

ANGEWANDTE CHEMIE

89. Jahrgang 1977

Heft 1

Seite 1–66

Neue Varietäten von Sandwichkomplexen^{**}

Von Helmut Werner^[*]

Metallsandwichkomplexe des klassischen Typs $M(C_nH_n)_2$ und damit in Beziehung stehende Strukturanaloga zeichnen sich dadurch aus, daß ein Zentralatom durch seine Liganden „sandwichartig“ koordiniert ist. Eine Erweiterung dieses Strukturprinzips ist in den letzten Jahren insofern gelungen, als auch *mehrkernige* Komplexe mit sandwichartigem Aufbau zugänglich wurden. Die Tripeldeckersandwichkomplexe sind die bekanntesten davon. Der vorliegende Aufsatz faßt die Befunde auf diesem aktuellen Teilgebiet zusammen und weist zugleich auf den Nutzen kinetischer und mechanistischer Untersuchungen für die Erschließung neuer Synthesewege in der Organometallchemie hin.

1. Einleitung

Die Chemie der Sandwichkomplexe feiert in diesen Monaten ein Jubiläum. Im zweiten Dezember-Heft 1951 der Zeitschrift „Nature“ erschien zunächst ein Beitrag von *Kealy* und *Pauson* mit dem Titel „A New Type of Organo-Iron Compound“, in dem über die Darstellung einer Verbindung der Zusammensetzung $FeC_{10}H_{10}$ berichtet wurde^[1a]. Wenig später, im März-Heft 1952 des Journal of the Chemical Society, beschrieben *Miller*, *Tebboth* und *Tremaine* die auf unabhängigem, aber ebenso unerwartetem Wege gelungene Synthese von „Dicyclopentadienyliron“^[1b]. Die ungewöhnlichen (man könnte sagen: provokativen) Eigenschaften dieser Substanz lösten eine wohl einmalige, für die Organometallchemie auf jeden Fall bahnbrechende Entwicklung aus. Ihre Anfangsstationen sind allgemein bekannt: Bereits wenige Monate nach dem Erscheinen der Publikation in „Nature“ unterbreiteten *Wilkinson*^[2a] und *Fischer*^[3a] einen korrekten Strukturvorschlag für die neue Verbindung, *Woodward*^[4a] wies auf ihren „aromatischen Charakter“ hin (und kreierte damit zugleich den Namen „Ferrocen“) und

ebenfalls noch 1952 wurden die ersten Dicyclopentadienylkomplexe anderer Übergangsmetalle aus der Taufe gehoben^[5a].

Heute – 25 Jahre nach der Geburt des Ferrocens – ist die Chemie der Komplexe $M(C_5H_5)_2$ ein weitgespanntes, etabliertes Gebiet. Zu dem thermodynamisch außerordentlich stabilen, der 18-Elektronen-Regel entsprechenden Ferrocen gesellen sich einerseits die elektronenärmeren „Metallocene“ mit $M = V$, Cr und Mn , andererseits aber auch die elektronenreicherer Verbindungen mit Co oder Ni als Zentralatom. Obwohl die Stellung des „Jubiläums“ $Fe(C_5H_5)_2$ als Paradebeispiel der Metallocene – vor allem in der allgemeinen chemischen Literatur – bisher weitgehend erhalten geblieben ist, haben Untersuchungen der letzten Jahre, insbesondere Studien über die Reaktivität der früher weniger beachteten Verbindungen $Co(C_5H_5)_2$ und $Ni(C_5H_5)_2$, Wege zu völlig neuen Typen von Organometallkomplexen mit Sandwichstruktur erschlossen. Über einige Pfade in dieses Neuland sei im folgenden berichtet.

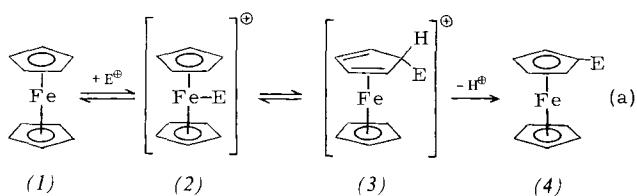
2. Tripeldeckersandwich-Komplexe

2.1. Synthetische Untersuchungen

Ferrocen (1) ist elektrophil sehr leicht substituierbar. Für den Mechanismus dieser Reaktion wird heute allgemein der folgende Vorschlag akzeptiert^[6a]:

[*] Prof. Dr. H. Werner
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

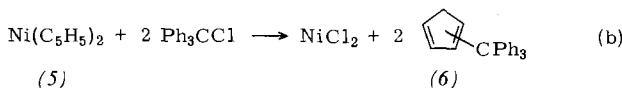
[**] Erweiterte Fassung eines Hauptvortrags bei der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Köln, September 1975.



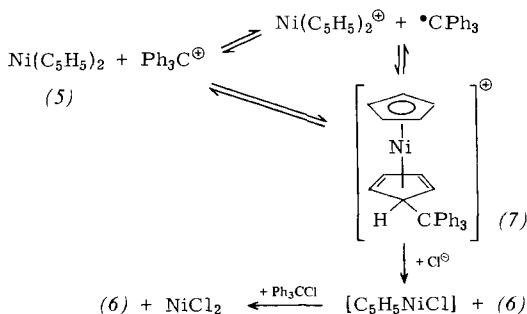
Danach erfolgt primär der Angriff eines Elektrophils *am Metall*, anschließend die Knüpfung einer Bindung C—E und schließlich unter Abspaltung eines Protons die Bildung des substituierten Komplexes (4). Die geringe Stabilität der Zwischenverbindung (3) wird damit erklärt, daß das Eisen hier nur eine 16-Elektronen-Konfiguration besitzt und daher dazu tendiert, in ein Teilchen mit 18-Elektronen-Anordnung überzugehen.

Wenn diese Deutung zutrifft, sollte ein zu (3) analoges Kation mit Ni statt Fe als stabil zu erwarten sein; es würde 18 Elektronen in der Valenzschale aufweisen. Da frühere Versuche zur Synthese von alkyl- oder acylsubstituierten Nickelocen ausgehend von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ erfolglos geblieben waren^[7], verwendeten wir bei unseren 1970 begonnenen Untersuchungen zunächst Triphenylmethyl-Reagentien.

Nickelocen (5) reagiert mit $\text{Ph}_3\text{CCl}^{\oplus}$ in Nitromethan rasch und quantitativ nach Gleichung (b) zu (6), einem Isomerengemisch aus 1- und 2-Triphenylmethylcyclopentadien^[8].



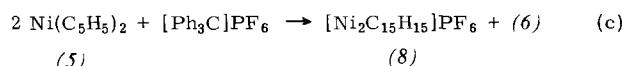
Für den Reaktionsmechanismus stellten wir folgenden Vorschlag zur Diskussion:



Schema 1

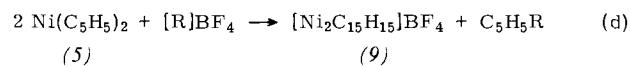
Das Kation (7) wurde dabei als kinetisch sehr labil angenommen und sollte – selbst mit schwachen Lewis-Basen – unter Spaltung der Nickel-Diolefin-Bindung weiterreagieren.

Um eine solche Reaktion zu verhindern (und zugleich das Komplexbildung durch ein großvolumiges Anion abzufangen), setzten wir Nickelocen mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^{\text{PF}_6}$ um. Das Ergebnis war mehr als überraschend. Statt des erwünschten Komplexes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{CPh}_3)]\text{PF}_6$ bildete sich eine schwarzbraune, bemerkenswert stabile Verbindung (8), und zwar bei Einhaltung des in Gleichung (c) angegebenen Molverhältnisses in quantitativer Ausbeute^[9].

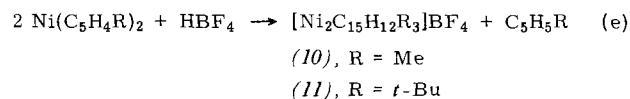


[*] Abkürzungen: Me = CH_3 , Et = C_2H_5 , Pr = C_3H_7 , Bu = C_4H_9 , Cp = C_5H_5 , Ph = C_6H_5 , Tol = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

Aus (5) und $[\text{Ph}_3\text{C}]^{\text{BF}_4}$ entsteht ein analoges Produkt (9). Die gleiche Verbindung ist [siehe Gleichung (d)] auch ausgehend von $[\text{Ph}_2\text{CH}]^{\text{BF}_4}$, $[\text{C}_7\text{H}_7]^{\text{BF}_4}$, $[\text{OMe}_3]^{\text{BF}_4}$ und HBF_4 zugänglich.



Das System HBF_4 /Propionsäureanhydrid hat sich ebenso zur Synthese der Methyl- und *tert*-Butylcyclopentadienyl-Komplexe (10) und (11) bestens bewährt^[10].



Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von (8) und (9) zeigen in $[\text{D}_3]$ -Nitromethan je zwei scharfe Singulets im Intensitätsverhältnis 2:1, die sich auch beim Erwärmen oder Abkühlen nicht verändern. Dies legt die Vermutung nahe, daß das Kation $[\text{Ni}_2\text{C}_{15}\text{H}_{15}]^{\oplus}$ drei symmetrisch π -(*pentahapto*)-gebundene Cyclopentadienyl-Liganden enthält, von denen zwei äquivalent sein sollten. Die Idee vom Aufbau eines Komplexes mit einer Tripeldeckersandwich-Struktur – die bereits einer der Väter der Sandwichverbindungen aufgegriffen hatte^[11] – erschien damit verwirklicht.

Die endgültige Bestätigung ließ allerdings noch mehr als ein Jahr auf sich warten. Aufgrund der außerordentlichen Reaktivität von (8) sowie (9) gegenüber Lewis-Basen schieden die meisten für solche salzartigen Komplexe geeigneten Lösungsmittel aus, und es gelang erst nach vielen vergeblichen Versuchen, Einkristalle von (9) aus Propionsäureanhydrid zu erhalten. Das Resultat der Kristallstrukturuntersuchung bestätigte die von uns vorhergesagte Struktur des $[\text{Ni}_2\text{C}_{15}\text{H}_{15}]^{\oplus}$ -Ions^[12]. Wie Abbildung 1 zeigt, befinden sich die beiden Nickelatome zwischen drei parallel zueinander angeordneten Fünfringen, die weder exakt eine gestaffelte („*staggered*“) noch eine verdeckte („*eclipsed*“)-Konformation einnehmen. Die Abstände Ni—Ringmitte zu den äußeren Ringen Cp_A und Cp_C sind mit 1.728 Å (Mittelwert) signifikant kürzer als diejenigen zu dem mittleren Ring Cp_B , die 1.788 Å (Mittelwert) betragen.

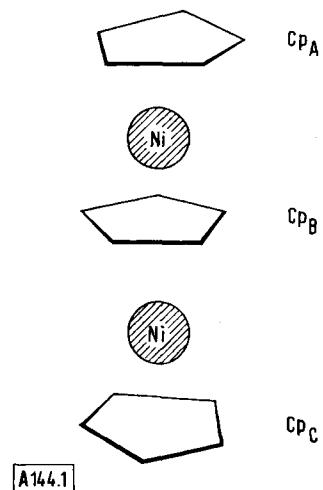
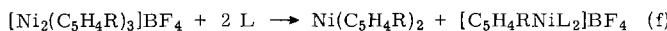
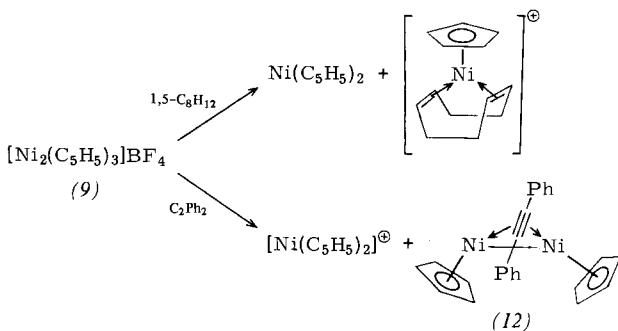


Abb. 1. Struktur des Tris(η -cyclopentadienyl)dinickel-Kations, $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^+$.

Mit diesem Befund ist die Reaktivität der Verbindungen (8)–(11) in vollem Einklang. Setzt man eines der Komplexsalze mit einer Lewis-Base L wie z. B. PR_3 , $\text{P}(\text{OR})_3$, AsR_3 oder Pyridin um, so entsteht gemäß Gleichung (f) $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2$ und das Salz des entsprechenden kationischen Monocyclopenta-dienylnickel-Komplexes^[13].

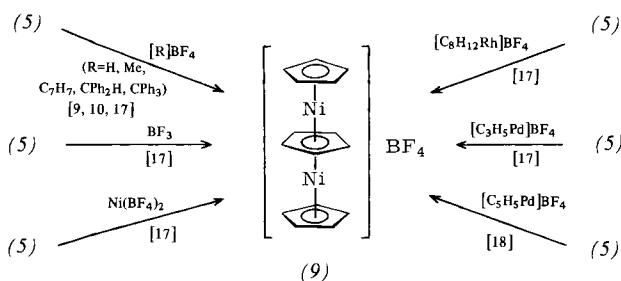


Der Mechanismus dieser Substitutionsreaktion läßt sich so verstehen, daß durch den Angriff der Lewis-Base L an einem der Nickelatome ein „Stockwerk“ des Tripeldeckersandwiches abgetragen wird und sich das entsprechende Fragment $\text{C}_5\text{H}_4\text{RNiL}^\oplus$ durch Addition eines weiteren Moleküls L stabilisiert. Mit Chelatliganden L–L (z. B. diphos = Ethylenbis(diphenylphosphoran) oder bpy = 2,2'-Bipyridyl) entstehen die Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_4\text{RNi}(\text{L–L})]\text{BF}_4$ ^[13]. Analog ist es auch erstmals gelungen, kationische Diolefin-Nickelkomplexe $[\text{C}_5\text{H}_4\text{RNi}(\text{dien})]^\oplus$ (dien = Norbornadien, 1,5-Cyclooctadien)



darzustellen und ihre Reaktionen mit Nucleophilen zu studieren^[14, 15]. Überraschenderweise bilden sich bei der Reaktion von (9) mit Tolan nicht $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_2\text{Ph}_2)_2]\text{BF}_4$ oder $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_4\text{Ph}_4]\text{BF}_4$, sondern es entstehen das Tetrafluoroborat des sonst nur schwierig in reiner Form zugänglichen Nickelocenium-Ions und der bereits früher beschriebene Neutralkomplex (12)^[16].

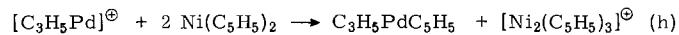
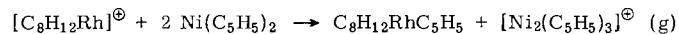
Zu dem in Gleichung (d) angegebenen Syntheseverfahren für (9) sind in letzter Zeit noch einige weitere hinzugekommen (siehe Schema 2). Sie stützen die Vorstellung, daß einer der beiden Cyclopentadienylringe von (5) bei Wechselwirkung mit einer Lewis-Säure offenbar leicht abgespalten werden kann und das dabei erzeugte Kation $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}^\oplus$ bereitwillig mit $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zum Tripeldeckersandwich reagiert.



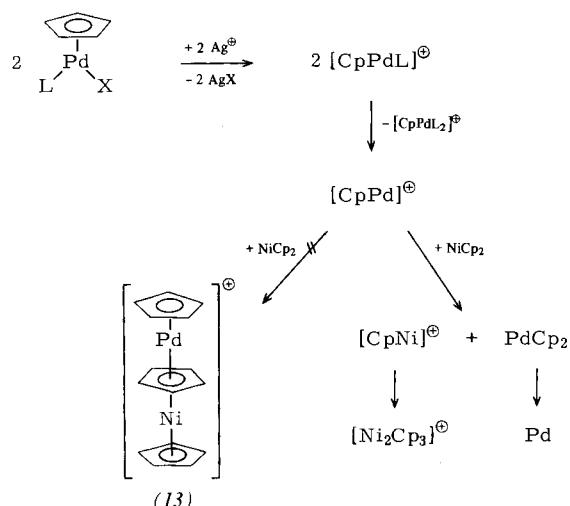
Schema 2

Eine besondere Erwähnung verdienen die Reaktionen von Nickelocen mit den 12-Elektronen-Spezies $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Rh}]^\oplus$ und $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Pd}]^\oplus$ sowie der 14-Elektronen-Spezies $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}]^\oplus$. Schrock und Osborn^[19] haben die beiden zuerst genannten Kationen aus den entsprechenden Chloriden $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}]_2$

bzw. $[\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl}]_2$ und AgPF_6 in Tetrahydrofuran in situ hergestellt und ihren koordinativ sehr ungesättigten Charakter durch zahlreiche Reaktionen mit Lewis-Basen bewiesen. Obwohl $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ sich z. B. gegenüber H^\oplus , R^\oplus oder BF_3 auch deutlich als Lewis-Base verhält, reagiert es mit $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Rh}]^\oplus$ oder $[\text{C}_3\text{H}_5\text{Pd}]^\oplus$ nicht unter „Aufstockung“ und Bildung der gewünschten Kationen $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhC}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5]^\oplus$ bzw. $[\text{C}_3\text{H}_5\text{PdC}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5]^\oplus$. Es ergibt vielmehr unter Ringligandentransfer^[20] die in den Gleichungen (g) und (h) angegebenen Cyclopentadienylrhodium- bzw. -palladium-Komplexe und $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^\oplus$ ^[17].



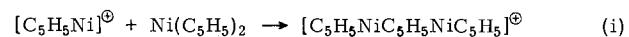
Die Synthese von (9) aus (5) und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}] \text{BF}_4$ war ein Zufallsbefund. Wir hatten beabsichtigt (siehe Schema 3), ausgehend von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(\text{L})\text{X}$ ($\text{L} = \text{PR}_3$, $\text{P}(\text{OR})_3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in situ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}]^\oplus$ herzustellen und durch dessen Umsetzung mit (5) einen „gemischten“ Tripeldeckersandwich (13) zu gewinnen. Nach NMR-Untersuchungen von Turner^[18] bildet sich zwar tatsächlich die gesuchte Zwischenstufe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}]^\oplus$ (neben sehr stabilem $[\text{C}_5\text{H}_5\text{PdL}_2]^\oplus$), sie reagiert jedoch mit (5) nicht unter Addition, sondern unter Ligandentransfer und Bildung von $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^\oplus$ ^[18].



Schema 3

2.2. Reaktionsmechanismus

In Anbetracht der verschiedenen Synthesemöglichkeiten für das Komplexkation $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^\oplus$ drängt sich die Frage auf, ob die in Schema 2 zusammengefaßten Reaktionen (die alle in praktisch *quantitativer Ausbeute* den Tripeldeckersandwich ergeben) über eine *gemeinsame* Zwischenstufe verlaufen oder nicht. Als am besten geeigneter Kandidat käme hierfür die (elektronenarme) 14-Elektronen-Spezies $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}]^\oplus$ in Frage, die mit dem (elektronenreichen) $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ nach Gleichung (i) reagieren könnte.

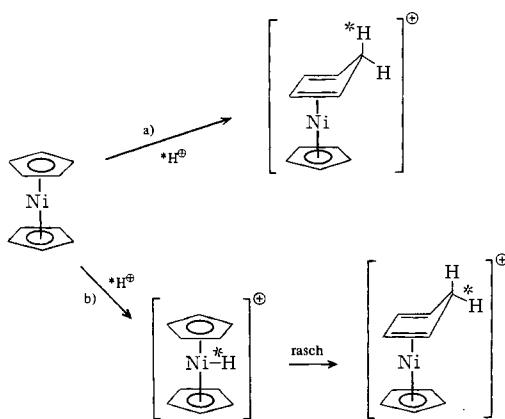


Eine solche *Ion-Molekül-Reaktion* hatten bereits Schumacher und Taubeneck^[21] als entscheidenden Schritt bei der Bildung

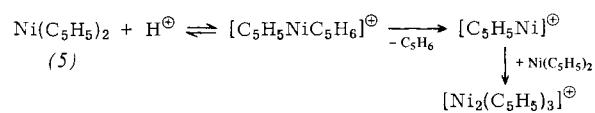
des Ions $[\text{Ni}_2\text{C}_{15}\text{H}_{15}]^{\oplus}$ im Massenspektrometer nachgewiesen. Vor kurzem gelang es uns, auf unvorhergesehenum Wege Salze des „Monodeckers“ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}]^{\oplus}$ auch in Substanz zu fassen. Ausgangspunkt war unsere anhaltende Neugierde an dem Bildungsmechanismus des strukturell so „einfach“ gebauten und lange gesuchten Komplexes $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^{\oplus}$.

In dem in Schema 1 dargelegten Vorschlag hatten wir für die Reaktion von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit $\text{Ph}_3\text{C}^{\oplus}$ eine Spezies $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{CPh}_3)]^{\oplus}$ als Zwischenstufe postuliert^[81]. Mit H^{\oplus} anstelle von $\text{Ph}_3\text{C}^{\oplus}$ sollte sich $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_6]^{\oplus}$ (ein Analogon zu den in Abschnitt 2.1 erwähnten Komplexen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{dien})]^{\oplus}$) bilden. Alle Versuche, dieses Kation bei Einwirkung von HBF_4 , HPF_6 , HBF_3OH oder H_2SO_4 auf (5) – auch bei -78°C – nachzuweisen, schlugen fehl. Erst bei Verwendung schwächerer Säuren hatten wir Erfolg. In wasserfreiem HF als Solvens reagiert Nickelocen vollständig zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_6]^{\oplus}$, das unter diesen Bedingungen einige Minuten stabil ist und NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden kann^[22]. Versuche, aus der HF-Lösung das Komplexbildung durch Zugabe einer Lewis-Säure wie z. B. BF_3 oder SbF_5 als stabiles Salz $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_6]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4$, SbF_6) zu fällen, führten überraschenderweise zur Isolierung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}]^{\oplus}\text{X}^{[22]}$. Leitfähigkeitsmessungen bestätigen das Vorliegen eines 1:1-Elektrolyten. Mit $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ reagiert $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}]^{\oplus}\text{BF}_4$ in Nitromethan augenblicklich und quantitativ zu (9), mit Triphenylphosphit entsteht $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]^{\oplus}\text{BF}_4$.

Die Frage nach dem *Ort* des Protonenangriffs am Sandwichkomplex (5) ließ sich ebenfalls klären. Prinzipiell stehen zwei Möglichkeiten offen: zum einen die direkte Addition von H^{\oplus} an einen der Cyclopentadienyl-Liganden, zum anderen ein Angriff von H^{\oplus} am Metall, gefolgt von einer Umlagerung unter Knüpfung einer C—H-Bindung. Im ersten Fall sollte das addierte Proton in der CH_2 -Gruppe des Cyclopentadiens eine *exo*-Position, im zweiten Fall hingegen eine *endo*-Position einnehmen. Das Erstere trifft zu. Im ^1H -NMR-Spektrum des aus (5) und CF_3COOD bei -18°C entstehenden Kations $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5\text{D}]^{\oplus}$ beobachtet man im Bereich der cycloaliphatischen Protonen statt des Signals eines AB-Systems (wie für $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_6]^{\oplus}$) nur ein durch H-D-Kopplung etwas verbreitetes Singulett, dessen chemische Verschiebung sehr gut mit derjenigen für das *endo*-Methylenproton in dem nicht deuterierten Kation übereinstimmt^[23].



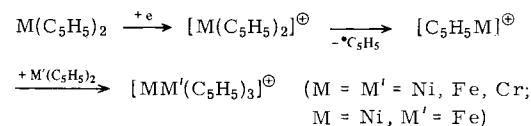
Für die Bildung des Tripledeckersandwiches aus (5) und HX (vorzugsweise HBF_4 in Propionsäureanhydrid^[10]) nehmen wir somit folgende Reaktionssequenz an^[24]:



Als wichtig bleibt festzuhalten, daß Nickelocen und Ferrocen unterschiedlich mit Säuren wie z. B. HBF_4 reagieren. Während im Falle des Nickelkomplexes der Angriff des Protons sich eindeutig auf einen der *Ringliganden* richtet, reagiert der Eisenkomplex zu $[\text{HFe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{\oplus}$, d. h. es findet hier ein bevorzugter Angriff am *Metall* statt^[17]. Diese letztere Aussage ist in Einklang mit dem in Gleichung (a) formulierten Vorschlag über den Verlauf der elektrophilen Substitution des Ferrocens.

2.3. Die 30-Elektronen/34-Elektronen-Regel

Wir haben uns auch nachhaltig bemüht, Tripledeckersandwich-Komplexe von anderen Übergangsmetallen zu synthetisieren. Schumacher und Taubenest^[21] hatten bei ihren vielbeachteten Experimenten nicht nur die Bildung von $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^{\oplus}$, sondern auch die von $[\text{Fe}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^{\oplus}$ und $[\text{FeNi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^{\oplus}$ im Massenspektrometer nachweisen können. King^[25] sowie Müller und Fender^[26] konnten diese Ergebnisse später ergänzen und bestätigen. Nach übereinstimmender Ansicht ist der Verlauf der Reaktionen, die zu den Ionen $[\text{MM}'(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^{\oplus}$ führen, wie folgt zu formulieren:



Im Schlenk-Rohr ließen sich entsprechende Umsetzungen – mit Ausnahme der Reaktion von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}]^{\oplus}$ mit $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ – bisher nicht nachvollziehen. $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{BF}_4$, das aus $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und HBF_4 in Propionsäureanhydrid leicht zugänglich ist^[17], reagiert beim Erhitzen mit $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ nicht zu dem gewünschten Zweikernkomplex, und ebenso ist auch bei der Thermolyse eines Gemisches von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{BF}_4$ und $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ kein Tripledeckersandwich nachzuweisen. Die Reaktion von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}]^{\oplus}\text{BF}_4$ ^[22] mit $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ergibt nicht $[\text{FeNi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ (obwohl im Massenspektrometer $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}]^{\oplus}$ mit $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zu $[\text{FeNi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^{\oplus}$ reagiert^[21]), sondern führt unter Oxidation des Ferrocens zu $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{BF}_4$.

Eine Erklärung für diese vergeblichen Syntheseversuche gibt eine soeben erschienene Arbeit von Hoffmann et al.^[27]. Anhand von EHT-MO-Berechnungen kommen die Autoren zum Resultat, daß Tripledeckersandwich-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MC}_5\text{H}_5\text{MC}_5\text{H}_5]$ sowie $[(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]$ mit 30 und 34 Valenzelektronen stabil sein sollten. Ein Auszug des berechneten MO-Schemas ist in Abbildung 2 wiedergegeben.

Danach sind sechs energetisch tiefliegende Orbitale (a'_1 , e'_2 und a''_2) und zwei Paare entarteter Orbitale (e'_1 und e''_1) deutlich höherer Energie als wesentlich anzusehen. In der 34-Elektronen-Spezies $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^{\oplus}$ ist das e'_1 -Orbital (das schwach antibindend bezüglich der Bindungen $\text{Ni}-\text{Cp}_A$ sowie $\text{Ni}-\text{Cp}_B$ – vgl. Abbildung 1 – ist) mit vier Elektronen besetzt, während es in den von Grimes et al.^[28] entdeckten Komplexen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_4\text{R})\text{CoC}_5\text{H}_5]$ mit einem Carbaboran als

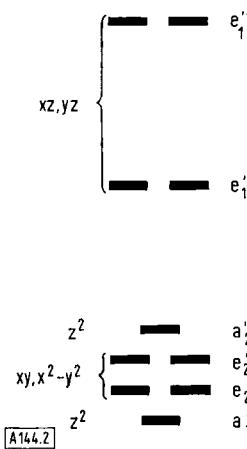
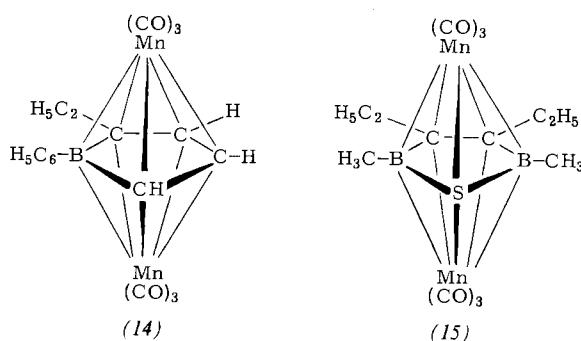


Abb. 2. Charakteristisches MO-Schema für Komplexe des Typs $M_2Cp_3^{\oplus}$ und $(CO)_3MCpM(CO)_3^{\oplus}$ (Ausschnitt).

brückenbildenden Liganden leer ist. Diesen 30-Elektronen-Spezies wäre ein $[Fe_2(C_5H_5)_3]^{\oplus}$ oder auch ein $[FeMn(C_5H_5)_3]$ an die Seite zu stellen, deren Synthese mit dem Handicap der außerordentlichen Stabilität (d.h. auch großen Bildungstendenz) des Ferrocens belastet ist.

Die Berechnungen von Hoffmann et al.^[27] über die bevorzugte Stabilität von tripeldeckersandwich-ähnlichen Komplexen mit 30 und 34 Valenzelektronen haben auch Unterstützung durch die kürzlich bekannt gewordene Darstellung von zwei $Mn_2(CO)_6$ -Verbindungen mit borhaltigen Heterocyclen als Brückenliganden, (14)^[29] und (15)^[30], gefunden.



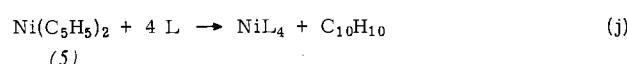
Strukturell analoge Verbindungen mit drei Gruppen X anstelle eines brückenbildenden Ringes sind schon länger bekannt. Hieber et al.^[31] haben bereits 1955 die Komplexanionen $[(CO)_3M(OH)_3M(CO)_3]^{3-}$ ($M=Cr, Mo$), White und Farona^[32] 1972 die entsprechenden Halogeno- und Pseudothalogeno-Verbindungen $[(CO)_3MX_3M(CO)_3]^{3-}$ ($M=Cr, Mo, W$; $X=$ Halogen, SCN, N_3 , OEt) synthetisiert, und Head und Nixon^[33] haben 1976 die Zweikernkomplexe $[\text{Ph}_3P(L)\text{ClRuCl}_3\text{RhCl}(L)_2]$ ($L=PPh_3, PBu_3$ etc.) mit zwei verschiedenen Metallzentren zugänglich gemacht. Die interessanten Tris(μ -hydrido)-Komplexe $[(CO)_3\text{ReH}_3\text{Re}(CO)_3]^{\oplus}$ ^[34a] und $[(\text{triphos})\text{FeH}_3\text{Fe}(\text{triphos})]^{\oplus}$ ($\text{triphos}=\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$)^[34b] gehören ebenfalls in diese Reihe.

Die Vorhersage erscheint nicht vermessbar, daß möglicherweise schon sehr bald eine breitere Palette analog gebauter 30-Elektronen- (und vielleicht auch 34-Elektronen-)Verbindungen existieren wird und daß der 30-Elektronen/34-Elektronen-Regel dann eine ähnlich große Bedeutung für Zweikernkomplexe wie der 18-Elektronen-Regel für Einkernkomplexe – vor allem mit π -Acceptorliganden – zukommt.

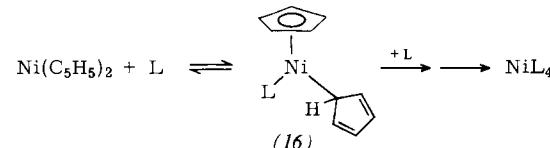
3. Reaktionen mit Lewis-Basen: Unerwartete Wege zu Mehrkernkomplexen

3.1. Das ambivalente Verhalten des Nickelocens

Nickelocen reagiert – wie die Synthese der Tripeldeckersandwich-Komplexe $[\text{Ni}_2(C_5H_5)_3]X$ gezeigt hat – mit Elektrophilen oder Lewis-Säuren R^{\oplus} unter Angriff von R^{\oplus} an einem der Ringliganden. Die aus PE-spektroskopischen Messungen^[35] bestimmte Ladungsverteilung $(C_5H_5^{\delta-})(\text{Ni}^{\delta+})(C_5H_5^{\delta-})$ läßt ein solches Reaktionsverhalten verständlich erscheinen. Entsprechend dieser Ladungsverteilung sollten Lewis-Basen L mit Nickelocen unter Angriff von L am Metall reagieren. Dies scheint auch zuzutreffen. Sowohl bei der Umsetzung von (5) mit $CO^{[36]}$ als auch bei den Reaktionen des Sandwichkomplexes mit tertiären Phosphanen oder Isocyaniden^[37] entstehen nach Gleichung (j) in sehr guter Ausbeute die Nickel(0)-Verbindungen NiL_4 .

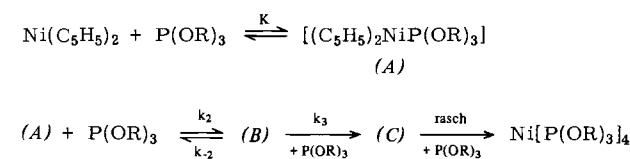


Ustyryuk et al.^[38] haben den Mechanismus dieser Ligandenverdrängungsreaktion so erklärt, daß primär durch Angriff von L am Nickel eine π - σ -Umlagerung eines Cyclopentadienyl-Liganden hervorgerufen wird und die so entstehende Zwischenstufe (16) mit weiterem L (möglicherweise unter anschließender Spaltung der $\text{Ni}-\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$ -Bindung) zu NiL_4 reagiert.



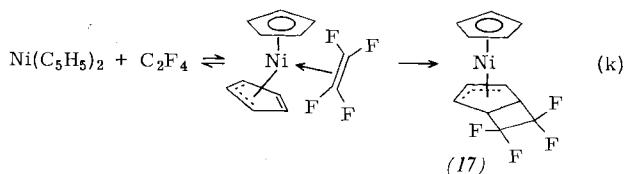
Erste Resultate der unabhängig von uns durchgeföhrten kinetischen Untersuchungen der Reaktion von Nickelocen mit tertiären Phosphiten $P(\text{OR})_3$ schienen diesen Vorschlag zu bestätigen^[39]. Es ergab sich ein Geschwindigkeitsgesetz 3. Ordnung, das unter der Annahme von „steady-state“-Bedingungen für (16) interpretiert wurde.

Eine Verfeinerung der Meßdaten ließ jedoch Zweifel an dem oben skizzierten, recht einfachen Bild des Reaktionsmechanismus aufkommen. Wie photometrische Messungen im Temperaturbereich von 0 bis 40°C (in dem die Reaktion nach Gleichung (j) nur sehr langsam verläuft) zeigten, bildet sich das 1:1-Addukt sehr rasch; die Gleichgewichtskonstante K beträgt ($R=C_2H_5$) $0.9 \pm 0.2 \text{ mol/l}$ bei 30°C in Dioxan^[40]. Für die Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht die Bildung des 1:1-Addukts, sondern die Weiterreaktion von (A) nach (B) und von (B) nach (C) bestimmend.



Eine plausible Annahme für die Struktur des 1:1-Adduktes (A) ist die eines *pentahapto*-Cyclopentadienyl-*trihapto*-cyclopentadienylnickel-phosphit-Komplexes. Eine entsprechende Änderung der Koordination von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ nach $\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5$ tritt

möglicherweise auch bei der Reaktion von Nickelocen mit Tetrafluorethylen auf^[41]; aus einem primär gebildeten $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)\text{C}_2\text{F}_4$ könnte durch intramolekulare, durch das Metall katalysierte [2+2]-Cycloaddition der Komplex (17) entstehen.



Der Strukturvorschlag für das aus $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{P}(\text{OR})_3$ erhaltene Addukt (A) ließ sich durch spektroskopische Messungen bisher nicht eindeutig bestätigen. In bezug auf den Reaktionsmechanismus blieb außerdem die Frage offen, was die genaue Zusammensetzung von (B) ist. Hier käme vor allem ein $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{P}(\text{OR})_3]_2$ (entstanden durch $\eta^3\text{-}\eta^1$ -Umlagerung des π -allylartig gebundenen Fünfrings) oder ein $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$ in Betracht. Verbindungen des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PR}_3)_2$ sind schon von Uhlig et al. isoliert worden^[42].

Wir sahen zwei Möglichkeiten, aus dem Dilemma, in das uns unsere kinetisch-mechanistischen Untersuchungen gebracht hatten, herauszukommen:

1. Statt des *paramagnetischen* Nickelocens sollte ein *ähnlich gebauter diamagnetischer* Komplex als Ausgangsverbindung für die Reaktion mit $\text{P}(\text{OR})_3$ (oder einer anderen Lewis-Base) verwendet werden. Dies böte eine Chance, durch NMR-Messungen (vermutlich bei tiefer Temperatur) Auskunft über die Struktur der bei dem Ligandenverdrängungsprozeß entstehenden Zwischenverbindung(en) zu erhalten.

2. Reaktionen eines Sandwichkomplexes $\text{M}(\text{C}_n\text{H}_n)_2$ mit einer Lewis-Base L müssen nicht – wie in Gleichung (j) – zur Spaltung *beider* Ring-Metall-Bindungen führen; es kann auch (unter Bildung einer Verbindung $\text{C}_n\text{H}_n\text{ML}_n$) zur Spaltung nur *einer* Ring-Metall-Bindung kommen. Beispiele sind für $n=5$ oder 6 und $\text{L}=\text{CO}$ oder PR_3 bekannt^[20, 43]. Ein solcher Prozeß sollte ein einfacheres Geschwindigkeitsgesetz ergeben, und dies wiederum könnte eine eindeutigere Aussage über den Reaktionsmechanismus ermöglichen.

3.2. Reaktionen von π -Allyl- π -Cyclopentadienyl-Metallkomplexen

3.2.1. Mechanistische Untersuchungen

Dem Nickelocen strukturell ähnlich ist das π -Allyl- π -cyclopentadienyl-nickel. Die Ebene der fünf C-Atome des Cyclopentadienyl- und die Ebene der drei C-Atome des Allyl-Liganden sind parallel und schließen das Metallatom sandwichartig ein. $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5$ (18) ist im Gegensatz zu Nickelocen ein 18-Elektronen-Komplex und damit *diamagnetisch*.

Bei den Reaktionen von (18) mit überschüssigem Phosphit erfolgt ebenso wie bei der Umsetzung von (5) mit $\text{P}(\text{OR})_3$ eine vollständige Ligandenverdrängung; es bildet sich



$\text{M} = \text{Ni}$; $\text{all} = \text{C}_3\text{H}_5$: (18)

$\text{M} = \text{Pd}$; $\text{all} = \text{C}_3\text{H}_5$: (19)

$2\text{-MeC}_3\text{H}_4$: (20)

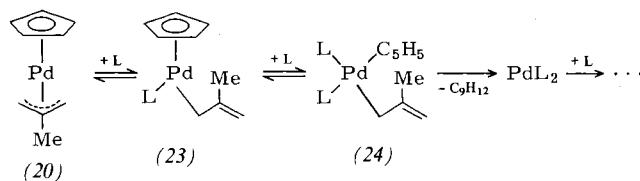
$2\text{-t-BuC}_3\text{H}_4$: (21)

$1,1,2\text{-Me}_3\text{C}_3\text{H}_2$: (22)

$\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]_4$ ^[40]. Die Palladiumkomplexe (19)–(22) reagieren analog.

Unter Bedingungen pseudoerster Ordnung fanden wir für die Umsetzung von (19) mit $\text{P}(\text{OPh})_3$ ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter, für die Umsetzung von (18) mit $\text{P}(\text{OEt})_3$, dagegen ein Geschwindigkeitsgesetz dritter Ordnung^[44]. Diese Ergebnisse begründen die Annahme eines Mehrstufenmechanismus, wobei als primäre Zwischenstufe entweder ein Komplex $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\sigma\text{-all})\text{P}(\text{OR})_3$ oder einer der Zusammensetzung $(\pi\text{-all})\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{P}(\text{OR})_3$ (C_5H_5 = *trihapto*- oder *monohapto*-Cyclopentadienyl-Ligand) infrage kommt.

Die zuerst genannte Alternative ließ sich NMR-spektroskopisch bestätigen^[45]. Bereits bei -50°C reagiert (20) mit L zum σ -Allyl-Komplex (23), dessen kinetische Stabilität entscheidend von L abhängt. Während für $\text{L}=\text{P}(\text{OMe})_3$ oberhalb 0°C sehr rasch eine Weiterreaktion zu PdL_4 (wahrscheinlich über (24) als intermediär gebildete Spezies) stattfindet, gelingt es für $\text{L}=\text{P}(i\text{-Pr})_3$, die Verbindung (23) zu isolieren^[46]. Die Kinetik ihrer Reaktion mit $\text{P}(i\text{-Pr})_3$ zu $\text{Pd}[\text{P}(i\text{-Pr})_3]_n$ wird zur Zeit untersucht.



Das dabei entstehende organische Produkt C_9H_{12} ist ein Allylcyclopentadien^[*]. Durch NMR-Messungen im System (22)/L ließ sich zeigen^[45], daß die Verknüpfung des Allylrestes mit dem Cyclopentadienylring am Kohlenstoffatom C_α stattfindet. Die zunächst gebildeten 5-Allylcyclopentadiene sind extrem labil und lagern sich ebenso wie 5-Alkylcyclopentadiene über [1,5]-H-Verschiebung zu den in 1-Stellung substituierten Isomeren um.

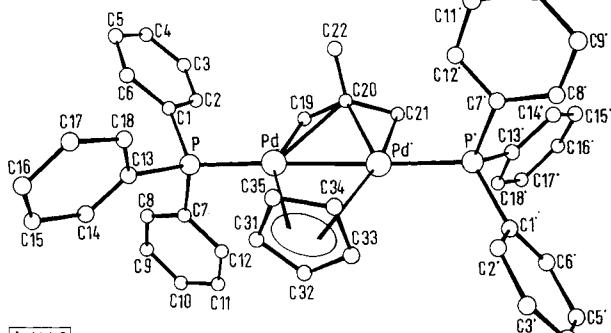
3.2.2. Überraschende Syntheseversuche

Unsere Bemühungen zur Isolierung der bei der Reaktion von (20) mit L primär entstehenden Zwischenverbindung (23) führten (zunächst mit $\text{L}=\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$ und PPh_3) zu einem unerwarteten Resultat^[47]. Während die σ -Allyl-Verbindung bei -50°C z. B. in Toluol kinetisch recht stabil ist, reagiert sie bei höherer Temperatur zu einem neuen Komplex, der im ^1H -NMR-Spektrum durch ein charakteristisches Tripllett für die Cyclopentadienylprotonen zu erkennen ist. Die von diesem Produkt erhaltenen Kristalle haben (für $\text{L}=\text{PPh}_3$) die Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_7)\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2$ (26).

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von (26) zeigt Abbildung 3. Die Verbindung besitzt eine nahezu lineare P–Pd–Pd–P-Anordnung mit einem Pd–Pd-Abstand von 2.679 Å, der dem Atomabstand in metallischem Palladium (2.74 Å) vergleichbar ist. Die parallel zueinander liegenden Cyclopentadienyl- und 2-Methylallyl-Liganden sind an *beide* Palladiumatome koordiniert und schließen die Metall-Metall-Bindung sandwichartig ein. Die Abstände Pd–C_P deuten an, daß der Fünfring im Kristall möglicherweise als *trihapto*-ge-

[*] Bei den Reaktionen von (22) mit überschüssigem L entsteht neben den erwarteten Allylcyclopentadienen auch Cyclopentadien und 2,3-Dimethylbutadien, wahrscheinlich aus der zu (24) analogen Zwischenverbindung. Die Ausbeute an den genannten Kohlenwasserstoffen hängt stark von L, dem Molverhältnis (22):L und der Temperatur ab [45].

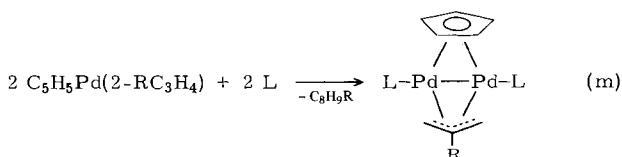
bundener Ligand vorliegt und zwei der fünf Kohlenstoffatome nur schwach an der Bindung zu den Metallatomen beteiligt sind. In Lösung lässt sich anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren eine Nichtäquivalenz der CH-Gruppen des Cyclopentadienylrings nicht belegen; auch bei -60°C findet man für die Ringglieder nur ein einziges scharfes Signal. Die Annahme liegt nahe, daß dieser Befund auf eine sehr schnelle Rotation des Rings um die durch den Ringmittelpunkt gehende, zur Pd—Pd-Bindung senkrechte Achse zurückzuführen ist und der Zweikernkomplex somit in Lösung eine fluktuierende Struktur besitzt.



A 144.3

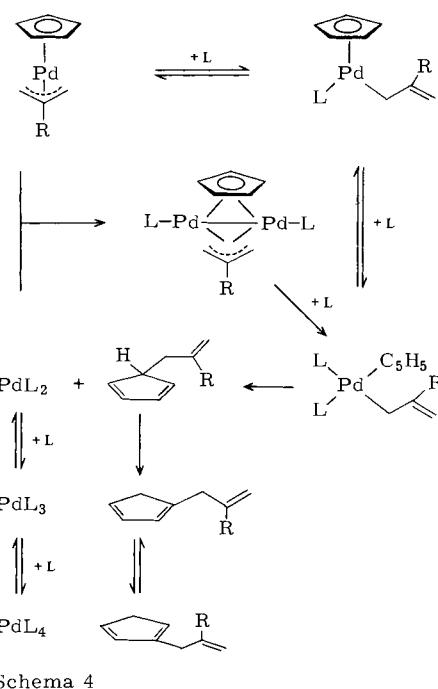
Abbildung 3. Kristallstruktur des Zweikernkomplexes (26).

Die zu (26) analogen Komplexe (25) und (27)–(35) können ebenfalls nach Gleichung (m) synthetisiert werden^[48]. Aus (20) bzw. (21) und $\text{P}(\text{i-Pr})_3$ entstehen zunächst die recht stabilen 1:1-Addukte $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\text{2-RC}_3\text{H}_4)\text{L}$ [siehe (23)], die bei höherer Temperatur (für $\text{R} = \text{t-Bu}$ erst bei 90°C) in Abwesenheit von überschüssigem L zu den Zweikernkomplexen (28) bzw. (34) reagieren. Die Kristallstruktur von (31) ist derjenigen von (26) völlig analog^[48]. Bei den Reaktionen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(\text{2-ClC}_3\text{H}_4)$ mit L im Molverhältnis 1:1 werden ausschließlich die σ -2-Chlorallyl-Derivate des Typs (23) erhalten, die teilweise bereits bei Raumtemperatur Allen eliminieren und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}$ bilden^[49]. Die Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{2-ClC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2\text{L}_2$ ist bisher nicht gelungen.



L/R	H	CH_3	$t\text{-C}_4\text{H}_9$
PPh_3	(25)	(26)	(32)
PPh_2Me		(27)	(33)
$\text{P}(\text{i-Pr})_3$		(28)	(34)
$\text{P}(\text{OMe})_3$		(29)	
$\text{P}(\text{OPh})_3$		(30)	
$\text{P}(\text{O-}o\text{-Tol})_3$		(31)	(35)

Für den Bildungsmechanismus der Zweikernkomplexe (25) bis (35) – die die ersten Beispiele eines Verbindungstyps sind, in dem ein C_5H_5 -Ligand sandwichartig an ein M_2 -Fragment gebunden ist – hatten wir aufgrund detaillierter NMR-spektroskopischer Untersuchungen den in Schema 4 zusammengefaßten Vorschlag zur Diskussion gestellt^[50].



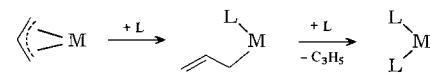
Schema 4

Dabei war die Annahme maßgebend, daß unter den gewählten Synthesebedingungen (Raumtemperatur, Molverhältnis $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(\text{2-RC}_3\text{H}_4) : \text{L} = 1:1$) der zweite Reaktionsschritt wesentlich rascher als der erste erfolgt und aus der postulierten Zwischenstufe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}(\sigma\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{L}_2$ vom Typ (24) unter Abspaltung des organischen Cyclopentadienlderivats Pd_2L_2 entsteht. Dieser 14-Elektronen-Komplex sollte mit der Ausgangsverbindung zu $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{2-RC}_3\text{H}_4)\text{Pd}_2\text{L}_2$ reagieren.

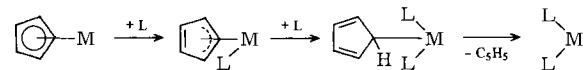
Dieser Vorschlag wurde kürzlich bestätigt^[46]. Sowohl $\text{Pd}[\text{P}(\text{i-Pr})_3]_2$ ^[51] als auch das ausgehend von (20) zugängliche $\text{Pd}[\text{P}(\text{t-Bu})_3]_2$ bilden bei der Umsetzung mit (20) oder (21) quantitativ die entsprechenden Zweikernkomplexe. Damit ist zugleich ein neuer Zugang zu diesem Verbindungstyp erschlossen, der wahrscheinlich auch potentielle Bedeutung für die Synthese weiterer Komplexe mit der Struktureinheit L—M—M—L hat.

3.3. Der „Supersandwich“

Die Untersuchungen über die Reaktion der Komplexe (18) bis (22) mit Lewis-Basen hatten zwar die am Ausgangspunkt dieser Studien stehende Frage nach dem Mechanismus der Ligandenverdrängung gemäß Gleichung (j) nicht endgültig klären können, sie hatten jedoch gezeigt, daß sich zumindest die Spaltung einer Bindung ($\pi\text{-all}$)—M stufenweise vollzieht:



Für eine entsprechende Reaktionsabfolge



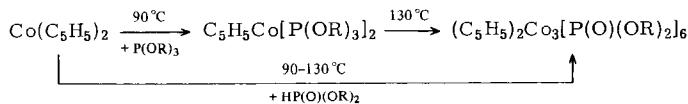
lagen – wie in Abschnitt 3.1 für das System $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{L}$ beschrieben – nur indirekte, nicht unbedingt schlüssige Beweise vor. Die Frage war, ob eine formal einfache Reaktion, z. B.



ein einfacheres und mechanistisch leichter zu interpretierendes Geschwindigkeitsgesetz ergeben würde. Eine Antwort hierauf versuchten wir durch das Studium der Ligandenverdrängungsreaktionen von Cobaltocen mit Lewis-Basen zu erhalten.

$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (36) reagiert nach Gleichung (n) mit $\text{L} = \text{CO}^{[52]}$ oder $\text{PF}_3^{[53]}$ zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoL}_2$. Mit tertiären Phosphiten (die sich als Partner für kinetische Untersuchungen besser als die sehr leicht flüchtigen Verbindungen CO und PF_3 eignen) findet eine analoge Umsetzung statt. Mit einem 5–10fachen Überschuß an Phosphit entstehen bei $90\text{--}120^\circ\text{C}$ in sehr guter Ausbeute die Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$ [$\text{R} = \text{Me}$: (37), Et : (38), Ph : (39), o-Tol : (40)], die thermisch wesentlich stabiler als die Carbonylverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ sind^[54]. Die Bildungsgeschwindigkeit der *Trialkylphosphit*-Komplexe (37) und (38) ist wesentlich größer als die der *Triarylphosphit*-Komplexe (39) und (40), so daß sich die weiteren Untersuchungen auf die Reaktionen von Cobaltocen mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ und $\text{P}(\text{OEt})_3$ konzentrierten.

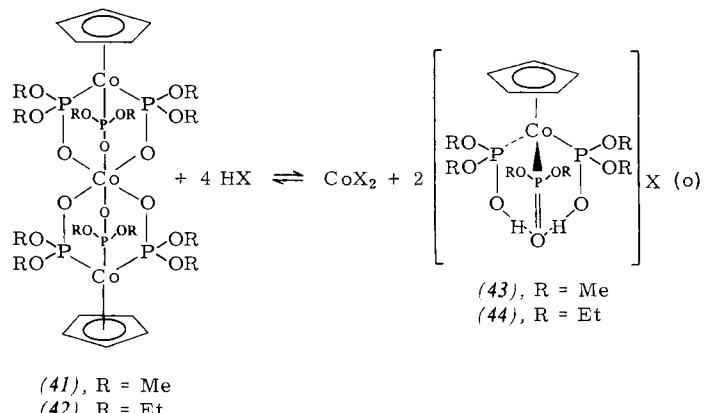
Obwohl die Ermittlung exakter kinetischer Daten bis jetzt nicht gelang (die NMR-Methode für die Bestimmung von Konzentrationsänderungen ist nicht anwendbar, da (36) paramagnetisch ist, und photometrische Messungen sind dadurch erschwert, daß sowohl (36) als auch (37) sowie (38) intensiv farbig sind), führte eine Beobachtung am Rande dieser Versuche zu einem interessanten Resultat. Bei längeren Reaktionszeiten oder bei höheren Temperaturen bilden sich im System $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{P}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{Me}$ oder Et) nicht nur die Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$, sondern es scheiden sich an der Gefäßwand in geringer Menge auch kleine orangegelbe Kristalle ab, die einige für Organometallkomplexe ungewöhnliche Eigenschaften aufweisen. Sie sind völlig luftbeständig und thermisch bis ungefähr 350°C stabil. Elementaranalysen und Massenspektren bestätigen die Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_3[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]_6$ [$\text{R} = \text{Me}$: (41), Et : (42)]. Die neuartigen dreikernigen Verbindungen sind mit 50proz. Ausbeute durch Thermolyse von (37) und (38) und in fast quantitativer Ausbeute durch Umsetzung von (36) mit $\text{HP}(\text{O})(\text{OR})_2$ zugänglich:



Wie die Kristallstrukturanalyse von (41) (im Laborjargon „Supersandwich“ genannt) gezeigt hat^[55], umgeben die beiden Cyclopentadienyl-Liganden *sandwichartig* das dazwischenliegende $\text{Co}_3[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]_6$ -Fragment. Die drei Cobaltatome sind linear angeordnet und durch die Phosphonatgruppen brückenartig verbunden. Zwei der Cobaltatome sind äquivalent, während sich das dritte Cobaltatom in einem Symmetriezentrum befindet. Es ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben, die in praktisch idealer Weise die Ecken eines Oktaeders besetzen. Dieser CoO_6 -Kern mit „high spin“- Co^{II} begründet den Paramagnetismus der Dreikernkomplexe. Mit der Festlegung der Oxidationszahl +2 für das mittlere und +3 für die beiden äußeren Cobaltatome sind auch die Ergebnisse von ESCA-Messungen in Einklang^[55].

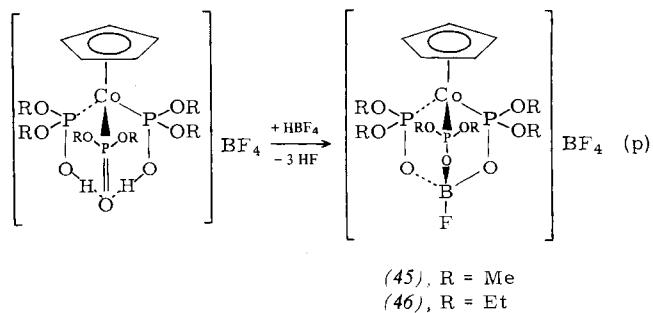
Neben der Struktur ist vor allem die Reaktivität der Komplexe (41) und (42) gegenüber Brønstedt-Säuren beachtenswert. Wie durch Leitfähigkeitsmessungen gezeigt werden konnte^[56], findet bei der Umsetzung mit CF_3COOH in

$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ eine mehrfache Protonierung an den Phosphonat-Sauerstoffatomen statt, ohne daß die Dreikernstruktur vollständig zerbricht. Mit starken Mineralsäuren wie H_2SO_4 , H_3PO_4 oder HNO_3 reagieren die Komplexe nach Gleichung (o).



Die Einstellung des Gleichgewichts, das in konzentrierten wässrigen Mineralsäuren ganz auf der rechten Seite liegt, läßt sich anhand von NMR-Messungen verfolgen. Mit einem entsprechenden Solvens können aus diesen Lösungen entweder CoX_2 oder die Komplexsalze (43) bzw. (44), welche die in freier Form wenig stabilen sekundären Phosphite $\text{P}(\text{OH})(\text{O}-\text{Me})_2$ bzw. $\text{P}(\text{OH})(\text{OEt})_2$ als Liganden enthalten, ausgefällt werden^[56].

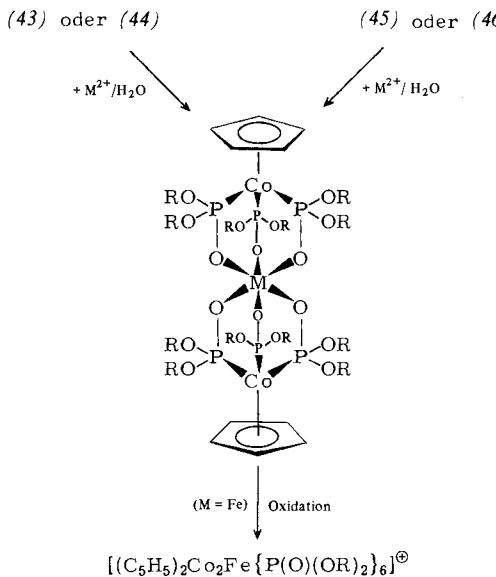
Bei der Einwirkung von HBF_4 (in Propionsäureanhydrid) bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe von (43) bzw. (44) stehen. In diesem Fall bilden sich Komplexe der Zusammensetzung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OR})_3]_2\text{BF}_4]$ [(45) bzw. (46)], deren Entstehung summarisch nach Gleichung (p) formuliert werden kann.



Die Kristallstrukturanalyse von (46) beweist, daß neben dem Cyclopentadienylring ein Tris(diethoxyphosphito)-borat-Anion als dreizähniger Chelatligand an das Cobalt koordiniert ist^[57]. Salze solcher Phosphitoborat-Ionen sind in freier Form bis heute nicht bekannt und können möglicherweise durch Ligandenverdrängungsreaktionen ausgehend von (45) oder (46) hergestellt werden. Die Abstände $\text{Co}—\text{C}$ und $\text{Co}—\text{P}$ in (46) unterscheiden sich erwartungsgemäß nur geringfügig von denen im dreikernigen „Supersandwich“-Komplex.

Kürzlich ist es auch gelungen, die Rückreaktion von Gleichung (o) zu realisieren und die Dreikernkomplexe (41) bzw. (42) aus der entsprechenden Monocyclopentadienyl-Verbindung (43) bzw. (44) ($\text{X} = \text{BF}_4$) und CoX_2 ($\text{X} = \text{Cl}$, NO_3 , $1/2 \text{SO}_4$) aufzubauen^[58]. Anstelle von (43) oder (44) können

dazu auch die Phosphitoborato-Komplexe (45) oder (46) verwendet werden. Analog wie CoX_2 reagieren die Salze einer Reihe anderer Übergangsmetalle, so daß auf diese Weise (siehe Schema 5) Dreikernkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2\text{M}[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]_6$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd}$) mit zwei verschiedenen Metallen als Koordinationszentren im gleichen Molekül zugänglich sind. Wie aus den Röntgenpulverdiagrammen der Verbindungen mit $\text{R} = \text{Et}$ hervorgeht, sind diese alle isotyp und besitzen daher wahrscheinlich eine ganz ähnliche Struktur wie (41). Von besonderem Interesse erscheint der Kupferkomplex, da hier aufgrund des Jahn-Teller-Effektes eine deutliche Verzerrung des CuO_6 -Oktaeders zu erwarten wäre. ESR-Untersuchungen bei 4 K weisen darauf hin, daß dies bei tiefer Temperatur auch tatsächlich der Fall ist^[59].



Schema 5

4. Ausblick

Die Sandwichkomplexe erscheinen – wenn man den Maßstab unserer schnellebigen Zeit zugrunde legt – heute bereits als „Veteranen“ und doch ist ihre Chemie nach wie vor aktuell. Das am Ferrocen, dem „Jubilar“, erstmals bewiesene, vorher unbekannte und doch so elementare Strukturprinzip hat die Phantasie der Koordinations- und Organometallchemiker immer wieder beflügelt und zu ständig neuen Syntheseversuchen angeregt. Als Folge davon sind nicht nur weitere „echte Sandwiches“, wie z. B. das Dibenzolchrom oder das Uranocen, dargestellt, sondern auch eine Vielzahl anderer – sandwichartiger oder sandwichähnlicher – Komplexe zugänglich gemacht worden. Die „Aufstockung“ von einem normalen Doppeldecker zu einem Tripeldeckersandwich blieb zunächst ein Wunschtraum und konnte erst vor wenigen Jahren mit der Darstellung des Kations $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^{2+}$ ^[19] verwirklicht werden.

Für den an molekularer Architektur interessierten Chemiker liegt die Versuchung nahe, nach dem Tripeldecker auch einen Quadrupoldecker oder einen noch höheren „Wolkenkratzer“ aufzubauen. Erste Arbeiten in dieser Richtung sind im Gang. Als Varietät eines Quadrupoldeckers könnten – wie Abbildung 4 zu zeigen versucht – die Dreikernkomplexe (41) und (42) sowie diejenigen der Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2\text{M}[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]_6$ angesehen werden. Auch bei diesen Verbindun-

gen (vom „Supersandwich“-Typ) ist ein weiterer Ausbau denkbar. So wurde z. B. gerade erst gefunden, daß sich unter den Bedingungen des massenspektrometrischen Zerfalls aus der durch eine starke OHO -Wasserstoffbrücke ausgezeichneten Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}[\{\text{P}(\text{OMe})_2\}_2\text{H}]$ der Dreikernkomplex $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_3[\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]_4$ (von möglicherweise ähnlich großer Stabilität wie (41)) bildet^[60]. Die Struktur dürfte derjenigen der analogen Cobaltverbindung entsprechen.

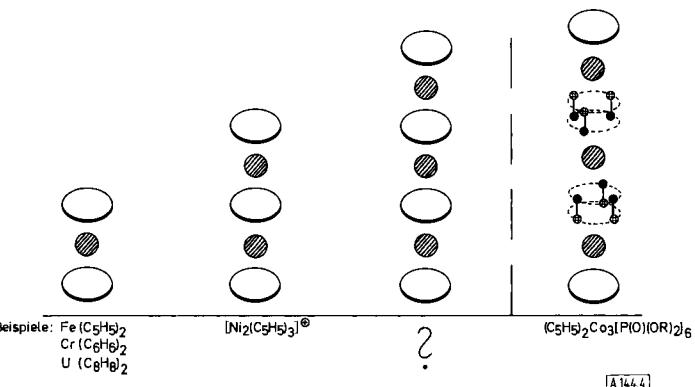


Abb. 4. Strukturmodelle von Sandwichkomplexen.

Neben dem zweizähnigen Phosphonat-Ion sollten auch andere typische Brückenliganden – im einfachsten Fall die CO -Gruppe – imstande sein, sandwichartige Mehrkernstrukturen zu stabilisieren. Die Berechnungen von Hoffmann et al.^[27] könnten hierzu den Weg weisen. Es wäre wohl keine allzu große Überraschung, wenn nach dem „echten“ Tripeldecker ($\text{Ring}\text{M}(\text{Ring})\text{M}(\text{Ring})$) und dem damit verwandten Typ $(\text{CO})_3\text{M}(\text{Ring})\text{M}(\text{CO})_3$ demnächst auch die weitere Abart ($\text{Ring}\text{M}(\text{CO})_3\text{M}(\text{Ring})$) synthetisiert würde; sie sollte – nach Hoffmann – mit 30 oder 34 Elektronen in den Valenzschalen der beiden Metallatome stabil sein.

Mein Dank gilt zuerst meinen Mitarbeitern, die an den angeführten eigenen Arbeiten beteiligt waren: Frau E. Deckelmann sowie die Herren Dr. T. L. Court, Dr. V. Harder, Dr. W. Kläui, Dipl.-Chem. A. Kühn, Dr. H. Neukomm, Dr. G. Parker, Dr. A. Salzer, Dr. M. Scotti, Dr. D. J. Tune und Dr. G. K. Turner. Für die Durchführung der unerlässlichen Röntgenstrukturanalysen bin ich den Herren Prof. Dr. H. R. Oswald, Zürich, Doz. Dr. G. Huttner, München, und Dr. C. Krüger, Mülheim, sowie ihren Mitarbeitern sehr verbunden. Es sei schließlich noch betont, daß ohne die großzügige und sehr unbürokratische Unterstützung von Seiten des Schweizerischen Nationalfonds der Erfolg der Untersuchungen nicht möglich gewesen wäre.

Eingegangen am 4. September 1976 [A 144]

- [1] a) T. J. Kealy u. P. L. Pauson, *Nature (London)* 168, 1039 (1951);
 b) S. A. Miller, J. A. Tebboth u. J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* 1952, 632.
- [2] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting u. R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2125 (1952).
- [3] E. O. Fischer u. W. Pfab, *Z. Naturforsch.* 7b, 377 (1952).
- [4] M. Rosenblum, M. C. Whiting u. R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3458 (1952).
- [5] E. O. Fischer u. H. P. Fritz, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1, 56 (1959); G. Wilkinson u. F. A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.* 1, 1 (1959).
- [6] M. Rosenblum: *Chemistry of the Iron Group Metallocenes*, Part 1. Wiley, New York 1965, S. 78.
- [7] E. O. Fischer, persönliche Mitteilung.
- [8] H. Werner, G. Mattmann, A. Salzer u. T. Winkler, *J. Organomet. Chem.* 25, 461 (1970).

- [9] H. Werner u. A. Salzer, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* 2, 239 (1972).
- [10] A. Salzer u. H. Werner, *Angew. Chem.* 84, 949 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 930 (1972).
- [11] G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 209 (1954).
- [12] E. Dubler, M. Textor, H. R. Oswald u. A. Salzer, *Angew. Chem.* 86, 125 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 135 (1974).
- [13] A. Salzer u. H. Werner, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.* 2, 249 (1972).
- [14] A. Salzer, T. L. Court u. H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 54, 325 (1973).
- [15] G. Parker, A. Salzer u. H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 67, 131 (1974).
- [16] A. Salzer u. B. Ulrich, unveröffentlicht.
- [17] A. Salzer, Dissertation, Universität Zürich 1974.
- [18] G. K. Turner, unveröffentlicht.
- [19] R. R. Schrock u. J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3089 (1971).
- [20] H. Werner, *Fortschr. Chem. Forsch.* 28, 141 (1972).
- [21] E. Schumacher u. R. Taubenest, *Helv. Chim. Acta* 47, 1525 (1964).
- [22] T. L. Court u. H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 65, 245 (1974).
- [23] G. K. Turner, W. Kläui, M. Scotti u. H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 102, C 9 (1975).
- [24] H. Werner, *Nachr. Chem. Tech.* 22, 3 (1974).
- [25] R. B. King, *Chem. Commun.* 1969, 436.
- [26] J. Müller u. K. Fenderl, *Chem. Ber.* 104, 2199 (1971).
- [27] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville u. R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3219 (1976).
- [28] R. N. Grimes et al., *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3046 (1973); *Inorg. Chem.* 13, 1138 (1974); *J. Organomet. Chem.* 113, 29 (1976).
- [29] G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner u. A. Frank, *Angew. Chem.* 88, 450 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 433 (1976).
- [30] W. Siebert u. K. Kinberger, *Angew. Chem.* 88, 451 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 434 (1976).
- [31] W. Hieber, W. Abeck u. H. K. Platzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 280, 241, 243 (1955).
- [32] J. F. White u. M. F. Farona, *J. Organomet. Chem.* 37, 119 (1972).
- [33] R. A. Head u. J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 62.
- [34] a) A. P. Ginsberg u. M. J. Hawkes, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 5930 (1968);
b) P. Dapporto, G. Fallani, S. Midollini u. L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2021 (1973).
- [35] M. Barber, J. A. Connor, L. M. R. Derrick, M. B. Hall u. I. H. Hillier, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 1973, 559.
- [36] E. O. Fischer u. O. Beckert, unveröffentlichte Untersuchungen; O. Beckert, Dissertation, Technische Hochschule München 1957.
- [37] J. R. Olechowski, C. G. McAlister u. R. F. Clark, *Inorg. Chem.* 4, 246 (1965); H. Behrens u. K. Meyer, *Z. Naturforsch.* 21b, 489 (1966).
- [38] Yu. A. Ustynyuk, T. I. Voevodskaya, N. A. Zharikova u. N. A. Ustynyuk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 181, 372 (1968).
- [39] H. Werner, V. Harder u. E. Deckelmann, *Helv. Chim. Acta* 52, 1081 (1969).
- [40] V. Harder, Dissertation, Universität Zürich 1973.
- [41] D. W. McBride, P. L. Pruitt, E. Pitcher u. F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 497 (1962).
- [42] E. Uhlig u. H. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 409, 89 (1974).
- [43] M. L. H. Green, L. C. Mitchard u. W. E. Silverthorn, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2929.
- [44] V. Harder u. H. Werner, *Helv. Chim. Acta* 56, 549 (1973).
- [45] G. Parker u. H. Werner, *Helv. Chim. Acta* 56, 2819 (1973).
- [46] A. Kühn, unveröffentlicht.
- [47] H. Werner, D. Tunc, G. Parker, C. Krüger u. D. J. Brauer, *Angew. Chem.* 87, 205 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 185 (1975).
- [48] H. Werner, A. Kühn, D. J. Tunc, C. Krüger, D. J. Brauer, J. C. Sekutowski u. Yi-Hung Tsay, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [49] D. J. Tunc u. H. Werner, *Helv. Chim. Acta* 58, 2240 (1975).
- [50] G. Parker u. D. J. Tunc, unveröffentlichte Untersuchungen (siehe Schlussbericht von H. Werner an den Schweizerischen Nationalfonds vom 12. 1. 1976).
- [51] W. Kuran u. A. Musco, *Inorg. Chim. Acta* 12, 187 (1975).
- [52] E. O. Fischer u. R. Jira, *Z. Naturforsch.* 10b, 355 (1955).
- [53] T. Kruck, W. Hieber u. W. Lang, *Angew. Chem.* 78, 208 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 247 (1966).
- [54] V. Harder, J. Müller u. H. Werner, *Helv. Chim. Acta* 54, 1 (1971).
- [55] V. Harder, E. Dubler u. H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 71, 427 (1974).
- [56] W. Kläui, unveröffentlicht.
- [57] W. Kläui, H. Neukomm, H. Werner u. G. Huttner, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [58] W. Kläui u. H. Werner, *Angew. Chem.* 88, 187 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 172 (1976).
- [59] J. H. Ammetter, unveröffentlicht.
- [60] Ngo Khac Tri, Teil der geplanten Diplomarbeit, Universität Würzburg 1976/77.

Intramolekulare [4+2]- und [3+2]-Cycloadditionen in der organischen Synthese

Von Wolfgang Oppolzer

Professor Vladimir Prelog zum 70. Geburtstag gewidmet

Zahlreiche Beispiele intramolekularer Cycloadditionen von 1,3-Dienen, Nitronen und Azomethiniminen bezeugen den präparativen Wert dieser Varianten zur regio- und stereoselektiven Synthese anellierter sowie überbrückter Ringsysteme. Die Gemeinsamkeiten, Unterschiede und Grenzen dieser Reaktionstypen werden systematisch umrissen.

1. Einleitung

Thermisch induzierte Anlagerungen von 1,3-Dienen und von 1,3-Dipolen an Mehrfachbindungen führen offensichtlich unter gleichzeitiger Bildung von zwei σ -Bindungen über einen hochgeordneten aromatischen Übergangszustand zu sechs-

bzw. fünfgliedrigen Ringen^[1-3]. Den stereochemischen Konsequenzen eines derartigen Reaktionsablaufs stehen Reaktivitäts- und Orientierungsphänomene zur Seite, die auf Grenzorbital-Wechselwirkungen zurückgeführt werden^[4]. Daß diese Eigenschaften der mechanistisch eng verwandten Reaktionen von enormer präparativer Bedeutung sind, zeigt u.a. eine Vielzahl faszinierender Anwendungen der bimolekularen Diels-Alder-Reaktionen zur Synthese komplexer Moleküle^[2].

Aus Arbeiten der letzten Jahre geht nun hervor, daß das synthetische Potential derartiger Cycloadditionen durch das

Neue synthetische Methoden (18)

[*] Prof. Dr. W. Oppolzer
Département de Chimie Organique
Université de Genève
CH-1211, Genève 4 (Schweiz)