

Auf der Grundlage der R,S-Sequenz für Ligandensorten repräsentiert die Vorzeichenverteilung dieses Polynoms nicht die von Prelog für das Oktaeder vorgeschlagene R,S-Nomenklatur. Sie ist ihr aber sehr ähnlich. Die Prelogsche Nomenklatur wird durch das Vorzeichen des angegebenen Polynoms beschrieben, wenn man die Relation $\mu_{ij} > \mu_{kl}$ abweichend – und zwar auf der Basis einer komplizierteren Fallunterscheidung – definiert. Vom Standpunkt mathematischer Einfachheit erscheint dies künstlich und ist deshalb nicht weiter ausgeführt. Dieser Befund ist eine Bestätigung für unsere Behauptung, daß im Falle von b-Gerüsten keine der möglichen Nomenklaturen eine natürliche Vorzugsstellung beanspruchen kann.

Eingegangen am 19. Juli 1976 [A 149]

- [1] E. Ruch u. A. Schönhofer, Theor. Chim. Acta 19, 225 (1970).
- [2] E. Ruch, Acc. Chem. Res. 5, 49 (1972).
- [3] E. Ruch, Theor. Chim. Acta 11, 183 (1968).
- [4] D. Haase u. E. Ruch, Theor. Chim. Acta 29, 189 (1973).
- [5] D. Haase u. E. Ruch, Theor. Chim. Acta 29, 247 (1973).
- [6] Vgl. auch E. Ruch, Angew. Chem., im Druck; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., im Druck.
- [7] A. Mead, E. Ruch u. A. Schönhofer, Theor. Chim. Acta 29, 269 (1973).
- [8] C. A. Mead, Top. Curr. Chem. 49, 1 (1974).
- [9] E. Ruch, W. Runge u. G. Kresze, Angew. Chem. 85, 10 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 20 (1973).
- [10] G. Kresze, W. Runge u. E. Ruch, Justus Liebigs Ann. Chem. 756, 112 (1972).
- [11] H. Neudeck u. K. Schlögl, Chem. Ber., im Druck.
- [12] R. S. Cahn, C. K. Ingold u. V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 385 (1966).
- [13] P. von R. Schleyer, Nachr. Chem. Tech. 24, 571 (1976); J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, R. Seeger u. J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 98, 5419 (1976).

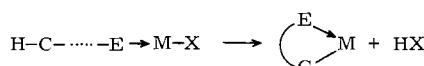
Cyclometallierungsreaktionen

Von Michael I. Bruce^[*]

Bei der Cyclometallierung in Übergangsmetall-Komplexen reagiert ein organischer Ligand mit dem Übergangsmetall, so daß sich eine Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung bildet. Der vorliegende Aufsatz faßt unsere Kenntnisse über diese Reaktionen zusammen und diskutiert ihren Anwendungsbereich, ihre Mechanismen und ihren Nutzen für die Synthese organischer – besonders aber heterocyclischer – Verbindungen.

1. Einführung

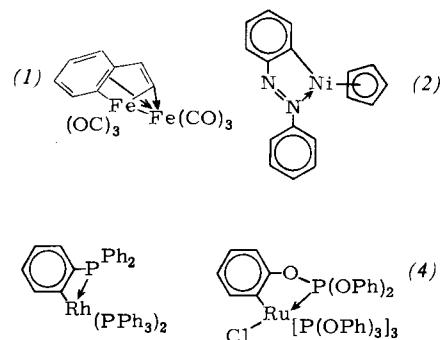
Den Ausdruck Cyclometallierung prägte Trofimenko^[1] für Reaktionen von Übergangsmetall-Komplexen, bei denen ein Ligand intramolekular (seltener intermolekular) metalliert wird, so daß ein Chelatring mit einer Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung entsteht (Schema 1).



Schema 1. Cyclometallierung. E = Donoratom, M = Übergangsmetall, X = Abgangsgruppe.

Metallierungen von phenyl-substituierten Liganden wurden am häufigsten beschrieben und als *ortho*-Metallierung bezeichnet. Inzwischen hat man aber den größeren Anwendungsbereich dieser Reaktionen erkannt und sie mit dem allgemeineren Namen Cyclometallierung belegt.

Einer der ersten *ortho*-metallierten Komplexe war das „Benzometallol“ (1), das aus Carbonyleisen-Verbindungen und Diphenylacetylen entsteht^[2]. Verwandte Reaktionen erschienen vereinzelt in der Literatur der sechziger Jahre, darunter Cyclometallierungen von Azobenzol-Nickel-Komplexen zu (2)^[3], von analogen Palladium- und Platin-Komplexen^[4] sowie von anderen Komplexen zu Verbindungen mit Phenylphosphan- (3)^[5,6] und Phenylphosphit-Liganden (4)^[7-9].



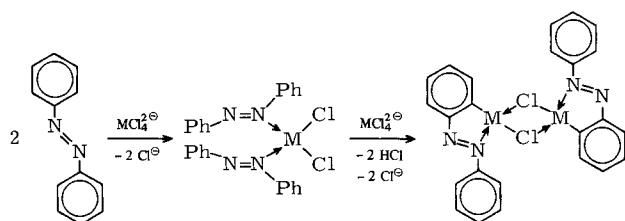
1970 lenkte Parshall^[10] die Aufmerksamkeit auf die internen Metallierungen; vor kurzem befaßte er sich mit der Aktivie-

[*] Prof. Dr. M. I. Bruce
Department of Physical and Inorganic Chemistry, University of Adelaide
P. O. Box 498, Adelaide, South Australia 5001

rung von C—H-Bindungen durch Übergangsmetalle^[11]. Zweck des vorliegenden Aufsatzes ist es, unser heutiges Wissen über Cyclometallierungsreaktionen zusammenzufassen, die Vorstellungen über die Bildung der Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung zu erörtern und den Nutzen dieser Reaktionen für die organische Synthese herauszustellen. Für Teilespekte sei auf ältere Aufsätze verwiesen^[12–14].

2. Bildung und Nachweis der Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung

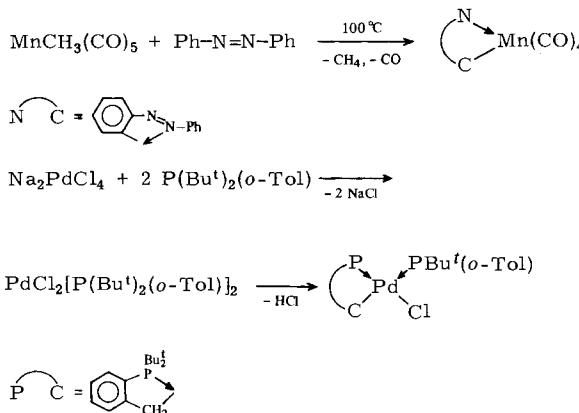
Im allgemeinen bildet sich die Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung mehr oder weniger leicht durch direkte Wechselwirkung zwischen Ligand und Metall-Substrat, wobei Wasserstoff zusammen mit einer Abgangsgruppe eliminiert wird. In den meisten Fällen entsteht intermediär ein Ligand-Metall-Komplex ohne Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung, der sich manchmal isolieren lässt (Schema 2).



M = Pd, Pt

Schema 2.

Viele Reaktionen treten bei der Pyrolyse (50–200 °C) solcher Reaktionsgemische ein. Man arbeitet oft in inerten Lösungsmitteln (Schema 3).



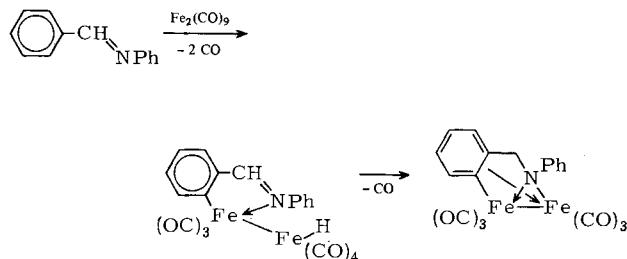
Schema 3. Man kann Liganden am Metall mit dem Symbol E[—]C kennzeichnen, worin E das Donoratom und C das metallbindende Kohlenstoffatom bedeuten (siehe auch Schema 1). Bu' = *tert*-Butyl, o-Tol = o-Toluol.

Die Cyclometallierungsreaktion wird durch eine gute Abgangsgruppe im Metall-Komplex erleichtert. Sie vereinigt sich mit dem Wasserstoffatom, das vom metallierten Kohlenstoffatom entfernt wird. So verlaufen die detailliert untersuchten Cyclometallierungsreaktionen von Azobenzol mit Alkyl-(carbonyl)metall-Verbindungen^[15] (siehe Schema 3, oben) unter Austritt von Alkanen.

Bei Zugabe von Lithiumacetat zu einer Lösung von $PdCl_2(PPh_3)_2$ erhält man direkt den cyclometallierten Kom-

plex, Essigsäure und $LiCl^{[16]}$; heute kennt man Reaktionen, die unter Abgabe der verschiedensten kleinen Moleküle verlaufen.

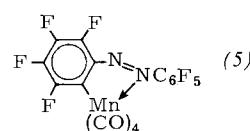
In einigen Fällen, so vor allem mit Carbonyleisen- und -ruthenium-Verbindungen, entstehen zweikernige Komplexe, bei denen die Cyclometallierung von einer Wasserstoffverschiebung (vielleicht über ein Metallhydrid) und der Wechselwirkung mit einem zweiten Metallatom begleitet ist (Schema 4).



Schema 4.

Hier und bei ähnlichen Reaktionen wird der zweikernige Komplex durch Wechselwirkung des einen Metallatoms mit dem aromatischen π -Elektronensystem stabilisiert^[17].

Es gibt nur wenige Beobachtungen, daß vom Kohlenstoffatom bei der Metallierung nicht Wasserstoff, sondern andere Atome oder Gruppen abgespalten werden. Um den Mechanismus der Metallierung von Azobenzolen (siehe unten) aufzuklären, untersuchten wir die Reaktionen von polyfluorierten Derivaten mit elektronenreichen Metall-Komplexen. Der nucleophile Angriff von $Mn_2(CO)_{10}$ oder $RuCH_3(PPh_3)_2(C_5H_5)$ an Perfluorazobenzol^[83] führte unter Abspaltung eines Fluoratoms als Metallfluorid bzw. als CH_3F zu Komplexen wie (5).



Die Bildung von cyclometallierten und besonders von *ortho*-metallierten Komplexen läßt sich allgemein mit konventionellen analytischen und spektroskopischen Methoden erkennen. Bei Gegenwart eines *ortho*-metallierten Liganden finden sich im IR-Spektrum zusätzliche Banden (verglichen mit dem Spektrum des Komplexes ohne M—C-Bindungen) in den für *ortho*-disubstituierte Benzol-Derivate charakteristischen Bereichen zwischen 700 und 800 sowie um 1100 cm^{-1} ^[5, 8, 9]. Ähnlich deuten Multipletts bei höherem Feld (für N-Donorliganden) oder bei tieferem Feld (für P-Donorliganden) als die Hauptsignale der aromatischen Protonen auf einen metallierten Liganden hin. Diese Multipletts wurden dem Proton in *ortho*-Stellung zum Metall oder zur Donoratomgruppe zugeordnet^[19]. Neuerdings hat man die ^{13}C -NMR-Spektroskopie herangezogen, um Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen nachzuweisen^[18]. Das Massenspektrum kann starke Hinweise auf das Vorkommen der Chelatgruppe liefern, da diese anscheinend im Spektrometer eine gewisse Stabilität besitzt. Man muß sich allerdings vergewissern, daß die Bildung eines solchen Ions keine

massenspektrometrische Reaktion ist, wie sie bei einigen Molybdän- und Ruthenium-Komplexen^[19] beobachtet wurde. Manchmal kann man aus der Beobachtung von besonders intensiven (stabilen) Ionen dieser Art auf die leichte makrochemische Bildung von cyclometallierten Komplexen schließen.

Den sicheren Nachweis eines chelatbildenden metallierten Liganden gestattet die Röntgen-Strukturanalyse; inzwischen konnten zahlreiche derartige Komplexe auf diese Weise charakterisiert werden.

3. Anwendungsbereich der Cyclometallierungsreaktion

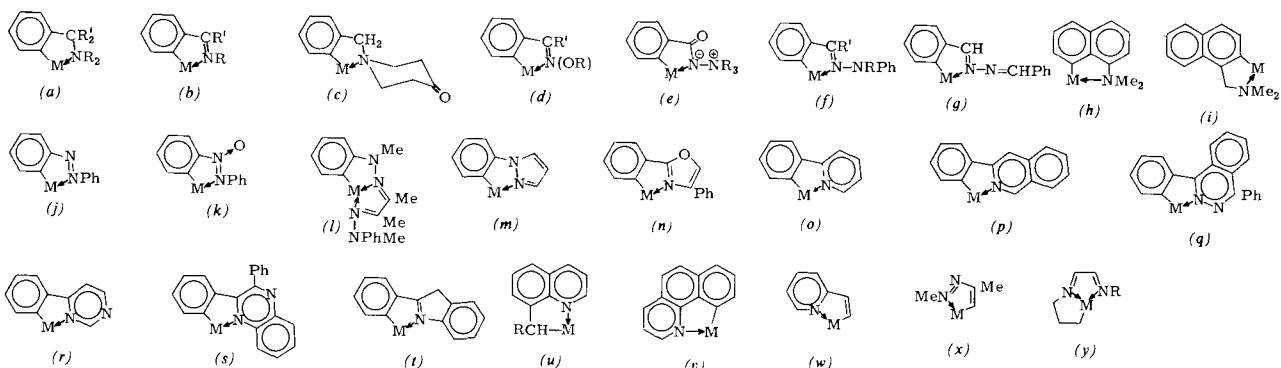
Cyclometallierte Komplexe lassen sich aus drei Blickwinkeln betrachten: vom zentralen Metallatom aus, vom Typ des Kohlenstoffatoms aus, das mit dem Metall durch eine σ -Bindung verknüpft ist (oder vom metallierten System her), und schließlich von der Natur des chelatbildenden Donoratoms aus.

3.1. Natur des Metalls

Von den meisten Übergangselementen der Gruppen VI–VIII des Periodensystems (mit Ausnahme von Technetium) sind Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen bekannt. Komplexe mit der Gruppierung Ru(PPh₃)(C₅H₅) neigen besonders zur Bildung cyclometallierter Derivate^[20]. Die spezielle Stereochemie der Elemente der Gruppe IB führt zu zwei- oder mehrkernigen Komplexen mit metallierten Liganden; man kennt kupfer- und silberhaltige Komplexe dieser Art, wenn sie auch nur indirekt dargestellt wurden (siehe Abschnitt 6.2). Die Elemente der IV. und V. Gruppe sind in $\eta^1:\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Derivaten vertreten (siehe Abschnitt 3.2). Ein ähnlicher Thorium-Komplex ist ebenfalls bekannt. Titanocen-Derivate wie Ti[C₆H₄C(O)O](C₅H₅)₂ erhielt man durch Reaktionen zwischen TiPh₂(C₅H₅)₂ und CO₂; sie laufen wohl über die Phenylzwischenstufe Ti(C₆H₄)(C₅H₅)₂ ab^[20a].

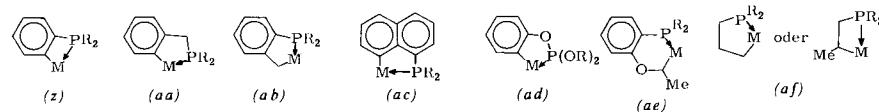
Tabelle 1. Beispiele cyclometallierter Liganden mit Stickstoff, Phosphor oder Arsen als Donoratom.

N-Donorliganden:



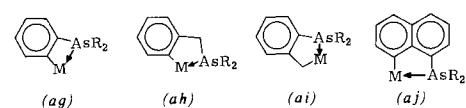
(a) *N,N*-disubstituierte Benzylamine [1, 30, 31, 33, 36], (b) Schiff-Basen [32], (c) *N*-Benzyl-4-piperidon [33], (d) Oxime (R = H) [34], Oximether, (e) *N*-Ammonio-benzimidat [37], (f) Phenylhydrazone [33, 35], (g) Benzylidenazin, (h) *N,N*-Dimethyl-1-naphthylamin [30], (i) 1-(*N,N*-Dimethylaminomethyl)naphthalin [33], (j) Azobenzol [13], (k) Azoxybenzol [36, 38], (l) Biacetyl bis(*N*-methyl-*N*-phenyl)hydrazone [39], (m) 1-Phenylpyrazol [1, 21], (n) 2,4-Diphenyloxazol [21], (o) 2-Phenylpyridin [21, 40], (p) 2-Phenylisochinolin [40], (q) 1,4-Diphenylphthalazin [21], (r) 4-Phenylpyrimidin [21], (s) 2,3-Diphenylchinoxalin [21], (t) 2-Phenyl-3*H*-indol [42], (u) 8-Alkylchinolin [41, 43], (v) Benzo[*h*]chinolin [24, 33, 41], (w) 2-Vinylpyridin [44], (x) 2-(Methylazo)propen [45], (y) *N*-Alkyldiazadien [45a]

P-Donorliganden:



(z) Phenylphosphane [5, 6], (aa) Benzylphosphane [48], (ab) o-Tolylphosphane [49], (ac) 1-Naphthylphosphane [46], (ad) Arylphosphite [9], (ae) 2-Alkoxy-phenylphosphane [47], (af) Propylphosphane [49]

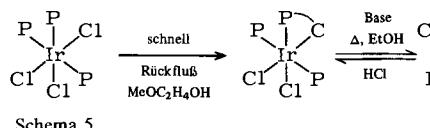
As-Donorliganden:



(ag) Phenylarsane [5], (ah) Benzylarsane [48], (ai) o-Tolylarsane [50], (aj) 1-Naphthylarsane [46]

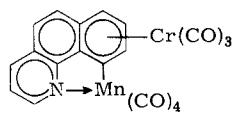
3.2. Natur des metallierten Systems

Wie in Abschnitt 1 erwähnt, enthält das cyclometallierte System meistens eine Phenylgruppe. Tabelle 1 zeigt Beispiele *ortho*-metallierter Liganden mit Stickstoff, Phosphor oder Arsen als Donoratom. Bemerkenswert ist die Vielfalt der stickstoffhaltigen Liganden. Der allgemeinen stereochemischen Forderung nach Bildung eines fünfgliedrigen Ringses kann offensichtlich vor allem bei phenyl-substituierten Stickstoffheterocyclen entsprochen werden. Es sind zahlreiche Mangan- oder Palladium-haltige Verbindungen dieser Art bekannt^[21, 22].

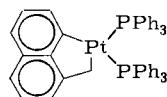


Schema 5.

Immer häufiger erscheinen Veröffentlichungen über die Metallierung von polycyclischen aromatischen Systemen; offenbar sind die so gebildeten metallocyclischen Systeme mit anelinierten Ringen recht stabil. Zu den auf diese Weise metallierten Liganden gehören Naphthylamine^[1], -phosphane und -arsane^[23] sowie Benzo[h]chinolin, das mit vielen Metallen tetracyclische Derivate^[24] einschließlich des Tricarbonylchrom-Komplexes (6) bildet. Solche Systeme lassen sich sehr leicht cyclometallieren, wie auch die Entstehung von (7) beim Erhitzen des entsprechenden Methyl(naphthylmethyl)platin-Komplexes zeigt^[25]. Eine allgemeine Diskussion über metallocyclische Komplexe und Zwischenstufen ginge jedoch über den Rahmen dieses Aufsatzes hinaus.

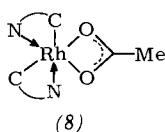


(6)

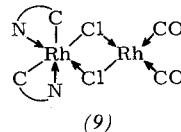


(7)

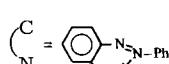
Komplexe mit mehr als einer Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung [(8) und (9)] konnten direkt aus Rhodium-Komplexen



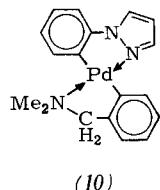
(8)



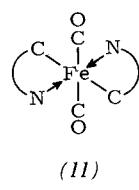
(9)



$\text{C} = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Ph}$

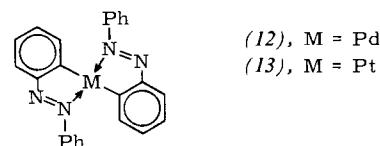


(10)



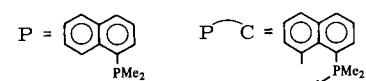
(11)

und Azobenzol dargestellt werden^[26, 27]. Auch die Behandlung von Halogen-Komplexen, die einen cyclometallierten Liganden enthalten, führt zu Komplexen dieses Typs. So ist (10) aus $[\text{Pd}(2\text{-Pyrazolyl})\text{phenyl}\text{Cl}]_2$ und $\text{o-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ^[1] erhältlich, während (11) aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Azobenzol nur in geringer Ausbeute entsteht^[28]. Reaktionen zwischen mercu-



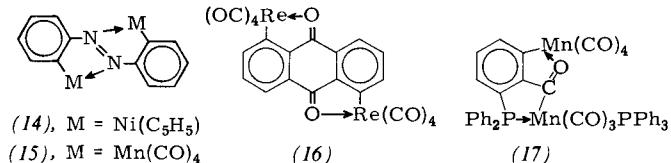
(12), M = Pd
(13), M = Pt

riertem Azobenzol und Metall(0)-Komplexen, z. B. $\text{Pd}_2(\text{Dibenzylidenacetone})_3$ oder $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, ergaben die Komplexe (12) bzw. (13)^[29]. Mit $\text{PMe}_2(\text{Nap})$ ($\text{Nap} = 1\text{-Naphthyl}$) gelang es, unter schrittweiser Umformung von *mer*- $\text{IrCl}_3[\text{PMe}_2(\text{Nap})]_3$ eine Reihe von Iridium-Derivaten mit einer, zwei oder drei Iridium-Kohlenstoff- σ -Bindungen herzustellen (Schema 5)^[30].



Schema 5.

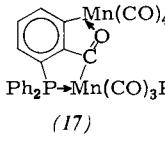
Liganden mit mehr als einem Donoratom können vielkernige Komplexe bilden. Zu den bekannten Beispielen zählen Nickel- und Mangan-Derivate von Azobenzol (14) bzw. (15)^[51, 52] sowie Komplexe, die sich vom Anthrachinon ablei-



(14), M = $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

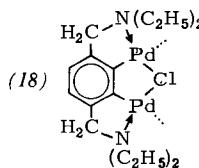
(15), M = $\text{Mn}(\text{CO})_4$

(16)

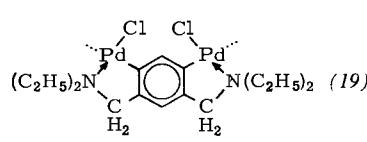


(17)

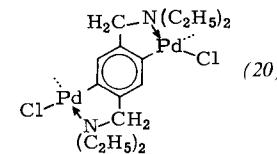
ten [(16) und sein „1,8“-Isomer]^[53]. Die Bildung eines cyclometallierten Komplexes kann von der Insertion eines kleinen Moleküls, z. B. CO, begleitet sein, wodurch eine zweite Donorstelle erzeugt wird. Beispiele hierfür bieten die Produkte [z. B. (17)], die bei Hochtemperaturreaktionen zwischen $\text{MnCH}_3(\text{CO})_5$ und PPh_3 isoliert wurden^[54]. Andere Komple-



(18)



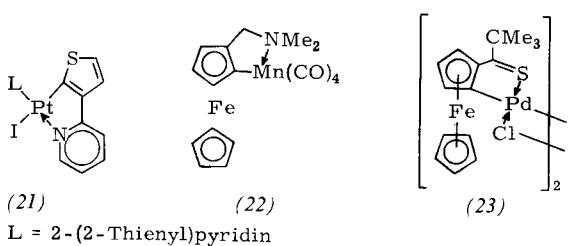
(19)



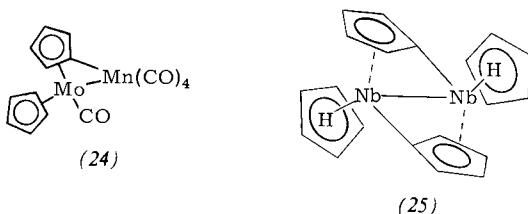
(20)

xe mit dimettallierten Arylgruppen (18) bis (20) waren aus Tetraethylxyloldiaminen erhältlich; die Anwesenheit des ersten Palladiumatoms am Benzolring aktiviert den Ring für die weitere Substitution^[11].

Auch andere Systeme, denen man gewöhnlich aromatischen Charakter zuschreibt, wurden metalliert. So entsteht bei der Reaktion zwischen 2-(2-Thienyl)pyridin und K_2PtCl_4 der Komplex (21)^[55], während die Metallierung von Stickstoff- und Schwefel-Derivaten des Ferrocens Komplexe wie (22)^[56, 57] und (23)^[58] ergab.

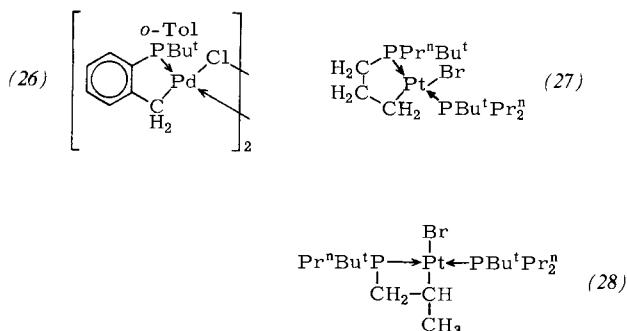


Die intermolekulare Metallierung von η^5 -Cyclopentadienyl-Komplexen, die zu neuen zweikernigen Derivaten mit $\eta^1:\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden führt, ist mit den üblichen Cyclometallierungsreaktionen verwandt. Zuerst wurde die Reaktion zwischen $\text{MoH}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{MnCH}_3(\text{CO})_5$ beschrieben, bei der (24) entsteht^[59]. Seither sind noch mehrere verwandte Komplexe mit Elektronenmangel-Übergangsmetallen wie Thorium^[60] oder Niob [(25)]^[61] beschrieben worden; die Um-

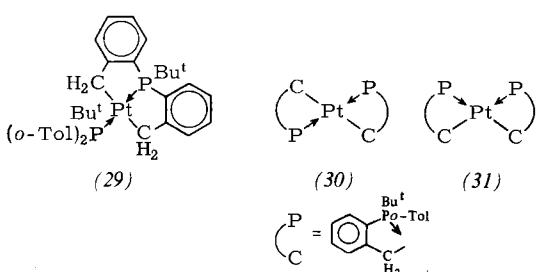


wandlung von $M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Einheiten in $M(\eta^1:\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ -Systeme ist eine wichtige Reaktion niederwertiger Übergangsmetalle.

Über die Metallierung von aliphatischen Kohlenstoffatomen haben mehrere Arbeitsgruppen berichtet. Typische Reak-

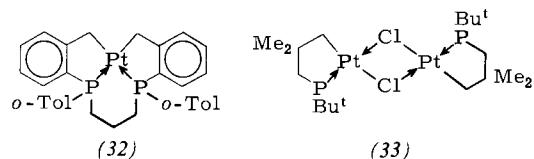


tionen gehen Komplexe ein, die tertiäre Phosphane mit sterisch anspruchsvollen Gruppen wie CMe_3 enthalten. In einer eleganten Arbeit haben Shaw et al. gezeigt, daß die bei der Koordination von mehreren derartigen Liganden an ein Metallatom

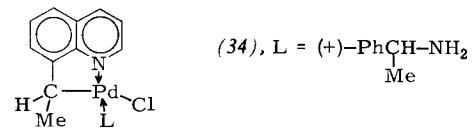


auftretenden sterischen Effekte die Tendenz zur Bildung cyclometallierter Derivate beträchtlich erhöhen. Man erhielt Komplexe mit metallierten *o*-Tolyl- (26) oder *n*-Propylgruppen (27) und (28)^[49]. In einem Fall wurden die drei isomeren

Komplexe (29) bis (31) charakterisiert^[62], während die Pyrolyse von $\text{PtMe}_2[(o\text{-Tol})_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(o\text{-Tol})_2]$ den Komplex (32) lieferte^[63]. Die Metallierung der aliphatischen Kette in $\text{PBu}_2(\text{CH}_2\text{CMe}_3)$ mit $\text{PtCl}_2(\text{NCPh})_2$ führt zu (33), obwohl PBu_2Pr^n nur P-Donor-Komplexe wie $[\text{PtCl}_2(\text{PBu}_2\text{Pr}^n)]_2$ ergibt – ein Unterschied, den man günstigen Konformations- und Entropiefaktoren zuschreibt, die von der Anwesenheit der *gem*-Di-*tert*-butyl- und -Dimethyl-Gruppen herrühren^[64].

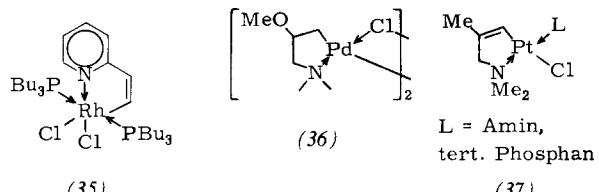


Die Metallierung von Alkylgruppen wurde bei Alkylchinolinen beobachtet. Bei 8-Ethylchinolin ist das metallierte Kohlenstoffatom ein asymmetrisches Atom. Durch Kristallisation des (+)-1-Phenethylamin-Derivates (34) gelang die rasche



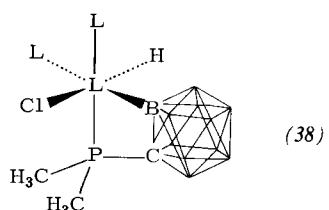
Trennung der Diastereomere^[65]. Von 8-Methylchinolin sind ähnliche Rhodium-Derivate beschrieben worden^[43].

Auch durch Metallierung von Alkenylkohlenstoffatomen kommt man zu chelatbildenden Liganden; z. B. ergab 2-Vinylpyridin den Komplex (35)^[44]. Alkylamine werden durch Li_2PdCl_4 in Methanol zu (36) cyclopalladiert, die Cycloplatinierung liefert jedoch Produkte des Typs (37)^[66]. Die Kom-



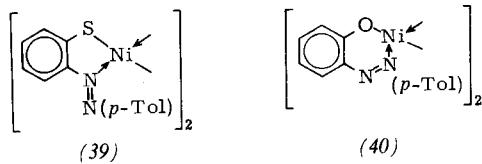
plexe (35) sind wohl eher durch nucleophilen Angriff von Alkoxid auf einen intermediären η -Olefin-Ammin-Komplex hervorgegangen als durch direkte Metallierung. Nyholm^[67] und Bennett^[68] beschrieben verwandte Reaktionen, die zu chelatbildenden Liganden mit Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen und Donoratomen aus der V. Gruppe führen.

Von zahlreichen dimethylaminomethyl-substituierten Systemen, einschließlich Benzol^[69], Thiophen^[70] und Ferrocen^[71], sind Organolithium-Derivate bekannt. Die bevorzugte Bildung von α -Lithio-Derivaten wurde mit der Komplexierung des Lithiums durch das Donoratom erklärt. Die genaue Beziehung zwischen diesem Reaktionstyp und der Cyclometallierung durch Übergangsmetall-Verbindungen ist noch nicht in Einzelheiten erforscht. Bei 1-(Dimethylaminomethyl)naphthalin findet allerdings die Palladierung in der 2-Position, die



Lithierung dagegen in der 8-Position statt^[72]. Parshall^[10] wies darauf hin, daß die formale Analogie zwischen Palladierung und Lithierung nicht auf die Mechanismen übertragbar ist, weil die Lithierung von Arenen keine elektrophile Reaktion ist, während ein Teil der Cyclometallierungsreaktionen elektrophil verläuft (siehe Abschnitt 7.3).

Ein Beispiel für einen Liganden, der nicht an Kohlenstoff, sondern an einem anderen Atom metalliert wurde, ist in (38) gezeigt; der Komplex entstand aus 1-Me₂P-1,2-C₂B₁₀H₁₁ und [IrCl(C₈H₁₄)₂]₂^[73]. Diese Reaktion ist mit der internen Metallierung von IrCl(PPh₃)₃ völlig vergleichbar und ist somit ein weiteres Beispiel für die formale Analogie zwischen Carboranen und aromatischen Systemen.



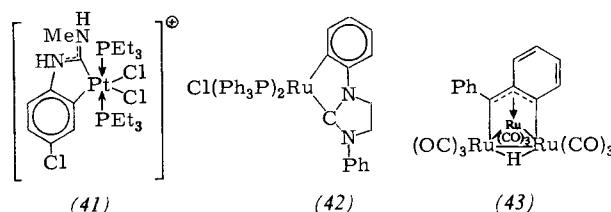
Reaktionen, bei denen andere Elemente als Kohlenstoff metalliert werden, finden sich häufig in der Chemie der Metall-Azofarbstoffe^[74], gehören aber nicht zum Thema dieses Aufsatzes. Kürzlich wurden die Ringgrößen in den Nickel-Komplexen (39) und (40) bestimmt^[75]. Außerdem wurden die Faktoren untersucht, welche die C- und O-Metallierung von Methoxy- und Hydroxyphenylphosphanen in Platin- oder Iridium-Komplexen beeinflussen^[47, 76].

3.3. Einfluß des Donoratoms

Systematische Studien über den Effekt des Donoratoms auf die Metallierungstendenz fehlen größtenteils, obwohl aus der bisherigen Diskussion hervorgeht, daß sich die mit verschiedenen Donoratomen gebildeten Komplextypen stark unterscheiden. Aus qualitativen Beobachtungen bei Reaktionen zwischen PhCH₂EMe₂ (E=N, P, As) oder PhCH₂XMe (X=O, S) und MnR(CO)₅ (R=Me oder CH₂Ph) oder PdCl₂ kann man schließen, daß die Leichtigkeit der Manganierung in der Reihe N>P>As und S>O abnimmt. Palladium-Komplexe waren nur mit PhCH₂NMe₂ erhältlich^[48].

3.3.1. Kohlenstoff

Zu den Komplexen, die cyclometallierte Liganden mit Kohlenstoff als Donoratom enthalten, gehören Derivate von Alkinen wie (1). Die Chlorierung von *trans*-[PtCl₂{C(NHMe)(NHPH)}(PEt₃)₂]ClO₄ lieferte den metallierten Carbencomplex (41)^[77], während die Reaktion zwischen RuCl₂(PPh₃)₃ und dem Imidazolidin-Derivat [CH₂N(Ph)]₂C=C[N(Ph)CH₂]₂ zu (42) führte^[78]. (43) ent-



stand in geringer Ausbeute aus LiPh und Ru₃(CO)₁₂^[79]; dieser Komplex enthält einen *ortho*-metallierten CPh₂-Liganden und hat ähnliche Strukturmerkmale wie die clusterartig gebunde-

nen Allyl-Komplexe, die aus Alkenen^[80] oder 1,5,9-Cyclododecatrien^[81] und Ru₃(CO)₁₂ entstehen.

3.3.2. Stickstoff

Die meisten Untersuchungen über die Metallierung von N-Donorliganden wurden an Azobenzol und verwandten Verbindungen ausgeführt; die erstmals von Cope beschriebenen Palladierungsreaktionen wurden inzwischen auf viele andere stickstoffhaltige Liganden ausgedehnt. Für die letztgenannte Reaktion scheint es nur wenig Einschränkungen zu geben, sofern sich ein fünfgliedriger Ring bilden kann, der Stickstoff und *ortho*-Kohlenstoff enthält. Bei Strukturuntersuchungen^[82] an den Verbindungen Mn(C—N)(CO)₂ (C—N=metalliertes Benzylidenanilin oder *N,N*-Dimethylbenzylamin) wurden die Konformationen der fünfgliedrigen Chelatringe und die durch die CH=N- bzw. CH₂N-Einheiten bedingten Verzerrungen miteinander verglichen.

3.3.3. Phosphor

Der ausgedehnte Gebrauch von Triphenylphosphan als P-Donorligand führte zur Isolierung von vielen *ortho*-metallierten Derivaten als Nebenprodukten von Reaktionen, die nicht wie geplant verliefen^[82]. In Gegenwart sterisch anspruchsvoller Alkylgruppen herrscht die Metallierungsreaktion vor, besonders wenn mehr als eine *tert*-Butylgruppe oder eine ähnliche Gruppe vorhanden ist. Die Liganden PBu^t(*o*-Tol)₂ und PBu^t₂(*o*-Tol) werden an der Toly1-Methylgruppe metalliert und zeigen damit, daß sich bevorzugt fünfgliedrige Ringe bilden^[49].

Ähnliche Reaktionen wurden für Arylphosphite beschrieben; Robinson prüfte systematisch die Metallierung von P(OPh)₃- oder P(OTol)₃-Liganden durch Übergangsmetalle der zweiten und dritten Periode^[84]. Neuerdings ist auch über Beispiele mit Mn^[85], Fe^[86] und Co^[87] berichtet worden.

3.3.4. Arsen und Antimon

Es sind nur relativ wenige metallierte As- und Sb-Donorliganden bekannt. Die Iridium-Komplexe IrCl(EPh₃)₃ (E=As, Sb) gingen beim Erhitzen leicht in IrHCl(E—C)(EPh₃)₂ über^[88], während bei der Reaktion von Mn(CH₂Ph)(CO)₅ mit AsMe₂(CH₂Ph) unter Eliminierung von Toluol Mn(C₆H₄CH₂AsMe₂)(CO)₄ entstand^[48].

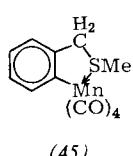
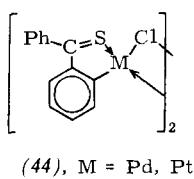
3.3.5. Sauerstoff

Einige *ortho*-metallierte Derivate von aromatischen Ketonen erhielt man bei Reaktionen mit MMe(CO)₅ (M=Mn oder Re)^[53]; Verbindung (17) bildet sich aus MnMe(CO)₅ und PPh₃. Der Komplex Cr(C₆H₄OMe)₃^[88a] und ein ähnliches Derivat von 2-Phenyldioxolan^[88b] sind ebenfalls bekannt.

3.3.6. Schwefel

Thioketone oder *O*-Alkylthioester bilden bei der Behandlung mit Carbonyleisen- oder -ruthenium-Verbindungen zweikernige Komplexe (siehe Abschnitt 4); mit Palladium und Platin erhielt man einkernige Komplexe wie (44)^[89]. Im allgemeinen neigen jedoch S-Donorliganden zur Bildung einfacher σ-Donorkomplexe, und die Metallierung gelingt nur mit reaktiveren Metallsubstraten. So führen Metallierungsversuche an

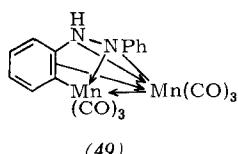
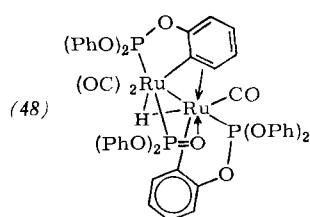
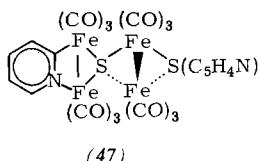
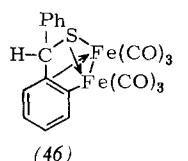
PhCH_2SMe nur zu $\text{MCl}_2(\text{PhCH}_2\text{SMe})_2$ ($\text{M}=\text{Pd, Pt}$)^[90, 91], obwohl $\text{MnR}(\text{CO})_5$ ($\text{R}=\text{Me}$ oder PhCH_2) mit diesem Liganden in $\text{Mn}[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SMe}](\text{CO})_4$ (45) übergeht^[92]. (45) wurde



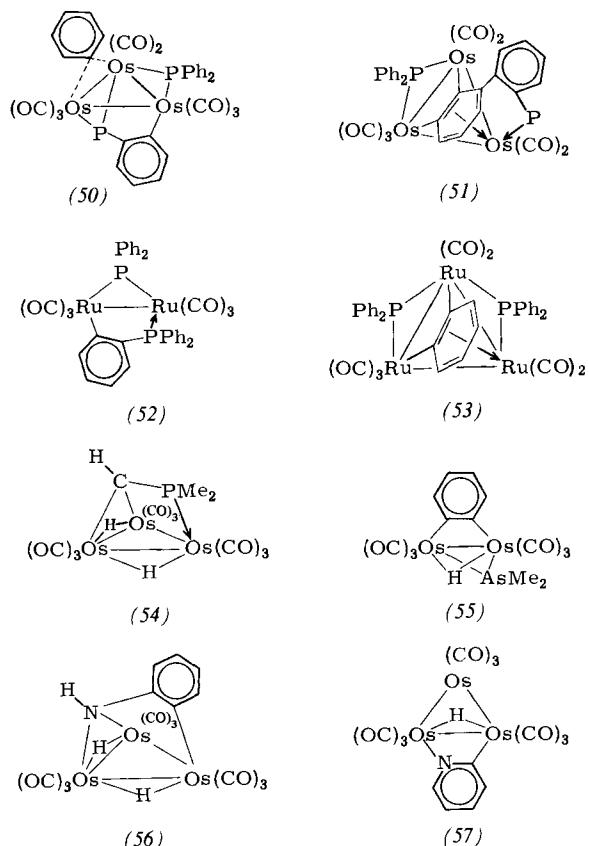
de durch eine Röntgen-Strukturanalyse des PPh_3 -Derivates charakterisiert^[93]. Bei der Reaktion von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit Thio-benzophenonen lässt sich die isolierbare Zwischenstufe $\text{Re}_2(\text{CO})_9[\text{SC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_2]$ in den *ortho*-metallierten Komplex $\text{Re}[\text{XC}_6\text{H}_3(\text{S})\text{C}_6\text{H}_4\text{X}](\text{CO})_5$ überführen, möglicherweise unter Eliminierung von $\text{ReH}(\text{CO})_5$ ^[94].

4. Metallierung unter Beteiligung von zwei oder mehr Metallatomen

Viele Eisen- und Ruthenium-Komplexe mit cyclometallierten Liganden sind zweikernig, wobei das zweite Metallatom mit einem aromatischen Ring in Wechselwirkung steht. Beispiele hierfür sind (46)^[95]. Pyridinthiol reagiert mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ zu (47), das einen metallierten Pyridinring enthält^[96], während ein Pyrolyseprodukt von $\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\text{P(OPh)}_3]_3$ die Struktur (48) besitzt^[97]. Das einzige bekannte Beispiel mit Mangan ist (49); es entsteht aus $\text{MnPh}(\text{CO})_5$ und Azobenzol^[52].



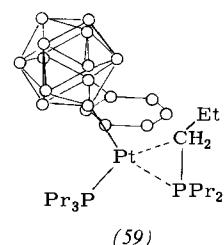
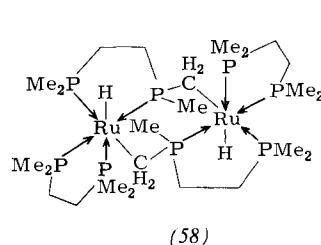
Die Neigung von Metallclustern, besonders von Ruthenium- oder Osmium-haltigen Clustern, aromatische Verbindungen zu metallieren, zeigt sich eindrucksvoll an ihren Reaktionen mit tertären Phosphanen. $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ reagiert mit PPh_3 u.a. zu (50) und (51)^[98], während Carbonylruthenium-Phosphan-Cluster bei der Pyrolyse Komplexe wie (52) und (53) ergeben^[99]. Die in (51) vorliegende stabilisierte Dehydrobenzolgruppe lässt sich auch als doppelt metallierte Phenylgruppe ansehen. Es wurden zahlreiche vielkernige Komplexe mit einfach und doppelt metallierten aromatischen Gruppen hergestellt und durch Röntgenbeugungsmethoden charakterisiert. Diese Reaktionen sind nicht auf tertäre Arylphosphane be-



schränkt; z.B. erhielt man die Komplexe (54)–(57) aus PMe_3 , AsMe_2Ph , Anilin oder Pyridin^[100].

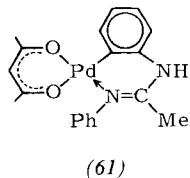
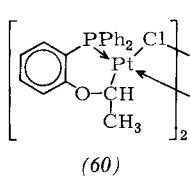
5. Größe des Chelatringes

Wie bereits angeführt wurde (siehe Abschnitt 3.3.2), gelingt die Metallierung von Stickstoff-Donorliganden nicht, wenn ein Chelatring mit weniger als fünf Atomen zu erwarten ist. Dagegen kann die Metallierung von tertären Phosphanen, Arsanen und Stibananen zu Komplexen mit viergliedrigen Ringen führen. Die Metallierung von Arylphosphiten ergibt Fünfringe, ebenso Reaktionen mit sterisch anspruchsvollen Phosphanen, die *tert*-Butyl- oder *o*-Tolylgruppen enthalten. Der Fünfring ist sterisch begünstigt und bildet sich in $\text{PtCl}[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}(o\text{-Tol})][\text{PPh}(o\text{-Tol})_2]$ ^[49] oder $\text{RuCl}(\text{CO})[\text{MeC}_6\text{H}_3\text{OP}(o\text{-Tol})_2][\text{P}(o\text{-Tol})_3]$ ^[8], bei denen eine Wahlmöglichkeit besteht.



Die Reduktion von $\text{FeCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ mit Natriumamalgam ergibt $\text{HFe}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)(\text{PMe}_3)_3$ mit dreigliedrigem Ring^[101]. Im Gegensatz dazu entsteht durch interne Metallierung von $\text{Ru}(\text{diphos})_2$ [$\text{diphos} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$] das zweikernige Derivat (58)^[102]. Ein IrPC-Ring ist im Carboran-Derivat (59) kristallstrukturanalytisch nachgewiesen worden; man

zieht die Phosphorylid-Formulierung ($P=CH_2$) für diese Verbindung vor^[102a].



Sechsgliedrige Ringe erhält man im Falle von (60) aus 2-Alkoxyphenylphosphanen^[47] und durch Palladierung von *N*-Arylamiden zu (61) oder von *N*-Arylamiden, da sich dabei der normale fünfgliedrige Ring nicht bilden kann^[103].

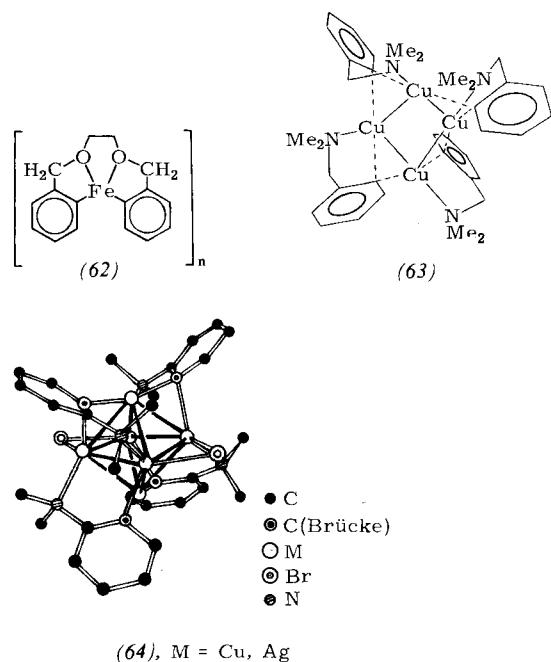
6. Andere Reaktionen, die zu cyclometallierten Produkten führen

6.1. Ligandenaustausch

Bei der Behandlung von $[PdCl(C_6H_4N=NPh)]_2$ mit Carbonylmessingaten wie $[Re(CO)_5]^-$ oder $[Co(CO)_4]^-$ entstehen die Carbonyl(phenylazophenyl)metall-Komplexe^[104]. Dagegen ergab die Reaktion mit $[Fe(CO)_4]^{2-}$ nur Bis(phenylazophenyl)palladium^[28]. Vor kurzem gestattete die Darstellung von $HgCl(C_6H_4N=NPh)$, das durch direkte Mercurierung von Azobenzol erhalten wurde^[105], die Synthese mehrerer Übergangsmetall-Komplexe^[106].

6.2. Umsetzungen mit Organolithium- oder -magnesium-Reagentien

Durch Reaktionen zwischen Organolithium- oder Grignard-Reagentien und Metallhalogeniden sind mehrere Kom-



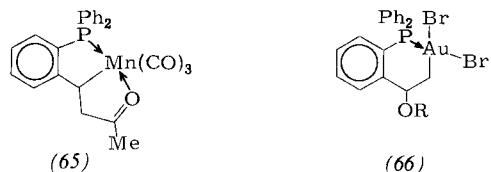
plexe mit *ortho*-metallierten Liganden dargestellt worden. Besonders nützlich ist dieser Reaktionstyp für Liganden mit

schwachen Donoratomen und zur Herstellung von Komplexen mit ungewöhnlichen Oxidationsstufen der Metalle. So sind $Co(C_6H_4CH_2NMe_2)_3$ ^[107] und (62)^[108] aus den Mono- bzw. Dilithio-Derivaten erhältlich. Chini et al. beschrieben die Synthesen von Komplexen mit $C_6H_4CH_2NMe_2$ -Liganden aus *o*-Li $C_6H_4CH_2NMe_2$ und Nickel-, Palladium- oder Platinvorstufen^[109] sowie von ähnlichen, von $KCH_2C_6H_4PPh_2$ abgeleiteten Komplexen^[110].

Reaktionen zwischen Kupfer(I)- oder Silber(I)-halogeniden und *o*-Li $C_6H_4CH_2NMe_2$ oder Di- oder Trimethoxyphenyllithium-Reagentien führten zu vielkernigen Komplexen [z. B. (63)] mit metallierten Liganden, die die Metalle der Gruppe IB überbrücken. Diese Verbindungen sind thermisch stabil und enthalten vierkernige Cluster. Sechskeinige Komplexe, z. B. (64), bilden sich bei weiterer Reaktion mit Halogeniden von Metallen der Gruppe IB^[111].

6.3. Insertionen und Reaktionen mit CC-Doppelbindungen

Die Bildung von Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen durch nucleophilen Angriff auf koordinierte Doppelbindungen ist schon kurz erwähnt worden. Ein alternativer Weg besteht in der Insertion eines ungesättigten Zentrums in eine Metall-Wasserstoff- oder Metall-Kohlenstoff-Bindung, wobei sich

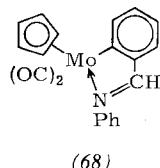
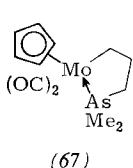


neue chelatbildende metallierte Liganden bilden. Die Reaktionen von Alkenylphosphanen mit $HMn(CO)_5$ oder $MnCH_3(CO)_5$ sind Beispiele für diese Reaktionen und liefern Komplexe wie (65)^[112]. Ähnlich ergab der elektrophile Angriff auf Komplexe mit Alkenylphosphanen oder -arsanen Derivate wie (66), die stabile Chelatringe mit Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung enthalten. Bennett et al.^[68] haben diese Reaktionen eingehend untersucht und viele verwandte Komplexe hergestellt; über das Vorkommen dieses Typs von Heteroatom-haltigen Chelatgruppen ist an anderer Stelle berichtet worden^[53, 113]. Eine ausführliche Diskussion dieser interessanten und neuartigen Komplexe überschreitet jedoch den Rahmen der vorliegenden Übersicht.

6.4. Sonstige Reaktionen

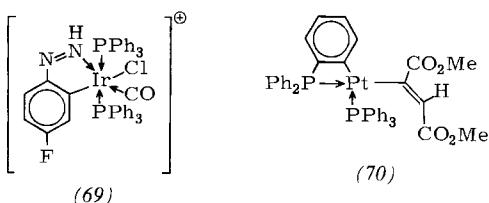
Andere Komplexe mit cyclometallierten Liganden wurden durch zahlreiche, nicht miteinander verwandte Reaktionen erhalten, die Bildungsweise der Komplexe ist nicht in allen Fällen eindeutig geklärt. So entsteht bei der Dehalogenierung von $MoI(CO)_2[Me_2As(CH_2)_3Cl](C_5H_5)$ mit Natriumamalgam der Komplex (67)^[114], während *o*-Br $C_6H_4CH=NPh$ und $[Mo(CO)_3(C_5H_5)]^-$ den Komplex (68) ergaben, der auch direkt aus $MoCl(CO)_3(C_5H_5)$ und der Schiff-Base erhält-

lich und in optische Isomere spaltbar ist^[115]. $\text{LiC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ reagiert mit $\text{PdCl}_2(\text{bpy})$ zu $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})(\text{bpy})$, das Brom unter Oxidation addiert, wobei ein stabiler Palladium(IV)-Komplex mit zwei $\text{Pd}-\text{C}-\sigma$ -Bindungen entsteht^[116]. Eine ähnliche Reaktion mit $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ liefert dagegen $\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ ^[117].



Eines der bei der Reaktion zwischen Vaskas Komplex und $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ anfallenden Produkte enthält das *ortho*-metallierte Kation (69), das leicht zum Hydrazin-Komplex hydriert werden kann^[118]. Andere Aryldiazoiridium-Komplexe lassen sich in Chloroform spontan cyclometallieren^[119]. Die oxidative Addition von Azobenzolen oder *o*-Bromazobenzol an Vaskas Komplex führt zu Iridium(III)-Komplexen, z. B. $\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh})\text{HCl}(\text{PPh}_3)_2$ ^[120].

Bei der Photolyse von $\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PPh}_3)_2$ entsteht in mäßiger Ausbeute $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)]_2$ ^[121]. Beim Versuch der Carbonylierung des Produktes der oxidativen Addition von $\text{Pt}(\text{PMePh}_2)_4$ an $\text{CF}_2=\text{CFBr}$ wird das Platin(IV)-Derivat $\text{HBrPt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PMePh})(\text{CF}=\text{CF}_2)(\text{PMePh}_2)$ erhalten^[121a]. Die Pyrolyse des η^2 -Alkin-Komplexes $\text{Pt}[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2](\text{PPh}_3)_2$



verläuft über zwei Stufen und ergibt (70). Dabei folgt der oxidativen Addition der $\text{C}_{\text{Aryl}}-\text{H}$ -Bindung an Platin die Insertion des Alkins in die resultierende Pt—H-Bindung^[122].

7. Mechanismen von Cyclometallierungsreaktionen

7.1. Einfluß von Abgangsgruppen

Die Metallierung aromatischer Substrate verläuft unter Eliminierung des *ortho*-Wasserstoffs zusammen mit der Abgangsgruppe am Metall. Tabelle 2 zeigt Beispiele für die eliminierten kleinen Moleküle.

Tabelle 2. Einfluß der Abgangsgruppen auf die Cyclometallierung.

2 PdCl_2	+	$2\text{PhN}=\text{NPh}$	→	$[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh})]_2$	+	2HCl	[4]
$\text{MnCH}_3(\text{CO})_5$	+	$\text{PhN}=\text{NC}_6\text{F}_5$	→	$[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_4]$	+	CH_4	[16]
$\text{Mn}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{CO})_5$	+	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SMe}$	→	$[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SMe})(\text{CO})_4]$	+	PhCH_3	[92]
$2\text{Pd}(\text{OAc})_2$	+	$2\text{PhCH}=\text{NPh}$	→	$[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NPh})(\text{OAc})]_2$	+	2HOAc	[32]
$\text{Pt}(\text{NO}_3)[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{PBu}'(o\text{-Tol})][\text{PBu}'(o\text{-Tol})_2]$	→	$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NPh})(\text{OAc})]_2$	+	HNO_3	[123]		
$\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)$	+	$\text{PhN}=\text{NPh}$	→	$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh})(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$	+	C_3H_6	[19]
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	+	$\text{PhCH}=\text{NPh}$	→	$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NPh})(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$	+	C_5H_6	[42]
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	+	$\text{PhN}=\text{NPh}$	→	$[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh})(\text{CO})_4]$	+	$\text{MnH}(\text{CO})_5$	[15]
$\text{IrHCl}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{PMe}_2)[\text{PMe}_2(\text{Nap})]_2$	→	$[\text{IrCl}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{PMe}_2)_2[\text{PMe}_2(\text{Nap})]]$	+	H_2	[124]		

Ausgehend von verschiedenen Vorstufen ergab sich für die Leichtigkeit der Metallierung von Azobenzol durch $\text{MnR}(\text{CO})_5$ folgende qualitative Abstufung: $\text{R} = \text{PhCH}_2 > \text{Et} > \text{Me} > \text{CH}_2\text{C}_6\text{Me}_5$ ^[48]. Die ausgesprochen leicht ablaufende Metallierung durch den Benzyl-Komplex hängt wahrscheinlich mit der thermodynamischen Stabilität des Toluols zusammen. Bei Verwendung von PdX_2L_2 (L = sterisch gehindertes tertiäres Phosphan) lautet die Reihenfolge $\text{X} = \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. Die umgekehrte Reihenfolge wurde dagegen mit tertiären Phosphiten beobachtet, was darauf hindeutet, daß die beiden Reaktionen nach unterschiedlichen Mechanismen ablaufen.

Es gibt mehrere Beispiele für die Metallierung von Liganden unter Abgabe von Wasserstoff. So soll der Komplex $\text{IrHCl}(\text{P}-\text{C})(\text{P})_2$ [$\text{P} = \text{PMe}_2(\text{Naphthalyl})$; $\text{P}-\text{C} = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{PMe}_2$] unter Gasentwicklung schmelzen und nach dem Wiedererstarren die Zusammensetzung $\text{IrCl}(\text{P}-\text{C})_2\text{P}$ haben^[124]. Dagegen entstehen bei der Metallierung von Azobenzol mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ nicht mehr als 50 % $\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh})(\text{CO})_4$, der Rest ist wahrscheinlich $\text{MnH}(\text{CO})_5$, das nicht weiter reagiert. Der Komplex $\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5)$ ist tagelang in siedendem Dibutylether beständig. Offenbar ist die Bildung von H_2 bei der Metallierungsreaktion manchmal ein relativ schwieriger Prozeß.

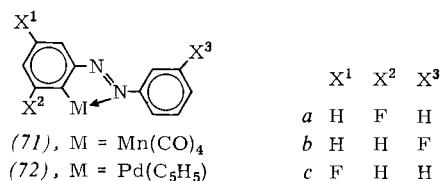
7.2. Sterische Faktoren

Bei einigen Komplexen tertiärer Phosphane fördert die Anwesenheit sperriger Gruppen die Metallierungsreaktion und begünstigt einen fünfgliedrigen Chelatring. Wenn dies ein thermodynamischer Effekt ist, so verringert die Metallierung nach einem Vorschlag von Shaw^[125] die sterische Wechselwirkung, wodurch sich stärkere $\text{M}-\text{P}$ -Bindungen bilden. Shaw nimmt außerdem an, daß die Entropieänderung bei der Metallierung eines sterisch anspruchsvollen Phosphans (das z. B. durch Rotationsbehinderungen schon viel von seiner Entropie verloren hat) wesentlich geringer ist als bei der Metallierung eines tertiären Phosphans ohne Rotationsbehinderung. Mit diesem Argument läßt sich die Palladierung von $\text{PhCH}_2\text{NMe}_2$ erklären, auf die analogen P- und As-Liganden ist es jedoch nicht anwendbar, obwohl – wie oben betont – die Abgangsgruppe den Verlauf dieser Reaktion deutlich beeinflussen kann.

7.3. Elektronische Effekte

In der Literatur finden sich zahlreiche qualitative Aussagen, die einen Einblick in den Mechanismus gestatten. So führt die Palladierung von *para*-substituierten Azobenzolen zu Ergebnissen, die mit einem elektrophilen Angriff am Ring in

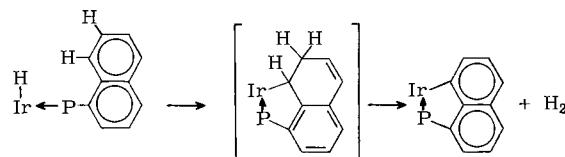
Einklang stehen, denn der substituierte Ring wird in der Reihe $\text{Cl} < \text{H} < \text{Me} < \text{OMe}$ zunehmend leichter palladiert^[126]. Ähnlich zeigen *para*-Tolylphosphane eine (gegenüber den Phenyl-Derivaten) erhöhte Tendenz zur Metallierung durch Platin(II). Für IrCl_3 [$\text{L} = \text{P}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)_3$] nimmt die Metallierungs geschwindigkeit in der Reihenfolge $\text{X} = \text{F} < \text{H} < \text{OMe} < \text{Me}$ zu^[188].



Wir arbeiteten mit *m*-Fluor-substituiertem Azobenzol. Das Fluoratom wird sich im Produkt also in *ortho*- oder in *para*-Stellung zum metallierten Kohlenstoffatom befinden. Dadurch ließ sich zeigen, daß Reaktionen von substituierten Azobenzolen mit $\text{MnCH}_3(\text{CO})_5$ oder PdCl_2 so ablaufen, daß sie mit einer nucleophilen Reaktion des elektronenreichen Mangan-Komplexes und mit einer elektrophilen Reaktion des Palladium-Salzes in Einklang stehen^[127]. So liefert $\text{MnCH}_3(\text{CO})_5$ mit *m*-Fluorazobenzol 80 % (71a) und 20 % (71b), während PdCl_2 1 % (72a), ≈80 % (72b) und ≈20 % (72c) ergibt.

Für die Metallierung von tertiären Phosphan- oder Phosphitliganden kommen zwei Mechanismen in Frage: elektrophile Substitution und oxidative Addition, der eine reduktive Eliminierung eines kleinen Moleküls folgen kann. Bei einigen Reaktionen, z. B. bei der Metallierung der Iridium(I)-Komplexe $\text{IrCl}(\text{EPPh}_3)_3$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$ oder Sb) oder der Reaktion zwischen $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ und Azobenzol, wird der Iridium(III)-Komplex erzeugt. Ähnlich steht die Metallierungsgeschwindigkeit von einigen Halogenplatin-Komplexen mit sperrigen Phosphanen, die in der Reihenfolge $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ zunimmt, im Einklang mit der oxidativen Addition zu einem Platin(IV)-Komplex, der dann Halogenwasserstoff eliminiert. Andererseits nimmt bei tertiären Arylphosphit-Komplexen von Palladium(II) oder Platin(II) die Leichtigkeit der Metallierung in der umgekehrten Reihenfolge zu, d. h. $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$.

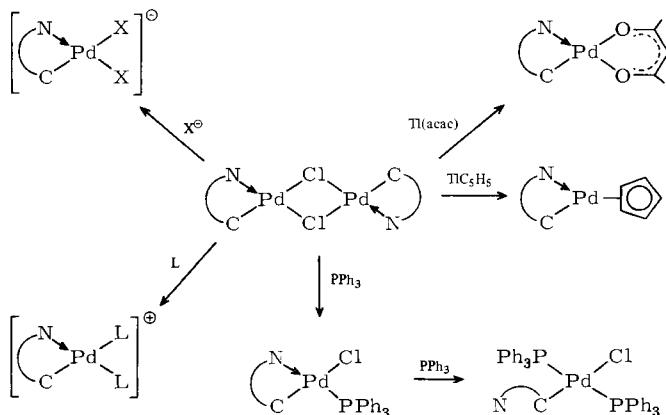
Die Metallierungsgeschwindigkeit von $\text{PMe}_2(\text{Nap})$ mit Iridium wird durch Austausch von Cl gegen H im Iridium-Komplex erhöht. Dies spricht zwar gegen eine elektrophile Reaktion, doch ist Iridium in diesen Komplexen koordinativ gesättigt, so daß die Metallierung wahrscheinlich nicht über eine oxidative Addition verläuft. Es wurde ein Wasserstoff-Additions-Eliminierungs-Mechanismus vorgeschlagen^[124] (Schema 6).



Diese Ergebnisse legen nahe, daß Cyclometallierungsreaktionen nach verschiedenen Mechanismen ablaufen können, die von Metall und Substrat oder besser gesagt vom Wechselspiel der sterischen und elektronischen Faktoren abhängen, die in jedem Fall die Natur des Endprodukts bestimmen. Dieser Aspekt der Cyclometallierungsreaktion verdient weitere detaillierte und sorgfältige Untersuchungen.

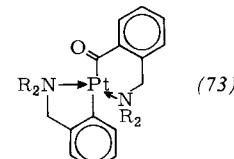
8. Reaktionen von cyclometallierten Komplexen

Die Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung in cyclometallierten Komplexen ist bemerkenswert stabil; es lassen sich zahlreiche konventionelle Reaktionen z. B. an den Halogen-Komplexen ausführen, ohne daß sie sich daran beteiligt. Schema 7 zeigt eine Auswahl solcher Reaktionen an Palladium-Derivaten; dazu gehören die Bildung von anionischen, kationischen sowie neutralen Derivaten^[128–131]. Der Austausch von Halogen gegen β -Dionat- oder $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden ist oft angewendet worden, um schwer zu handhabende Halogen-Komplexe besser zu charakterisieren.



Der stickstoffhaltige Donorligand kann in vielen cyclopalladierten Komplexen leicht durch andere Donorliganden, wie tertiäre Phenylphosphane, unter Bildung von substituierten Phenylpalladium-Komplexen ersetzt werden^[129]. Ähnliche Reaktionen fand man bei Platin-Verbindungen; der Phosphan-Austausch in diesen Komplexen erfolgt durch intramolekulare nucleophile Reaktionen^[132]. Der Chelatring in $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh})\text{Cl}(\text{CO})_2]_2$ läßt sich durch Einwirkung von TIC_5H_5 oder $\text{K}[\text{HB}(\text{Pyrazolyl})_3]$ öffnen und anschließend durch thermische oder photochemische Reaktionen neu bilden^[133].

Platin-Derivate von *N,N*-Dialkylbenzylaminen reagieren mit CO unter Verdrängung des koordinierten Stickstoffs und Wanderung der Arylgruppe, wodurch sich der Acyl-Komplex (73) bildet^[109].

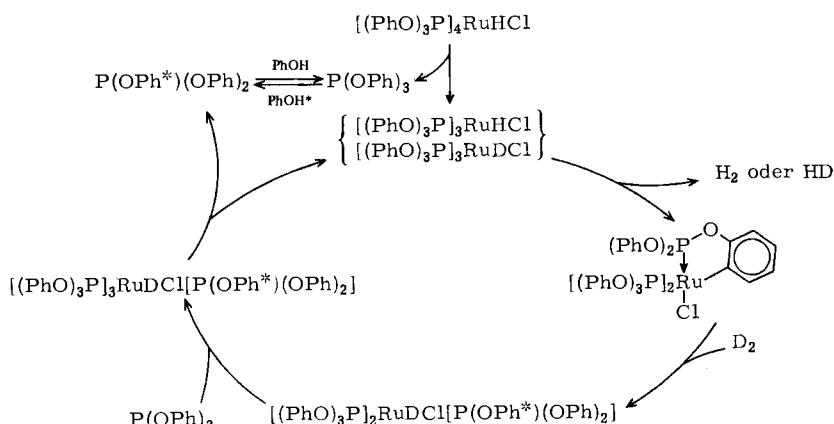


9. Cyclometallierte Komplexe in der Synthese

9.1. Wasserstoff/Deuterium-Austausch

Die Cyclometallierungsreaktion läßt sich in mehreren Fällen durch Hydrogenolyse der Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung umkehren. Die Aktivierung von molekularem Wasserstoff durch Übergangsmetall-Komplexe ist eine wohlbekannte Reaktion; es gibt viele Beispiele für einen durch solche Komplexe katalysierten H_2/D_2 -Austausch. Hier interessiert besonders der spezifische *ortho*-Wasserstoff/Deuterium-Austausch, der bei der

Behandlung von Komplexen wie $\text{RhCl}[\text{P(OPh)}_3]_3$ oder $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ mit D_2 beobachtet wurde^[134] – eine Reaktion, die sich zur katalytischen *ortho*-Deuterierung von Phenol mit Hilfe von $\text{RuHCl}[\text{P(OPh)}_3]_4$ ausbauen lässt. In diesem Fall



Schema 8. $\text{OPh}^* = \text{OC}_6\text{H}_4\text{D}-\text{o}$.

kann man einen katalytischen Zyklus mit aufeinanderfolgenden Metallierungs-Entmetallierungs-Schritten konstruieren (Schema 8).

Intermediäre *ortho*-metallierte Komplexe sind nicht nur am *ortho*-Wasserstoff-Austausch beteiligt, sondern treten auch bei anderen Reaktionen auf, z. B. bei der Deuterierung von Olefin-

nen mit $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ oder $\text{CoH}[\text{P(OPh)}_3]_4$ (die zu deuterierten Ethylenen und Ethanen führen)^[130], ebenso bei der Hydrierung von Olefinen durch $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ in Abwesenheit von Wasserstoff^[135] und der Bildung von

trans-(*o*-DC₆H₄)CH=CDPh [katalysiert durch $\text{RhCl}_3(\text{py})_3/\text{NaBH}_4/\text{HCONMe}_2$]^[136].

9.2. Synthese von Heterocyclen

Der bloße Ringschluß von metallierten Komplexen unter Eliminierung des Metalls vom Chelatring mit oder ohne Aus-

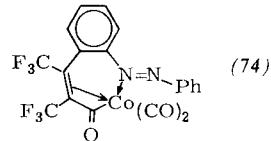
Tabelle 3. Beispiele für die Synthese von Heterocyclen über cyclometallierte Komplexe.

Ligand	Metall	Kleines Molekül	Heterocyclicus (Typ)		Lit.
Azobenzol	Co	CO		Indazolone + Chinazolidion	[137]
	Pd	CO	—	Indazolone	[144]
	Rh	CO		2-(3-Hydroxy-2-indazolyl)-benzoic acid lactone	[144]
	Co	CO, C ₂ R ₂		N-Anilinochinolone	[142]
	Ni	C ₅ H ₆		4-Aryl-4H-cyclopenta[c]cinnolin	[141]
Benzylidenanilin Benzaldimine Benzaldiazine Dialkylbenzylamine	Pd	CO		Isoindolone, R = Ph R = CH(OAc)Ar R = N=CHPh R = Alkyl	[22]
Formaldehyd-phenylhydrazone	Pd	CO		Indazolone, R = Et oder Ac	[138]
Acetophenon-dimethylhydrazone	Pd	CO		2-(Dimethylamino)-3-methyleneisoindolone	[138]
Schiff-Basen Aromatische Nitrile Aromatische Ketoxime Phenylhydrazine	Co	CO	—	Isoindolone	[139]
Anilin	Co, Mo oder Cr	CO, CCl ₄		Chinazolinon + Chinazolidion	[144]
Thiobenzophenon	Fe	CO		Oxobenzo[c]thiophen	[95]

tausch von kleinen Molekülen ermöglicht die Synthese vieler ungewöhnlicher heterocyclischer Moleküle. So wurde die Bildung von Heterocyclen durch „Hydroformylierung“ von Azobenzolen und Schiff-Basen in Gegenwart von Carbonylcobalt-Katalysatoren^[137] als CO-Insertion in die Co—C-Bindung einer intermediären metallierten Verbindung gedeutet^[104]. Rosenthal^[138] stellte in einer ausgezeichneten Übersicht die Reaktionen dieses Typs zusammen; in Tabelle 3 sind einige heterocyclische Systeme aufgeführt, die aus cyclometallierten Zwischenstufen erhalten wurden.

Für die Carbonylierung von cyclopalladierten Liganden wurden mechanistische Modelle ausgearbeitet, die die Produkte dieser Reaktionen vorherzusagen gestatten^[22]. Als bequemer Weg zu Benzo[c]thiophenen erwies sich die Carbonylierung von metallierten Schwefelliganden^[95]; die analoge Behandlung von Schiff-Basen ergab in Gegenwart von Rhodium-Komplexen Isoindolone^[140].

Bei diesen Carbonylierungsreaktionen wird formal das Metallatom im Chelatring durch ein CO-Molekül ersetzt. Die aus Ni(C₆H₄N=NPh)(C₅H₅) und den Derivaten mit *o*-Chlor- oder *o*-Bromazobenzol entstehenden Arylcyclopenta[c]cinnoline enthalten das Azobenzol-Fragment aus dem ursprünglichen Komplex; hier ist formal das Metallatom durch eine Doppelbindung des C₅-Rings ersetzt^[141]. Bei der Reaktion zwischen Co(C₆H₄N=NPh)(CO)₃-Derivaten und C₂(CF₃)₂, die zu Anilinochinolen führt, wird Cobalt gegen eine C₃-Einheit ausgetauscht. Dieser Heterocyclus bildet sich über den ungewöhnlichen Komplex (74)^[142]. Die beschriebenen Synthesen verlaufen oft mit hoher Ausbeute und ergeben Heterocyclen, die sonst nur über vielstufige Synthesen zugänglich sind.

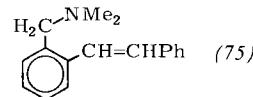


10. Andere Reaktionen der Metall-Kohlenstoff-Bindung

Die Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung in den cyclometallierten Komplexen lässt sich durch viele Reagentien spalten und ergibt dann andere organische Produkte. So liefert die reduktive Spaltung von metalliertem Azobenzol mit LiAlD₄ *o*-Deuteroazobenzol^[4], während die Halogenierung von Azobenzol in Gegenwart von PdCl₂ zu einem *o*-Halogenazobenzol-Gemisch führt und bei weiterer Reaktion gute Ausbeuten an 2,2',6,6'-Tetrahalogenazobenzolen ergibt. All diese Produkte bilden sich über intermediäre cyclopalladierte Komplexe^[143]. Dagegen entsteht bei der Chlorierung von PdCl(C₆H₄PPPh₂)(PPh₃) nur PdCl₂(PPh₃)(*o*-ClC₆H₄PPPh₂)^[16]. Die Carbonylierung von [RhCl(C₆H₄N=NPh)₂]₂ bewirkt die Verknüpfung der beiden Azobenzol-Hälften zu 2,2'-Bis(phenylazo)biphenyl^[26].

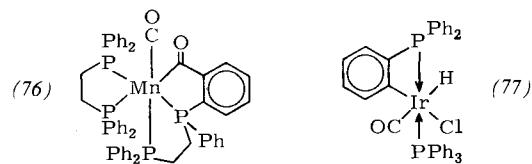
Zu anderen Reaktionen, bei denen cyclometallierte Komplexe als Zwischenstufen nachgewiesen sind oder vermutet werden, gehören die Reaktionen von Anilinen, CCl₄ und CO in Gegenwart eines Cobalt-Komplexes zu Chinazolinonen und -dionen^[144], von *o*-lithiertem *N,N*-Dimethylbenzylamin mit Carbonyleisen- oder -nickel-Verbindungen unter anschließender Addition organischer Halogenide (RX) zu den Ketonen

Me₂NCH₂C₆H₄COR^[145] sowie die Carbonylierung des Produkts aus Me₂NCH₂CH=CH₂ und PdCl₂ zu Estern der 4-(*N,N*-Dimethylamino)-3-methoxybuttersäure. Cyclopalladierte Komplexe reagieren mit α -Olefinen z.B. zu (75)^[146] oder zu substituierten Acrylsäureestern^[72].



11. Andere cyclometallierte und verwandte Komplexe

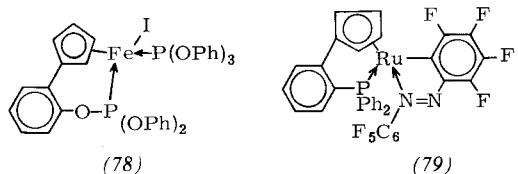
Die Ringerweiterungen, die bei den Reaktionen zwischen intern metallierten Komplexen mit einem viergliedrigen Ring und kleinen Molekülen wie CO oder Alkinen leicht eintreten, sind bereits in Abschnitt 9 erwähnt worden. Eine größere Reaktivität ist von den bicyclischen Systemen aus anellierten vier- und fünfgliedrigen Ringen zu erwarten, die entstehen, wenn ein chelatbildendes bis-tertiäres Phosphan metalliert wird. Bei der Reaktion zwischen Mn₂(CO)₁₀ und Ph₂P(CH₂)₂PPh₂ (diphos) bilden sich durch Insertion von CO in eine cyclometallierte Zwischenstufe kleine Mengen von (76)^[147].



In der älteren Literatur finden sich mehrere Berichte über Metallkomplexe mit scheinbar ungewöhnlicher Stöchiometrie, die sich später als *ortho*-metallierte Komplexe herausstellten. Beispiele hierfür sind M[P(OPh)₃]₄ (M = Rh oder Ir)^[148] und {Fe[P(OPh)₃]₂(C₅H₅)₂}, bei denen es sich in Wirklichkeit um M[(C₆H₄O)P(OPh)₂][P(OPh)₃]₃ bzw. Fe[(C₆H₄O)P(OPh)₂][P(OPh)₃](C₅H₅)^[86] handelt.

Ein Isomer des Vaska-Komplexes, IrCl(CO)(PPh₃)₂ (77), wurde durch kurzes Erhitzen von IrCl(N₂)(PPh₃)₂ in Me₂SO und anschließende Reaktion mit CO erhalten. Erstaunlicherweise ging (77) bei der Untersuchung oder bei kurzem Erwärmen in Benzol wieder in Vaskas Komplex über^[149].

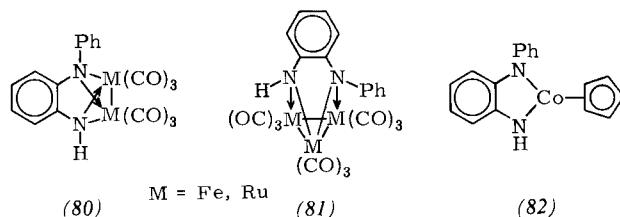
In mehreren Komplexen stellte man eine Wechselwirkung zwischen den *ortho*-C—H-Bindungen und den Übergangsmetallen fest, z.B. in RuCl₂(PPh₃)₃^[150] und [Ir(diphos)₂(S₂)Cl]^[151] durch Röntgenbeugungs-Untersuchungen und in mehreren anderen Ethylenbis(diphenylphosphan)-Komplexen^[152] durch ¹H-NMR-Messungen.



In zwei Fällen sind Komplexe charakterisiert worden, deren Liganden sich durch Wechselwirkung zwischen Arylgruppen und η^5 -C₅H₅-Gruppen bildeten. Eines der „Isomere“ von FeI[P(OPh)₃]₂(C₅H₅) ist (78)^[153], und die Reaktion von RuMe(PPh₃)₂(C₅H₅) mit C₆F₅N=NC₆F₅ liefert (79)^[83]. Die neuen Liganden mit substituierten Phenylcyclopentadienyl-

Gruppen, die formal durch Wasserstoff-Eliminierung entstanden sind, können von der Aktivierung der *ortho*-C—H-Bindung durch das Metall herrühren.

Die Aktivierung der *ortho*-C—H-Bindung in Azoverbindungen führt nicht immer zu einem cyclometallierten Komplex. So lieferten die Reaktionen zwischen Azobenzolen und Carbonyleisen-^[28] oder -ruthenium-Verbindungen^[154] oder $M(CO)_2(C_5H_5)$ ^[140, 155] ($M = Co$ oder Rh) die Komplexe (80) bis (82) mit umgelagerten Liganden, die sich von *o*-Semidinen ableiten. Formal umfaßt die Reaktion die Spaltung der N=N-Bindung, Wanderung des *ortho*-Wasserstoffatoms zu einem Stickstoffatom und Bindung des Nitrens an das *ortho*-Kohlenstoffatom; die Metall-Stickstoff- σ -Bindung bleibt erhalten. Der genaue Mechanismus der Reaktion ist noch unklar.



Durch Spaltung der N=N-Bindung in Azobenzolen oder der CH=N-Bindung in Schiff-Basen mit Rhodium-Komplexen kommt man zu Aminen, die als Metall-Derivate isoliert wurden^[156, 157].

12. Ausblick

Der vorliegende Aufsatz zeigt, daß Cyclometallierungsreaktionen ein großes und sich ausdehnendes Gebiet der Übergangsmetall-Komplexchemie einnehmen, und daß die ursprüngliche *ortho*-Metallierungsreaktion nur ein Aspekt dieses Bereichs ist. Ebenso steht fest, daß die durch die Chelatbildung in Liganden hervorgerufene spezifische *ortho*-H-Aktivierung nur ein Spezialfall der homogenen katalytischen Aktivierung von C—H-Bindungen durch Übergangsmetall-Komplexe ist. Man darf erwarten, daß Untersuchungen an cyclometallierten Zwischenstufen weitere Hinweise geben werden, auf welche Weise C—H-Bindungen zur Umsetzung mit einer Vielfalt von Reagentien unter milden Bedingungen veranlaßt werden können.

Andere interessante Entwicklungen ergaben sich bei Untersuchungen über die Beteiligung von Übergangsmetallen in der organischen Synthese. Man wird die Übergangsmetall-Komplexe als stöchiometrische Reagentien ansehen müssen, die eine ein- oder zweistufige Synthese von ungewöhnlichen organischen Verbindungen, besonders von Heterocyclen, ermöglichen. In diesen Fällen werden die Kosten für die Übergangsmetall-Reagentien, von denen viele kommerziell erhältlich sind, durch die Einsparung von Zeit und Materialien gegenüber den konventionellen, aber mühsamen vielstufigen Synthesen mehr als aufgewogen.

Um diese Ziele zu erreichen, sind noch weit detailliertere Kenntnisse über den Ablauf von Cyclometallierungsreaktionen erforderlich; das Studium der Reaktionen cyclometallierter Produkte steckt noch in den Kinderschuhen. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß Drei- oder Vier-Komponenten-Reaktionen entwickelt werden, bei denen man die cyclometallierten Zwischenstufen nicht isolieren muß. Weitere Untersuchungen

der Reaktionen von Cluster-Verbindungen mit organischen Substanzen werden es ermöglichen, die charakteristischen Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen dieser Substanzen besser zu verstehen sowie Parallelen zu Reaktionen von Metallocerflächen zu ziehen, die dann ihrerseits für die Katalyse von einigen der oben beschriebenen Umsetzungen verwendet werden können.

Es ist mir eine Freude, Professor Gordon Stone, F. R. S., ohne dessen Anregung diese Arbeit nicht begonnen worden wäre, für Hilfe und Ermutigung zu danken. Ebenso gilt mein Dank Dr. Zafar Iqbal und Dr. Brian Goodall für wesentliche Beiträge sowie meinen anderen Mitarbeitern, deren Namen aus den Literaturzitaten hervorgehen, und Dr. Michael Green für stimulierende Diskussionen.

Eingegangen am 30. Juli 1976 [A 146]
Übersetzt von Dr. Peter Puster, Ludwigshafen

- [1] S. Trofimenko, Inorg. Chem. 12, 1215 (1973).
[2] W. Hübel u. E. H. Braye, J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 250 (1959).
[3] J. P. Kleiman u. M. Dubeck, J. Am. Chem. Soc. 85, 1544 (1963).
[4] A. C. Cope u. R. W. Siekman, J. Am. Chem. Soc. 87, 3272 (1965).
[5] M. A. Bennett u. D. L. Milner, Chem. Commun. 1967, 581.
[6] W. Keim, J. Organomet. Chem. 14, 179 (1968).
[7] W. H. Knoth u. R. A. Schunn, J. Am. Chem. Soc. 91, 2400 (1969).
[8] J. J. Levison u. S. D. Robinson, J. Chem. Soc. A 1970, 639.
[9] E. W. Ainscough, S. D. Robinson u. J. J. Levison, J. Chem. Soc. A 1971, 3413.
[10] G. W. Parshall, Acc. Chem. Res. 3, 139 (1970).
[11] G. W. Parshall, Acc. Chem. Res. 8, 113 (1975).
[12] A. J. Carty, Organomet. Chem. Rev. Sect. A 7, 191 (1971).
[13] M. I. Bruce u. B. L. Goodall in S. Patai: The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups. Wiley, London 1975, S. 259.
[14] J. Dehand u. M. Pfeffer, Coord. Chem. Rev. 18, 327 (1976).
[15] M. I. Bruce, M. Z. Iqbal u. F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1970, 3204.
[16] D. M. Fenton, J. Org. Chem. 38, 3192 (1973).
[17] M. M. Bagga, W. T. Flannigan, G. R. Knox, P. L. Pauson, F. J. Preston u. R. I. Reed, J. Chem. Soc. A 1968, 36.
[18] A. R. Garber, P. E. Garrou, G. E. Hartwell, M. J. Smas, J. R. Wilkinson u. L. J. Todd, J. Organomet. Chem. 86, 219 (1975).
[19] M. I. Bruce, unveröffentlicht.
[20] M. I. Bruce, R. C. F. Gardner u. F. G. A. Stone, J. Organomet. Chem. 40, C 39 (1972).
[20a] I. S. Kolomnikov, T. S. Lobeeva, V. V. Gorbochevskaya, G. G. Aleksandrov, Y. T. Struchkov u. M. E. Vol'pin, Chem. Commun. 1971, 972.
[21] M. I. Bruce, B. L. Goodall u. I. Matsuda, Aust. J. Chem. 28, 1259 (1975).
[22] J. M. Thompson u. R. F. Heck, J. Org. Chem. 40, 3667 (1975).
[23] L. Sindellari, L. Volponi u. B. Zarli, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 11, 319 (1975).
[24] M. I. Bruce, B. L. Goodall u. F. G. A. Stone, J. Organomet. Chem. 60, 343 (1973); M. Nonoyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 47, 767 (1974), zit. Lit.
[25] J. A. Duff, B. L. Shaw u. B. L. Turtle, J. Organomet. Chem. 66, C 18 (1974).
[26] A. R. M. Craik, G. R. Knox, P. L. Pauson, R. J. Hoare u. O. S. Mills, Chem. Commun. 1971, 168.
[27] M. I. Bruce, M. Z. Iqbal u. F. G. A. Stone, J. Organomet. Chem. 40, 393 (1972).
[28] M. M. Bagga, W. T. Flannigan, G. R. Knox u. P. L. Pauson, J. Chem. Soc. C 1969, 1534.
[29] V. I. Sokolov, L. L. Troitskaya u. O. A. Reutor, J. Organomet. Chem. 93, C 11 (1975).
[30] A. C. Cope u. E. C. Friedrich, J. Am. Chem. Soc. 90, 909 (1968).
[31] M. I. Bruce, B. L. Goodall, M. Z. Iqbal, F. G. A. Stone, R. J. Doedens u. R. G. Little, Chem. Commun. 1971, 1595.
[32] R. L. Bennett, M. I. Bruce, B. L. Goodall, M. Z. Iqbal u. F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 1787; H. Onoue u. I. Moritani, J. Organomet. Chem. 43, 431 (1972).
[33] B. N. Cockburn, D. V. Howe, T. Keating, B. F. G. Johnson u. J. Lewis, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 404.
[34] H. Onoue, K. Minami u. N. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 43, 3480 (1970).
[35] P. Braunstein, J. Dehand u. M. Pfeffer, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10, 521 (1974).
[36] R. L. Bennett, M. I. Bruce u. I. Matsuda, Aust. J. Chem. 28, 1265 (1975).

- [37] S. A. Dias, A. W. Downs u. W. R. McWhinnie, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 162.
- [38] A. L. Balch u. D. Petridis, Inorg. Chem. 8, 2247 (1969).
- [39] L. Maresca, G. Natile, L. Catalini u. F. Gasparrini, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 1601.
- [40] A. Kasahara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 41, 1272 (1968).
- [41] G. E. Hartwell, R. V. Lawrence u. M. J. Smas, Chem. Commun. 1970, 913.
- [42] Y. A. Ustynyuk, V. A. Chertov u. I. V. Barinov, J. Organomet. Chem. 19, C 53 (1971).
- [43] M. Nonoyama, J. Organomet. Chem. 74, 115 (1974).
- [44] R. J. Foot u. B. T. Heaton, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 838.
- [45] J. F. van Baar, K. Vrieze u. D. F. Stufkens, J. Organomet. Chem. 85, 249 (1975).
- [45a] H. tom Dieck u. M. Svoboda, Chem. Ber. 109, 1657 (1976).
- [46] J. M. Duff, B. E. Mann, B. L. Shaw u. B. Turtle, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 139.
- [47] C. E. Jones, B. L. Shaw u. B. L. Turtle, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 992.
- [48] R. L. Bennett, M. I. Bruce u. F. G. A. Stone, J. Organomet. Chem. 94, 65 (1975).
- [49] A. J. Cheney, B. E. Mann, B. L. Shaw u. R. M. Slade, J. Chem. Soc. A 1971, 3833.
- [50] B. L. Shaw u. R. E. Stainbank, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 2394.
- [51] I. V. Barinov, T. I. Voevodskaya u. Y. A. Ustynyuk, J. Organomet. Chem. 30, C 28 (1971).
- [52] R. L. Bennett, M. I. Bruce, B. L. Goodall u. F. G. A. Stone, Aust. J. Chem. 27, 2131 (1974).
- [53] R. J. McKinney, G. Firestein u. H. D. Kaesz, Inorg. Chem. 14, 2057 (1975).
- [54] R. J. McKinney u. H. D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc. 97, 3066 (1975).
- [55] T. J. Giordano u. P. G. Rasmussen, Inorg. Chem. 14, 1628 (1975).
- [56] S. S. Crawford, G. Firestein u. H. D. Kaesz, J. Organomet. Chem. 91, C 57 (1975).
- [57] J. C. Gaunt u. B. L. Shaw, J. Organomet. Chem. 102, 511 (1975).
- [58] H. Alper, J. Organomet. Chem. 80, C 29 (1974).
- [59] R. Hoxmeier, B. Deubzer u. H. D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc. 93, 536 (1971).
- [60] E. C. Baker, K. N. Raymond, T. J. Marks u. W. A. Wachter, J. Am. Chem. Soc. 96, 7586 (1974).
- [61] L. J. Guggenberger u. F. N. Tebbe, J. Am. Chem. Soc. 93, 5924 (1971).
- [62] A. J. Cheney, W. S. McDonald, K. O'Flynn, B. L. Shaw u. B. L. Turtle, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 128.
- [63] M. G. Clerici, B. L. Shaw u. B. Weeks, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 516.
- [64] R. Mason, M. Textor, N. Al-Salem u. B. L. Shaw, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 292.
- [65] V. I. Sokolov, T. A. Sorokina, L. L. Troitskaya, L. I. Solovieva u. O. A. Reutov, J. Organomet. Chem. 36, 389 (1972).
- [66] A. C. Cope, J. M. Kliegman u. E. C. Friedrich, J. Am. Chem. Soc. 89, 287 (1967); J. M. Kliegman u. A. C. Cope, J. Organomet. Chem. 16, 309 (1969).
- [67] R. S. Nyholm, Pure Appl. Chem. 27, 127 (1971).
- [68] M. A. Bennett, R. N. Johnson u. I. B. Tompkins, J. Am. Chem. Soc. 96, 61 (1974), zit. Lit.
- [69] F. N. Jones, M. F. Zinn u. C. R. Hauser, J. Org. Chem. 28, 663 (1963); C. T. Viswanathan u. C. A. Wilkie, J. Organomet. Chem. 54, 1 (1973).
- [70] D. W. Slocum u. P. L. Gierer, Chem. Commun. 1971, 305.
- [71] D. W. Slocum, C. A. Jennings, T. R. Engelmann, B. W. Rockett u. C. R. Hauser, J. Org. Chem. 36, 377 (1971).
- [72] M. Julia, M. Dueil u. J. Y. Lallement, J. Organomet. Chem. 102, 239 (1975).
- [73] E. L. Hoel u. M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 97, 6388 (1975).
- [74] R. Price in K. Venkataraman: The Chemistry of Synthetic Dyes. Academic Press, New York 1970, Vol. 3, S. 303.
- [75] O. A. Dyachenko, L. O. Atovmyan u. S. M. Aldoshin, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 105.
- [76] H. D. Empsall, E. M. Hyde u. B. L. Shaw, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 1690.
- [77] K. W. Muir, R. Walker, J. Chatt, R. L. Richards u. G. H. D. Royston, J. Organomet. Chem. 56, C 30 (1973).
- [78] M. F. Lappert u. P. L. Pye, TICOMC, Venedig, Sept. 1975.
- [79] A. W. Parkins, E. O. Fischer, G. Huitner u. D. Regler, Angew. Chem. 82, 635 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 633 (1970).
- [80] O. Gambino, M. Valle, S. Aime u. G. A. Vaglio, Inorg. Chim. Acta 81, 71 (1974); M. Castiglioni, L. Milone, D. Osella, G. A. Vaglio u. M. Valle, Inorg. Chem. 15, 394 (1976).
- [81] M. I. Bruce, M. A. Cairns u. M. Green, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 1293.
- [82] R. G. Little u. R. J. Doedens, Inorg. Chem. 12, 840, 844 (1973).
- [83] Siehe z.B.: M. I. Bruce, R. C. F. Gardner u. F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 81.
- [84] E. W. Ainscough, T. A. James u. S. D. Robinson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 2384, zit. Lit.
- [85] M. Y. Darenbourg, D. J. Darenbourg u. D. Drew, J. Organomet. Chem. 73, C 25 (1974).
- [86] R. P. Stewart, J. J. Benedict, L. Isbrandt u. R. S. Ampulski, Inorg. Chem. 14, 2933 (1975).
- [87] L. W. Gosser, Inorg. Chem. 14, 1453 (1975).
- [88] M. A. Bennett u. D. L. Milner, J. Am. Chem. Soc. 91, 6983 (1969).
- [88a] F. Hein u. D. Tille, Z. Anorg. Allg. Chem. 329, 72 (1964).
- [88b] J. J. Daly, F. Sanz, R. P. A. Sneeden u. H. H. Zeiss, Helv. Chim. Acta 57, 1863 (1974).
- [89] H. Alper, J. Organomet. Chem. 61, C 62 (1973).
- [90] Y. Takahashi, A. Tokuda, S. Sakai u. Y. Ishii, J. Organomet. Chem. 35, 415 (1972).
- [91] R. L. Bennett, M. I. Bruce u. I. Matsuda, Aust. J. Chem. 28, 2307 (1975).
- [92] R. L. Bennett, M. I. Bruce, I. Matsuda, R. J. Doedens, R. G. Little u. J. T. Veal, J. Organomet. Chem. 67, C 72 (1974).
- [93] R. J. Doedens, J. T. Veal u. R. G. Little, Inorg. Chem. 14, 1138 (1975).
- [94] H. Alper, Inorg. Chem. 15, 962 (1976).
- [95] H. Alper u. A. S. K. Chan, J. Am. Chem. Soc. 95, 4905 (1973).
- [96] G. LeBorgne u. D. Grandjean, J. Organomet. Chem. 92, 381 (1975).
- [97] M. I. Bruce, J. Howard, I. W. Nowell, G. Shaw u. P. Woodward, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 1041.
- [98] C. W. Bradford u. R. S. Nyholm, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 529.
- [99] M. I. Bruce, G. Shaw u. F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 2094.
- [100] A. J. Deeming, R. E. Kimber u. M. Underhill, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 2589; A. J. Deeming u. M. Underhill, ibid. 1973, 2727; C. C. Yui u. A. J. Deeming, ibid. 1974, 1013; ibid. 1975, 2091.
- [101] J. W. Rathke u. E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 97, 3272 (1975).
- [102] J. Chatt u. J. N. Davidson, J. Chem. Soc. 1965, 843; F. A. Cotton, D. L. Hunter u. B. A. Frenz, Inorg. Chim. Acta 15, 155 (1975).
- [102a] N. Bresciani, M. Calligaris, P. Delise, G. Nardin u. L. Randaccio, J. Am. Chem. Soc. 96, 5642 (1974).
- [103] N. D. Cameron u. M. Kilner, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 687.
- [104] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 90, 313 (1968).
- [105] P. V. Roling, J. L. Dill u. M. D. Rausch, J. Organomet. Chem. 69, C 33 (1974).
- [106] R. J. Cross u. N. H. Tennent, J. Organomet. Chem. 72, 21 (1974).
- [107] A. C. Cope u. R. N. Gourley, J. Organomet. Chem. 8, 527 (1967).
- [108] F.-W. Küpper, J. Organomet. Chem. 13, 219 (1968).
- [109] G. Longoni, P. Fantucci, P. Chini u. F. Canziani, J. Organomet. Chem. 39, 413 (1972).
- [110] G. Longoni, P. Chini, F. Canziani u. P. Fantucci, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971, 470.
- [111] G. van Koten, A. J. Leusink u. J. G. Noltes, Chem. Commun. 1970, 1107; G. van Koten u. J. G. Noltes, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 940; A. J. Leusink, G. van Koten, J. W. Marsman u. J. G. Noltes, J. Organomet. Chem. 55, 419 (1973); A. J. Leusink, G. van Koten u. J. G. Noltes, ibid. 56, 379 (1973).
- [112] M. A. Bennett u. R. Watt, Chem. Commun. 1971, 85; M. A. Bennett, G. B. Robertson, R. Watt u. P. O. Whimp, ibid. 1971, 752.
- [113] B. L. Booth u. R. G. Hargreaves, J. Chem. Soc. A 1970, 302.
- [114] M. Mickiewicz, K. P. Wainwright u. S. B. Wild, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 262.
- [115] H. Brunner u. J. Wachter, J. Organomet. Chem. 107, 307 (1976).
- [116] L. I. Zakharkin u. A. I. Kovredov, Zh. Obsch. Khim. 44, 1832 (1974).
- [117] B. Longato, F. Morandini u. S. Bresadola, J. Organomet. Chem. 88, C 7 (1975).
- [118] F. W. B. Einstein, A. B. Gilchrist, G. W. Rayner-Canham u. D. Sutton, J. Am. Chem. Soc. 94, 645 (1972).
- [119] P. L. Bellon, G. Cagliro, M. Manassero u. M. Sansoni, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 897.
- [120] M. I. Bruce, B. L. Goodall, B. J. Thomson u. F. G. A. Stone, Aust. J. Chem. 27, 2135 (1974).
- [121] D. M. Blake u. C. J. Nyman, Chem. Commun. 1969, 483.
- [121a] A. J. Mukhedkar, M. Green u. F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1970, 947.
- [122] H. C. Clark u. K. E. Hine, J. Organomet. Chem. 105, C 32 (1976).
- [123] A. J. Cheney u. B. L. Shaw, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 754.
- [124] J. M. Duff u. B. L. Shaw, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 2219.
- [125] B. L. Shaw, J. Am. Chem. Soc. 97, 3856 (1975).
- [126] H. Takahashi u. J. Tsuji, J. Organomet. Chem. 10, 511 (1967).
- [127] M. I. Bruce, B. L. Goodall u. F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 558.
- [128] M. I. Bruce, M. Z. Iqbal u. F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A 1971, 2820.
- [129] R. W. Siekman u. D. L. Weaver, Chem. Commun. 1968, 1021; D. L. Weaver, Inorg. Chem. 9, 2250 (1970).
- [130] B. Crociani, T. Boschi, R. Pietropaolo u. U. Bellucco, J. Chem. Soc. A 1970, 531.

- [131] P. Braunstein, J. Dehand u. M. Pfeffer, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10, 581 (1974); J. Dehand, J. Jordanov, M. Pfeffer u. M. Zinsius, C. R. Acad. Sci. C 281, 651 (1975); J. Dehand, M. Pfeffer u. M. Zinsius, Inorg. Chim. Acta 13, 229 (1975).
- [132] R. J. Cross u. N. H. Tennent, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 1444.
- [133] M. I. Bruce, M. Z. Iqbal u. F. G. A. Stone, Chem. Commun. 1970, 1325.
- [134] G. W. Parshall, W. H. Knoth u. R. A. Schunn, J. Am. Chem. Soc. 91, 4990 (1969).
- [135] H. Itatani u. J. C. Bailar, J. Am. Chem. Soc. 89, 1600 (1967).
- [136] P. Abley u. F. J. McQuillin, Chem. Commun. 1969, 1503.
- [137] S. Murahashi u. S. Horie, J. Am. Chem. Soc. 78, 4816 (1956); Bull. Chem. Soc. Jpn. 33, 78, 88 (1960).
- [138] A. Rosenthal u. I. Wender in I. Wender u. P. Pino: Organic Synthesis via Metal Carbonyls. Wiley, London 1968, S. 405.
- [139] A. Rosenthal, R. F. Astbury u. A. Hubscher, J. Org. Chem. 22, 1037 (1958); A. Rosenthal u. M. R. S. Weir, ibid. 28, 3025 (1963).
- [140] T. Joh, N. Hagihara u. S. Murahashi, Nippon Kagaku Zasshi 88, 786 (1967).
- [141] Y. A. Ustynyuk u. I. V. Barinov, J. Organomet. Chem. 23, 551 (1970).
- [142] M. I. Bruce, B. L. Goodall u. F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 1651.
- [143] D. R. Fahey, J. Organomet. Chem. 27, 283 (1971).
- [144] Y. Mori u. J. Tsuji, Tetrahedron 27, 3811 (1971).
- [145] I. Rhee, Y. Hirota, M. Ryang u. S. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 43, 947 (1970).
- [146] J. Tsuji, Acc. Chem. Res. 2, 151 (1969).
- [147] M. Laing u. P. M. Treichel, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 746.
- [148] S. D. Robinson, Chem. Commun. 1968, 521.
- [149] J. S. Valentine, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 857.
- [150] S. J. La Placa u. J. A. Ibers, Inorg. Chem. 4, 778 (1965).
- [151] W. D. Bonds u. J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 94, 3413 (1972).
- [152] A. P. Ginsberg u. W. E. Lindsell, Inorg. Chem. 12, 1983 (1973).
- [153] V. G. Andrianov, Y. A. Chapovskii, V. A. Semion u. Y. T. Struchkov, Chem. Commun. 1968, 282.
- [154] M. I. Bruce, M. Z. Iqbal u. F. G. A. Stone, J. Organomet. Chem. 31, 275 (1971).
- [155] T. Joh, N. Hagihara u. S. Murahashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 40, 661 (1967).
- [156] M. I. Bruce, B. L. Goodall, M. Z. Iqbal u. F. G. A. Stone, Chem. Commun. 1971, 661.
- [157] I. Jardine u. F. J. McQuillin, Tetrahedron Lett. 1972, 459.

Frühgeschichte der quantenmechanischen Behandlung der chemischen Bindung^[**]

Von Friedrich Hund^[*]

Die Aufstellung der Schrödinger-Gleichung (1926) machte eine Theorie der Elektronenstruktur von Molekülen und damit eine physikalisch begründete Theorie der homöopolaren chemischen Bindung möglich. In den Jahren 1927 bis 1929 wurde die Bindung in zweiatomigen Molekülen, bis 1931 auch die Stereochemie qualitativ von den Physikern verstanden.

1. Übersicht

Die Geschichte eines Wissenschaftszweiges geschieht meist in kleinen Schritten. Eine Darstellung dieser Geschichte jedoch muß Entwicklungslinien aufzeigen; ihre Bewertung ist subjektiv. Einer, der die Geschichte miterlebt hat, läuft Gefahr, die Entwicklung so darzustellen, wie er sie damals verstanden hat. Es bleibt zu hoffen, daß der vorliegende Bericht dieser Gefahr einigermaßen entgangen ist.

In den frühen Zeiten der „Quantenchemie“ handelte es sich in erster Linie nicht darum, Größen auszurechnen, sondern darum, die chemischen Phänomene qualitativ zu verstehen; gemeint ist, mit physikalischen Begriffen zu verstehen. Das Thema meiner Darstellung könnte also auch heißen: Wie haben die Physiker die Chemie verstanden? Die Vorstellung der Chemiker vom Atom, das Periodensystem und die Regeln für Valenzzahl, Absättigung, Valenzwinkel waren eine Herausforderung an die Physik; die Antwort darauf war die Quantenmechanik der Atome und Moleküle. Sehen wir diese Quantenmechanik als Lehre von der gegenseitigen Einschrän-

kung eines Partikel- und eines Wellen- oder Feld-Aspektes der Materie an, so erscheint uns die chemische Bindung als ein Merkmal des Feldaspektes der Materie in der Atomhülle, die Ganzahligkeitsgesetze aber als Merkmal des Teilchenaspektes, also der Elektronen. Beide Aspekte waren ausgedrückt – wenn auch etwas später verstanden – in der 1926 aufgestellten Schrödinger-Gleichung. Sie war eine „Wellengleichung“; sie war aber auch eine Gleichung für ein System mit einem Elektron, mit zwei Elektronen usw.

Ein unvollständiger Ausdruck dieses Sachverhaltes war die vorläufige Atomdynamik der Jahre 1913 bis 1924. Sie hat zu einem „Aufbauprinzip“ für Atome geführt, bei dem der Reihe nach 1s-, 2s-, 2p-, 3s- usw. Elektronen aufgenommen wurden, deren Anzahl je „Elektronenschale“ durch eine Höchstzahl, zuletzt 2, 6, 10... für s-, p-, d-Schalen, begrenzt war. Ein Vektormodell, bei dem ein (in Einheiten $h/2\pi$ gemessener) Drehimpulsvektor S (des Gesamtspins) mit einem Drehimpulsvektor L (der Bahnen) zu einer Resultierenden J zusammengesetzt wurde und L aus den Bahndrehimpulsen l_1, l_2 ... der einzelnen Elektronen gebildet war, erlaubte es, zusammen mit dem Paulischen Ausschließungsprinzip, die Struktur der Atomspektren weitgehend zu verstehen. Versuche, die Molekülspektren in analoger Weise zu behandeln, führten nur zu Teilerfolgen.

Die Bildung eines Moleküls aus zunächst zwei Atomen war nämlich mit diesen Mitteln nicht zu verstehen. Der Anteil

[*] Prof. Dr. F. Hund
Charlottenburgerstraße 19, D-3400 Göttingen

[**] Nach einem Vortrag bei der Konferenz „A-76: Exploring the Chemical Bond – New Developments“ der Chemical Physics Section der Atomic Physics Division, European Physical Society, in Amsterdam (30. August–1. September 1976).