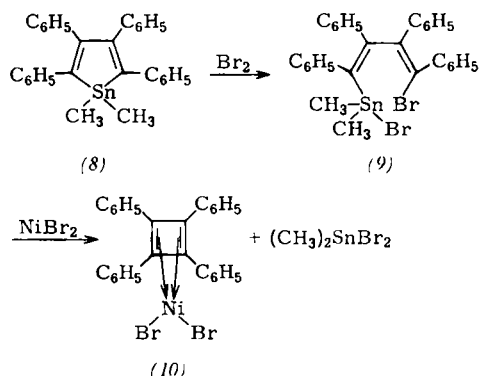
[145] A. T. Blomquist, 141. Meeting Amer. chem. Soc., Washington, März 1962, Abstracts S. 25–0.

[146] L. Malatesta, G. Santarella, L. Vallarino u. F. Zingales, Angew. Chem. 72, 34 (1960).

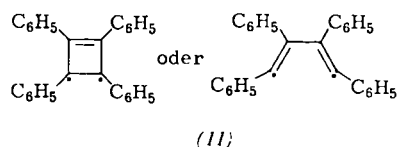
[147] H. P. Fritz, Z. Naturforsch. 16b, 415 (1961).

[148] liegt auch im  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{Ag}]\text{NO}_3$  ein monomerer  $\text{C}_4$ -Ring vor. Das NMR-Spektrum der Substanz in gesättigter  $\text{D}_2\text{O}/\text{AgClO}_4$ -Lösung zeigt nur ein scharfes Signal, dessen Lage bei auffallend tiefen Feldern ( $\tau = 2,7$ ) dem Ringstrom eines gespannten, konjugierten, cyclischen Systems zugeschrieben wird.

Das blauschwarze, thermisch sehr stabile  $\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NiBr}_2$  [149] (10) verdient wegen seiner originellen Synthese



Erwähnung. Beim Zerfall von (9) wird die Lösung grün, was ein Diradikal (11)



vermuten läßt [149], wie es für den Grundzustand des Cyclobutadiens gefordert wurde.

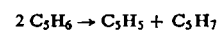
$\text{C}_4\text{R}_4$ -Co-Komplexe der Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  [132],  $[\text{Co}_4\text{Hg}_2(\text{CO})_{12}(\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2)]$  [150],  $[\text{Co}_6\text{Hg}_3(\text{CO})_{16}(\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2)_2]$  [150] und  $[\text{Co}_2\text{Hg}(\text{CO})_4(\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2)]_n$  [150] sind aus  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_8\text{H}_8$  oder  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  und Alkinen dargestellt worden.

## 2. Metall- $\pi$ -Komplexe mit Cyclohexadien- und Cyclohexadienyl-Liganden

Die Versuche, in Metallocarbonylen und Aromaten-Metallocarbonylen CO-Gruppen durch 1,3-Cyclohexadien zu ersetzen, haben in vielen Fällen zum Erfolg geführt. Dem ersten  $\text{Me-CO}$ -Komplex eines cyclischen Diolefins,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$  [20], folgten  $(\text{C}_6\text{H}_8)_2\text{Cr}(\text{CO})_2$  [45],  $(\text{C}_6\text{H}_8)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$  [45, 122],  $[\text{C}_6\text{H}_8\text{Co}(\text{CO})_2]_n$  [86, 113] ( $n = 1, 2$ ),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{CoC}_5\text{H}_5$  [86, 130],  $\text{C}_6\text{H}_8\text{VC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2$  [121],  $\text{C}_6\text{H}_8\text{MnC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2$  [127] und  $\text{C}_6\text{H}_8[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  [127]. Nach NMR-Messungen [45] enthalten alle diese Komplexe das 1,3- $\text{C}_6\text{H}_8$  in der unveränderten Dien-Konfiguration. Damit unterscheidet sich das Cyclohexadien vom Cyclopentadien, das mit Metallocarbonylen nicht zu Dien-, sondern zu Aromaten-, d. h. zu Cyclopentadienyl-Komplexen reagiert. Trotz zahlreicher Versuche gelang es bisher nicht, bei der Umsetzung von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{C}_5\text{H}_6$  ein  $\text{C}_5\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$  zu

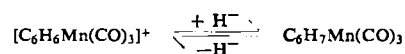
fassen; es bildete sich stets  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  [151]. Dieses Symmetrisierungsbestreben des Cyclopentadiens zeigt sich auch bei der Darstellung von Verbindungen wie  $\text{NiC}_{10}\text{H}_{12}$  [152] oder  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cr}(\text{CO})_2$  [153], in denen nicht zwei Dien-, sondern ein Dienyl- und ein Enyl-Ligand mit dem Zentralatom koordiniert sind ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_7$  [154] bzw.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_5\text{H}_7(\text{CO})_2$  [155]).

Eine solche „Disproportionierung“

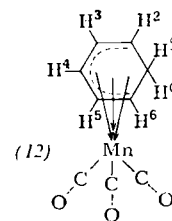


ist beim Cyclohexadien noch nicht beobachtet worden. Die oben erwähnten Verbindungen  $(\text{C}_6\text{H}_8)_2\text{Cr}(\text{CO})_2$  und  $(\text{C}_6\text{H}_8)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$  sind Bis-cyclohexadien- und nicht Cyclohexadienyl-cyclohexenyl-Komplexe [45].

Der  $\text{C}_6\text{H}_7$ -Rest kann jedoch als Ligand auftreten. Winkhaus und Wilkinson hatten 1960 durch Reaktion von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  mit 1,3- $\text{C}_6\text{H}_8$  gelbes, an der Luft stabiles  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$  erhalten [156]. Im gleichen Jahr gelang im eigenen Arbeitskreis die Darstellung des isoelektronischen Kations  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$  [157] durch Hydrid-Abspaltung aus  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ . Cyclohexadienyl-mangan-tricarbonyl ist noch vorteilhafter durch Reduktion von  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$  mit  $\text{NaBH}_4$  in wäßriger Lösung oder mit  $\text{LiAlH}_4$  in Äther zugänglich [156, 158].



Eine rückläufige Umsetzung findet mit  $\text{CCl}_4$  oder anderen hydrid-abbauenden Verbindungen, wie Trityltetrafluorborat, statt. Die hierbei leicht eintretende Spaltung einer C-H-Bindung ist sicher in der sterischen Wechselwirkung eines Wasserstoffatoms ( $\text{H}_\alpha$ ) mit dem Metall begründet. Entsprechend findet sich im IR-Spektrum des  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$  [49, 158] eine ziemlich langwellige CH-Valenzschwingung bei ca.  $2810 \text{ cm}^{-1}$ . Drei  $\nu\text{-CO}$ -Banden weisen ferner auf eine im Vergleich zum  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  niedrigere Symmetrie hin, so daß eine freie Rotation des organischen Liganden um die Ring-Metall-Achse offenbar nicht mehr möglich ist. Damit stimmt das in  $\text{C}_6\text{H}_6$  aufgenommene NMR-Spektrum überein. Es zeigt, daß die Protonen  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^{3,5}$  und  $\text{H}^{2,6}$  [siehe (12)] nicht äquivalent sind, obwohl für die Kohlenstoffatome  $\text{C}^{2-6}$  etwa die gleiche  $\pi$ -Elektronendichte anzunehmen ist. Auch die Signale der Methylen-Protonen sind unterschiedlich verschoben ( $\text{H}^3 : \tau = 7,7$ ;  $\text{H}_\alpha : \tau = 8,44$ ), was ihre „exo“-



[151] Siehe hierzu: P. L. Pauson, Proc. chem. Soc. (London) 1960, 297.

[152] E. O. Fischer u. H. Werner, Chem. Ber. 92, 1423 (1959).

[153] E. O. Fischer u. K. Ulm, Z. Naturforsch. 15b, 59 (1960).

[154] E. O. Fischer u. H. Werner, Tetrahedron Letters 1961, Nr. 1, 17; M. Dubeck u. A. H. Filbey, J. Amer. chem. Soc. 83, 1257 (1961); D. Jones, G. W. Parshall, L. Pratt u. G. Wilkinson, Tetrahedron Letters 1961, Nr. 2, 48.

[155] E. O. Fischer u. K. Ulm, Chem. Ber. 94, 2413 (1961).

[156] G. Winkhaus u. G. Wilkinson, Proc. chem. Soc. (London) 1960, 311.

[157] E. O. Fischer u. R. D. Fischer, Angew. Chem. 72, 919 (1960).

[158] G. Winkhaus, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1961, 3807.

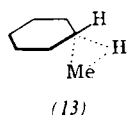
[148] H. Keller, Dissertation, Universität München, 1962.

[149] H. H. Freedman, J. Amer. chem. Soc. 83, 2194, 2195 (1961).

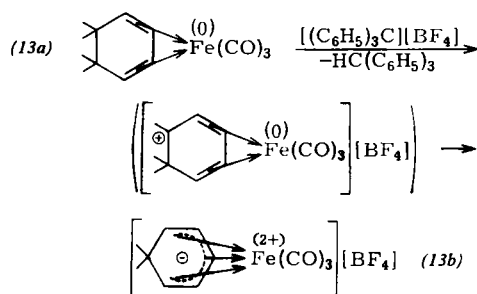
[150] U. Krücker u. W. Hübel, Chem. Ber. 94, 2829 (1961).

bzw. „endo“-Stellung zum Metall bestätigt. In der deuterierten Verbindung  $C_6H_5DMn(CO)_3$  fehlt das  $H\alpha$ -Signal im NMR- und die  $C-H\alpha$ -Valenzschwingung im IR-Spektrum [158].

Substituierte Cyclohexadienyl-mangan-tricarbonyl-entstehen aus den entsprechenden  $[ArMn(CO)_3]^+$ -Kationen ( $Ar$  = Toluol, Mesitylen, Hexamethylbenzol, Naphthalin) mit  $NaBH_4$  [158]. Es ist die Vermutung geäußert worden, daß hier zunächst eine Metall-Wasserstoff-Bindung entsteht und erst dann ein H-Atom zum Ring übergeht [158]. Als Zwischenzustand könnte eine Struktur vom Typ (13) auftreten [49].



Das gemäß (13a)  $\rightarrow$  (13b) dargestellte und in wäßriger Lösung beständige  $[C_6H_7Fe(CO)_3]^+$ -Kation [157] kann als Tetraphenylborat, Perchlorat oder Hexafluorophosphat gefällt werden. Mit nucleophilen Agentien



$R^-$  ( $R=H, CN$ ) reagiert es zu ungeladenen Cyclohexadien-eisen-tricarbonylen [49].

Die Cyclohexadienyl-Komplexe  $C_6H_7FeC_5H_5$  und  $C_6H_7ReC_6H_6$  erhält man durch Reduktion der Kationen  $[C_6H_6FeC_5H_5]^+$  bzw.  $[(C_6H_6)_2Re]^+$  mit  $LiAlH_4$  oder  $NaBH_4$  [56]. Dagegen bildet sich aus  $[(C_6H_6)_2Ru]^{2+}$  und  $NaBH_4$  grünes, kristallines  $C_6H_8RuC_6H_6$ , das auf Grund seines NMR-Spektrums als Dien-Benzol-Komplex und nicht als  $Ru(C_6H_7)_2$  aufzufassen ist [56]. Das analoge, orangefarbene  $C_6H_8FeC_6H_6$  entsteht in einer bemerkenswerten Reaktion bei der gleichzeitigen Einwirkung von 1,3- $C_6H_8$  und einer Alkyl-Grignard-Verbindung auf eine ätherische Suspension von  $FeCl_3$  [56a]. Die hier zu Tage tretende Aromatisierungstendenz des 1,3-Cyclohexadiens wird noch stärker bei einer neuartigen Dibenzol-chrom-Synthese aus  $CrCl_3$ ,  $C_2H_5MgBr$  und  $C_6H_8$  deutlich [159, 160].

Neben dem Cyclohexadienyl- ist auch der Cyclohexenyl-Rest,  $C_6H_9$ , als Ligand in Metall- $\pi$ -Komplexen bekannt. 1,3- $C_6H_8$  reagiert z. B. mit  $Pd(CO)Cl_2$  zu gelbem, kristallinem  $[C_6H_9PdCl]_2$ , dessen weitere Umsetzung mit Alkali-cyclopentadienyl zu  $\pi$ -Dienyl- $\pi$ -Enyl-Pd-Verbindungen führt [82, 161]. Das in Ausbeuten von 80–90 % zugängliche, recht stabile  $C_6H_9PdC_5H_5$  kann als Ausgangssubstanz zur Darstellung von  $Pd(0)$ -Komplexen wie  $[(C_6H_5)_3P]_4Pd(C_6H_{11}NC)_2Pd$  oder  $(iso-C_3H_7NC)_2Pd$  dienen [162].

[159] J. Müller, Diplomarbeit, Universität München 1962.

[160] E. O. Fischer, J. Müller u. P. Kuzel, Rev. Chim. (Bucarest), im Druck.

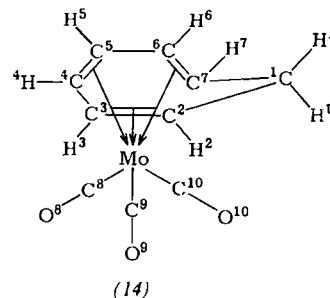
[161] E. O. Fischer u. H. Werner, Chem. Ber. 95, 695 (1962).

[162] E. O. Fischer u. H. Werner, Chem. Ber. 95, 703 (1962).

### 3. Metall- $\pi$ -Komplexe mit Cycloheptatrien- und Cycloheptatrienyl-Liganden

Nach der Synthese von Metall- $\pi$ -Komplexen mit symmetrisierten Fünf- und Sechsringen lag es nahe, analoge Verbindungen mit dem Cycloheptatrienyl- oder Tropylium-Kation darzustellen. Da erste Versuche mit  $C_7H_7$ -Salzen fehlschlagen [163], versuchte man, durch Umsetzungen von freiem  $C_7H_8$  mit Metallcarbonylen oder -salzen zum Ziel zu kommen. Dies gelang vorerst nur bei der Darstellung von orangefarbigem, diamagnetischem  $[C_7H_7PtBr_2]_2$  aus  $PtBr_4$  und Cycloheptatrien [164].

Die Einwirkung von  $C_7H_8$  auf  $Mo(CO)_6$  führte dagegen zu rotem, diamagnetischem  $C_7H_8Mo(CO)_3$  [22], d. h. zu einer Verbindung mit einem Trien- und nicht mit einem symmetrisierten Cycloheptatrienyl-Liganden (14) [47]. Die sechs  $sp^2$ -hybridisierten C-Atome des Ringes liegen in dieser Verbindung praktisch in einer Ebene, während die Methylengruppe nach außen abgespreizt ist; die drei CO-Reste weisen in bezug auf die Mo-Ring-Achse eine annähernd trigonale Symmetrie auf. Der Abstand  $C^2-C^7$  (2,52 Å) schließt eine Überlappung der freien p-Orbitale dieser Kohlenstoffatome aus, so daß eine Betrachtung des Cycloheptatriens im  $C_7H_8Mo(CO)_3$  als „quasiaromatisches“ System nicht gerechtfertigt ist.



Echte Cycloheptatrienyl-Verbindungen der Zusammensetzung  $[C_7H_7Me(CO)_3]^+$  sind aus  $C_7H_8Mo(CO)_3$  und dem analog dargestellten  $C_7H_8Cr(CO)_3$  [115] durch Hydrid-Abspaltung mit Trityltetrafluorborat in fast quantitativer Ausbeute erhältlich [165–167]. Das Vorliegen eines gleichförmigen  $C_7$ -Ringes bestätigen die NMR- und IR-Spektren [49, 165, 168]: während in den ersteren nur ein scharfes Signal erscheint, sind in den letzteren (wie beim  $C_5H_5Mn(CO)_3$  und  $C_6H_6Cr(CO)_3$ ) wegen der höheren Symmetrie nur zwei CO-Valenzschwingungen zu beobachten.

Die Umsetzungen der Kationen vom Typ  $[C_7H_7Me(CO)_3]^+$  ( $Me = Cr, Mo$ ) mit nucleophilen Agentien können auf drei Wegen verlaufen:

[163] H. P. Fritz, Dissertation, Technische Hochschule München, 1958.

[164] E. O. Fischer u. H. P. Fritz, Z. physik. Chem. N.F. 17, 132 (1958).

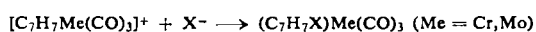
[165] H. J. Dauben jr. u. L. R. Honnen, J. Amer. chem. Soc. 80, 5570 (1958).

[166] H. J. Dauben jr., L. R. Honnen, T. J. Pratt u. D. J. Bertelli, 15. Southwest Regional Meeting, Amer. chem. Soc., Baton Rouge/La., Dez. 1959, Abstr. S. 89.

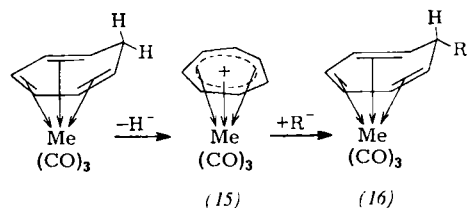
[167] J. D. Munro u. P. L. Pauson, Proc. chem. Soc. (London) 1959, 267.

[168] H. P. Fritz, Habilitationsschrift, Universität München, 1962.

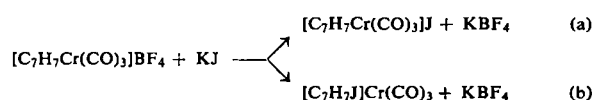
1. Anionen wie  $\text{H}^-$ ,  $\text{OCH}_3^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{J}^-$ , Diäthylmethylmalonat, tert.-Butylcyclopentadienyl addieren sich in Wasser, Alkohol oder Tetrahydrofuran an den Siebenring [167,169]



so daß auf dem Umweg über die Cycloheptatrienyl-Verbindungen (15)

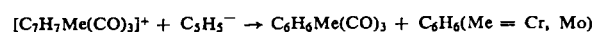


eine Substitution des Cycloheptatriens in den  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Me}(\text{CO})_3$ -Komplexen möglich ist (16). Als Zwischenstufe wären dabei Verbindungen vom Typ  $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Me}(\text{CO})_3]\text{X}$  möglich, da z. B. bei der Einwirkung von KJ auf  $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$  in Tetrahydrofuran eine Reaktionsverzweigung beobachtet wurde [49].



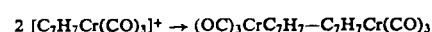
Längeres Rühren begünstigt hier die unter nucleophiler Addition verlaufende Bildung des Trien-Komplexes (b) aus dem salzartigen  $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{J}$ . Da in den IR-Spektren von  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{J})\text{Cr}(\text{CO})_3$  und  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{OCH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$  keine langwellige CH-Valenzschwingung auftritt, muß der Substituent eine „endo“-Stellung zum Zentralatom einnehmen [49].

2. Die Umsetzungen von Natriumcyclopentadienyl oder Natriumdiäthylmalonat mit Kationen vom Typ  $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Me}(\text{CO})_3]^+$  führen überraschenderweise zu einer Ringverengung [167,169].



Wie Markierungsversuche zeigten, entsteht der koordinativ gebundene Sechsring stets aus dem Cycloheptatrienyl- und nicht aus dem Cyclopentadienyl-Rest. Intermediär ist auch hier die Bildung von Komplexen  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{R})\text{Me}(\text{CO})_3$  mit substituierten Cycloheptatrienyl-Liganden anzunehmen, aus denen dann die CHR-Gruppierung herausgespalten wird [169].

3. Basische Substanzen wie KCN,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  oder Benzamid reagieren ebenfalls „anomal“ mit  $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{ClO}_4$  [169]. Die neben kleinen Mengen  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{R})\text{Cr}(\text{CO})_3$  als Hauptprodukte isolierten Verbindungen (Dicycloheptatrienyl) $\text{Cr}(\text{CO})_3$  und (Dicycloheptatrienyl)  $[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$  sind vermutlich durch reduktive Dimerisierung aus dem Cycloheptatrienyl-Komplex entstanden; ein zuerst gebildetes  $\text{Cr}(0)$ -Fragment könnte als Reduktionsmittel wirken. Mit Zinkstaub tritt die gleiche Umwandlung ein [169].



Die vom Vanadin bekannt gewordenen Cycloheptatrienyl-Verbindungen der Formel  $\text{C}_7\text{H}_7\text{VC}_5\text{H}_5$  [170] und  $\text{C}_7\text{H}_7\text{V}$

[169] J. D. Munro u. P. L. Pauson, J. chem. Soc. (London) 1961, 3475.

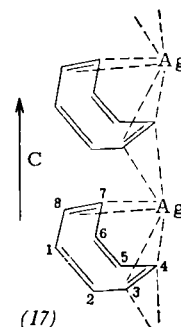
$(\text{CO})_3$  [171] sind aus  $\text{C}_8\text{H}_7$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$  bzw.  $\text{V}(\text{CO})_6$  zugänglich. Während die Struktur des purpurfarbenen  $\text{C}_7\text{H}_7\text{VC}_5\text{H}_5$  noch nicht gesichert ist, wurde die Molekelgestalt des dunkelgrünen, leicht flüchtigen  $\text{C}_7\text{H}_7\text{V}(\text{CO})_3$  röntgenographisch bestimmt [172]. Danach liegt auch hier eine typische „Sandwich“-Molekel mit einem annähernd oktaedrisch koordinierten Metallatom vor; die Ebene des  $\text{C}_7$ -Ringes liegt parallel zu der der Sauerstoffatome, wobei die Bindungsabstände  $\text{V}-\text{O}$  ca. 3,1 und  $\text{V}-\text{C}$ -Ring ca. 2,3 Å betragen. Damit ordnet sich das Cycloheptatrienyl-vanadintricarbonyl in die isoelektronische Reihe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3 - \text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3 - \text{C}_7\text{H}_7\text{V}(\text{CO})_3$  ein.

Auf die Existenz von Fe-Komplexen mit  $\text{C}_7\text{H}_8$ ,  $\text{C}_7\text{H}_9$  und  $\text{C}_7\text{H}_{10}$  als Liganden sei hier nur hingewiesen. Interessant ist vor allem, daß das Cycloheptadienyl-eisen-tricarbonyl-Kation  $[\text{C}_7\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$  sowohl aus  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$  durch Addition eines Protons [94,97] als auch aus  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_3$  durch Hydrid-Abspaltung mit Trityltetrafluorborat [97] entsteht.

#### 4. Metall- $\pi$ -Komplexe mit Cyclooctatetraen-Liganden

Während für den freien Kohlenwasserstoff  $\text{C}_8\text{H}_8$  durch Untersuchung der Elektronenbeugung die Wannenform mit  $D_{2d}$ -Symmetrie sichergestellt werden konnte [173], ist der Achtring in Komplexen in verschiedenen Konfigurationen an das Zentralatom gebunden. Die unveränderte Wannenform liegt im kristallinen  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Ag}]\text{NO}_3$  vor [174]; jedes  $\text{C}_8\text{H}_8$ -Molekül ist hier an ein  $\text{Ag}^+$ -Ion gebunden, und diese  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Ag}]^+$ -Einheiten sind entlang der c-Achse des Kristalls aneinandergereiht (17). Die durchschnittliche Länge einer C=C- und C-C-Bindung beträgt 1,37 bzw. 1,46 Å. Das Metall liegt nicht symmetrisch zu den vier benachbarten Kohlenstoffatomen  $\text{C}^{3,4,7,8}$ , da die Ag-C-Abstände zwischen 2,5 und 2,85 Å schwanken. Es ist möglich, daß die  $\pi$ -Elektronen der Bindungen  $\text{C}^1-\text{C}^2$  und  $\text{C}^5-\text{C}^6$  zusätzlich in Wechselwirkung mit einem Ag-Atom einer benachbarten Kette treten, da im IR-Spektrum keine Bande einer freien C=C-Doppelbindung und im NMR-Spektrum in Benzonitril oder Dimethylsulfoxyd nur ein Protonensignal zu erkennen ist [81]. Die Bindung  $\text{Ag}-\text{C}_8\text{H}_8$  ist sicher stark polar, da im UV-Spektrum „charge-transfer“-Banden und im fernen Infrarot Ag-Ligand-Frequenzen fehlen [168].

Im  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  ist mit Sicherheit auch das ganze  $\pi$ -Elektronensystem des Cyclooctatetraens in die Bindung



[170] R. B. King u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 81, 5263 (1959).

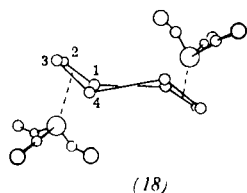
[171] R. P. M. Werner u. S. A. Manastyrskyj, J. Amer. chem. Soc. 83, 2023 (1961).

[172] G. Allegra u. G. Perego, Ric. sci., Parte II 1A, 362 (1961).

[173] O. Bastiansen, L. Hedberg u. K. Hedberg, J. chem. Physics 27, 1311 (1957).

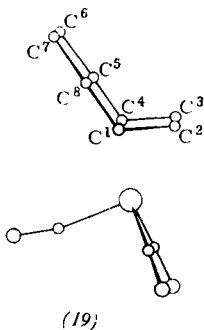
[174] F. S. Mathews u. W. N. Lipscomb J. Amer. chem. Soc. 80, 4745 (1958).

zum Metall einbezogen, doch hat der Achtring hier sesselförmige Gestalt (18) [175]. Jede  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe ist an ein nahezu planares  $\text{C}_4\text{H}_4$ -Fragment gebunden, in dem bei Berücksichtigung von  $\text{sp}^2$ -hybridisierten C-Atomen die  $\pi$ - $\pi$ -Überlappungsintegrale für  $\text{C}^2$ - $\text{C}^3$  etwa 0,25, für  $\text{C}^1$ - $\text{C}^2$  und  $\text{C}^3$ - $\text{C}^4$  jedoch nur etwa 0,11 betragen. Auf Grund der Bindungslängen kann die Wechselwirkung zwischen den beiden Hälften des  $\text{C}_8\text{H}_8$  als sehr gering angenommen werden [175].



Betrachtet man somit das  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  aus zwei  $-\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Hälften zusammengesetzt, so wird die auffallende Ähnlichkeit des IR-Spektrums mit dem des  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$  verständlich [81]. Die CO-Valenz-, CC-Valenz- und CH-Deformationsschwingungen haben für beide Verbindungen praktisch die gleiche Lage. Das NMR-Spektrum des  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  enthält zwei Resonanzlinien bei  $\tau = 4,4$  und  $6,9$ . Die ziemlich kurzwelligen UV-Maxima bei 259 und 363 m $\mu$  stimmen mit der geringen Beweglichkeit der  $\pi$ -Elektronen in der „Pseudo-Butadien-Struktur“ überein [81].

Eingehende Diskussionen hat die röntgenographische Strukturbestimmung des  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$  ausgelöst, nach der dem  $\text{C}_8\text{H}_8$ -Liganden eine bisher nicht bekannte Form zugewiesen wird (19) [176]: Die  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe ist nur mit einer Hälfte des Cyclooctatetraens verbunden, während der restliche Molekelteil in einer um  $41^\circ$  abgewinkelten Ebene liegt. Die  $\pi$ - $\pi$ -Überlappungsintegrale für  $\text{C}^4$ - $\text{C}^5$  und  $\text{C}^1$ - $\text{C}^8$  (ca. 0,25) schließen eine Wechselwirkung zwischen den beiden Ringhälften nicht aus [176].



Mit diesem Strukturbild (19) sind die IR- und NMR-Spektren [81] jedoch nur schwer in Einklang zu bringen. Im IR-Spektrum finden sich keine Banden, die nach Lage und Intensität freien, konjugierten Doppelbindungen entsprechen; von den nach der Symmetrie  $\text{C}_8$  zu erwartenden acht IR-aktiven  $\nu_{\text{CH}}$ -Banden sind außerdem höchstens vier zu erkennen [177]. Zusätzlich zeigt das NMR-Spektrum in so verschiedenartigen Lösungsmitteln wie Aceton, Acetonitril, Benzol,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ , Cyclohexan oder Pyridin [177] nur ein scharfes Signal, so daß eine gleich große Abschirmung

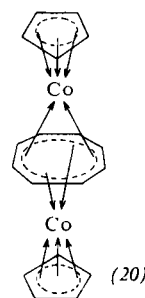
[175] B. Dickens u. W. N. Lipscomb, J. Amer. chem. Soc. 83, 489 (1961).

[176] B. Dickens u. W. N. Lipscomb, J. Amer. chem. Soc. 83, 4862 (1961).

[177] H. P. Fritz, Chem. Ber. 95, 820 (1962).

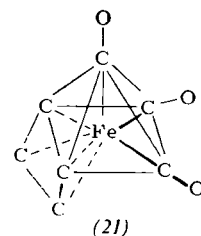
aller Ringprotonen anzunehmen ist. Möglicherweise verändert sich in Lösung durch Aufhebung der Gitterkräfte die Gestalt des  $\text{C}_8\text{H}_8$ -Liganden, wodurch die spektralen Beobachtungen eine Erklärung finden würden. Andererseits könnten auch die verschiedenen Konfigurationen verhältnismäßig leicht ineinander übergehen. Beim Wechsel von der Wannenn- in die Sessel-Form könnte dann die im  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$  gefundene Gestalt auftreten.

In den anderen bisher dargestellten  $\text{C}_8\text{H}_8$ -Komplexen ist die Struktur der Ringliganden noch nicht bekannt. Im  $\text{C}_8\text{H}_8\text{PtCl}_2$  [73] und  $\text{C}_8\text{H}_8\text{PdCl}_2$  [81] liegt wahrscheinlich wie im  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Ag}]\text{NO}_3$  ein wannenförmiger Achtring mit einem völlig delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem vor; die Verbindungen zeigen im NMR-Spektrum nur ein Protonensignal und im IR-Spektrum keine Valenzschwingungen freier Doppelbindungen [81]. Eine Wannenform des Cyclooctatetraens, in der jedoch nur zwei 1,5-ständige  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen mit dem Zentralatom koordiniert sind, wird für  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{RhCl}]_2$  [58],  $\text{C}_8\text{H}_8 \cdot 2\text{CuCl}$  [63, 81],  $\text{C}_8\text{H}_8\text{CoC}_5\text{H}_5$  [131, 133] und  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Ni}$  (Durochinon) [138] angenommen. Hier beobachtet man zwei Resonanzlinien im NMR-Spektrum und  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Banden bei etwa  $1620\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum. Beweise für die Existenz eines ebenen Achtrings gibt es bisher nur bei den Verbindungen  $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_8$  [81, 178] und  $\text{C}_8\text{H}_8(\text{CoC}_5\text{H}_5)_2$  [81, 133]; die letztere (20) ist das erste Beispiel eines hochsymmetrischen Komplexes mit „Vierfach-Kegel-Struktur“.



## 5. Metall- $\pi$ -Komplexe mit Butadien-Liganden

Wie bei den Reaktionen von Metallcarbonylen und -halogeniden mit Cyclohexa-1,3-dien, die zu Dien-, Dienyl- und Enyl-Verbindungen führen können, entstehen auch bei den Umsetzungen mit Butadien verschiedenartige und interessante Komplextypen. Zu den Metallverbindungen, in denen das  $\text{C}_4\text{H}_6$  unverändert als Dien vorliegt, gehört das auch historisch bedeutsame  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$  [7, 20]. Seine röntgenographisch bestimmte Struktur [46] (21) weist das Butadien in der cis-Form gebunden aus; die vier C-Atome liegen in einer Ebene, die jedoch nicht parallel zur Ebene der Kohlenstoffatome der drei CO-Gruppen ist. Alle C-C-Abstände des Kohlenwasserstoffs sind entsprechend der völligen Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen identisch geworden; sie sind mit 1,45 bis 1,46 Å etwas kürzer als eine Einfachbindung zwischen zwei  $\text{sp}^2$ -C-Atomen. Mit einer solchen Hybridisierung stimmt die Größe der C-C-C-Bin-



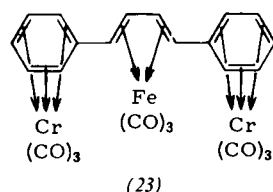
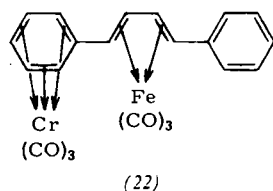
[178] H. P. Fritz u. H. Keller, Z. Naturforsch. 16b, 231 (1961).

dungswinkel ( $118^\circ$ ) überein. Das Eisen ist von allen Kohlenstoffatomen des Butadiens gleich weit entfernt und befindet sich etwa  $0,2 \text{ \AA}$  oberhalb der Pyramiden-Grundfläche [46].

Mit dieser Molekelgestalt stimmen die spektralen Eigenschaften des  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$  überein. Hervorgehoben werden muß die Lage der drei gleich intensiven Protonensignale im NMR-Spektrum bei  $\tau = 4,72, 8,32$  und  $9,78$  [31, 94]. Diese sehr unterschiedliche chemische Verschiebung der Protonen, die alle an gleichartig hybridisierten C-Atomen gebunden sind, ist nur durch ihre verschiedenen Abstände zum Metall zu erklären; die diesem am nächsten stehenden Protonen werden am meisten abgeschirmt und ihre Resonanzlinien daher bis in den „aliphatischen Bereich“ verschoben.

Analoge Verhältnisse trifft man bei anderen Butadien-Komplexen, wie  $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{Mo}(\text{CO})_2$  [121],  $[\text{C}_4\text{H}_6\text{Co}(\text{CO})_2]_2$  [111],  $\text{C}_4\text{H}_6\text{VC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2$  [121] oder  $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnC}_5\text{H}_5(\text{CO})$  [121] sowie bei den entsprechenden Isopren- und 2,3-Dimethylbutadien-Verbindungen. In jüngster Zeit sind NMR-Spektren von  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$  und  $\text{C}_4\text{H}_5\text{CH}_3\text{Fe}(\text{CO})_3$  aus vorgegebenen Werten der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstante berechnet worden. Es ergab sich gute Übereinstimmung mit den beobachteten Größen [148]. Aus dem Vergleich von Kopplungskonstanten in freiem und komplex gebundenem Isopren (in  $\text{C}_4\text{H}_5\text{CH}_3\text{Fe}(\text{CO})_3$ ) kann man außerdem folgern, daß die  $\pi$ -Elektronen im  $\text{C}_4\text{H}_5\text{CH}_3\text{Fe}(\text{CO})_3$  ebenso wie im  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_3$  vollständig delokalisiert sind [148].

Ein interessanter Verbindungstyp leitet sich vom 1,4-Diphenylbutadien ab. Diese Substanz reagiert mit Eisencarbonylen als Dien zum gelborangen, kristallinen  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$  [103, 104]. Bei der Umsetzung mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  fungiert das 1,4-Diphenylbutadien dagegen als Benzolderivat, so daß substituierte Aromaten-chromtricarbonyl der Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})_3$  bzw.  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$  entstehen. In ihnen ist die Butadien-Gruppierung im wesentlichen unbeeinflusst ge-

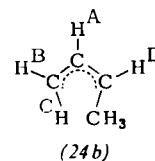
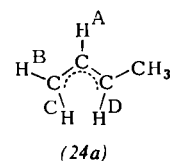


blieben, denn durch weitere Reaktion dieser Verbindungen mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  oder  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  erhält man gemischte Chromcarbonyl-eisen-carbonyl-1,4-diphenylbutadien-Komplexe der Struktur (22) oder (23) [103, 104]. Das  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  wirkt hier als olefinisches und als aromatisches System. Wahrscheinlich können auch andere substituierte Diolefine eine solche Doppelfunktion ausüben [103].

Butadien-eisen-carbonyl, in denen das Dien nur als einzähliger Ligand fungiert, sind ebenfalls bekannt. Dem

aus  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6$  und einem Halogenacceptor wie  $\text{ZnCl}_2$  dargestellten Kation  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_4\text{H}_6]^+$  [129], das aus wäßriger Lösung als Hexafluorophosphat gefällt werden kann und eine IR-Frequenz bei  $1626 \text{ cm}^{-1}$  zeigt, ließ sich in jüngster Zeit das  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_4$  an die Seite stellen [187]. Diese Substanz entsteht neben orangegelbem, kristallinem  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}_2(\text{CO})_8$  als destillierbare, äußerst licht- und luftempfindliche Flüssigkeit beim Einleiten von Butadien in eine Suspension von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in Hexan (Ausbeute: ca. 60%). Der unbeanspruchten Doppelbindung entspricht hier eine intensive Bande im IR-Spektrum bei  $1620 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Einwirkung von Butadien auf Metallcarbonyl-Verbindungen hat auch einen Weg zur Darstellung von  $\pi$ -Methallyl-Komplexen eröffnet. Eine 1952 aus  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  und  $\text{C}_4\text{H}_6$  erhaltene Verbindung „ $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{Co}$ “ [179] erwies sich später als  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{Co}$  [180]. Sie ist auf Grund des NMR-Spektrums [181] als  $\pi$ -Methallyl-kobalt-tricarbonyl  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_3$  zu formulieren. Der  $\text{C}_4\text{H}_7$ -Rest stellt darin ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem dar, das formal als zweizähliger Ligand betrachtet werden kann. Da sich die  $\text{CH}_3$ -Gruppe zum mittleren Proton  $\text{H}_A$  sowohl in cis- als auch in trans-Stellung befinden kann, (24a) und (24b), sind bei allen  $\pi$ - $\text{C}_4\text{H}_7$ -Metallverbindungen zwei Isomere zu erwarten, die beim  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_3$  auch nachgewiesen wurden [181].



Die Bildung des  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_3$  aus  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  und  $\text{C}_4\text{H}_6$  ist wohl so zu verstehen, daß sich ein H-Atom und der  $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ -Rest an das Dien, wahrscheinlich in cis-Stellung, addieren und daß aus dem so gebildeten  $\sigma$ -Methallyl-Komplex unter CO-Abspaltung der  $\pi$ -Methallyl-Komplex entsteht [182]. Ähnlich wie  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  reagieren  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$  und  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  mit Butadien zu  $\pi$ - $\text{C}_4\text{H}_7\text{CrC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2$  [121, 183] bzw.  $\pi$ - $\text{C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_4$  [184]; im letzteren Fall ist es gelungen, die Zwischenstufe des  $\sigma$ - $\text{C}_4\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_5$  als gelbe, leicht destillierbare Flüssigkeit zu isolieren. Eine Verbindung mit  $\pi$ -Methallyl-Struktur ist überraschenderweise auch das aus  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2]$  und  $\text{C}_4\text{H}_6$  erhaltene „Butadien-palladiumdichlorid“, das von Slade und Jonassen [62] als dimer, von Coates [185] dagegen als monomer bezeichnet wurde. Nach NMR-Messungen [186] liegt jedoch kein Dien-Komplex, sondern ein  $[(\pi\text{-C}_4\text{H}_6\text{Cl})\text{PdCl}]_2$ , d. h. ein Substitutionsprodukt des dimeren  $\pi$ -Allyl-palladium-chlorids vor.

Eingegangen am 13. Juli 1962 und am 9. August 1962 [A 254]

[179] W. W. Prichard, US.-Patent 2600671 (Juni 1952).

[180] H. B. Jonassen, R. J. Stearns u. J. Kenttämä, J. Amer. chem. Soc. 80, 2586 (1958).

[181] D. W. Moore, H. B. Jonassen u. T. B. Joyner, Chem. and Ind. 1960, 1304.

[182] Siehe hierzu: R. F. Heck u. D. S. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 83, 4023 (1961).

[183] H. P. Fritz, H. Keller u. E. O. Fischer, Naturwissenschaften 48, 518 (1961).

[184] W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muetterties u. B. W. Howk, J. Amer. chem. Soc. 83, 1601 (1961).

[185] Siehe [48], S. 339.

[186] B. L. Shaw, Chem. and Ind. 1962, 1190.

[187] H. D. Murdoch u. E. Weiss, Helv. chim. Acta 45, 1156 (1962).