

Was wissen wir über die Metall-Metall-Bindung?

Von Heinrich Vahrenkamp^[*]

Professor Heinrich Nöth zum 50. Geburtstag gewidmet

Praktisch alle Hauptgruppen- und Nebengruppenmetalle sind zur Metall-Metall-Bindung befähigt. Der Bindungsgrad reicht von schwacher Wechselwirkung bis zur Vierfachbindung, die Aggregation vom zweikernigen Gebilde bis zur Raumnetzstruktur. Trotz zahlreicher physikalischer Untersuchungen läßt sich die Art der Metall-Metall-Bindung noch nicht in jeder Hinsicht verstehen. Die Fähigkeit der Metall-Metall-verknüpften Mehrkernkomplexe, als Reservoir für fehlende oder überschüssige Elektronen zu dienen, erlaubt Reaktionen sowohl mit nucleophilen oder reduzierenden als auch mit elektrophilen oder oxidierenden Reagentien. Die Stellung der Cluster zwischen den einfachen Komplexen und den reinen Metallen hat theoretische wie praktische Bedeutung.

1. Einleitung

Auf die in der Überschrift gestellte Frage gibt es zwei extreme Antworten. Die eine lautet: So viel, daß Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen schon in etwa 70 zusammenfassenden Aufsätzen und Monographien behandelt worden sind^[1–62]. Die andere ist: So wenig, daß über die Bedeutung von Metall-Metall-Wechselwirkungen selbst in den einfachsten Verbindungen keine Klarheit herrscht, was z. B. dadurch verdeutlicht wird, daß im Cäsiumfluorid die Cs—Cs-Abstände um 20 % kürzer sind als im Cäsium-Metall^[63], und daß im Komplex $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]_2$ in der Mitte zwischen den beiden Eisenatomen keine Elektronendichte existiert, wie die sorgfältige Analyse röntgenographischer Messungen ergeben hat^[64]. Beide Antworten waren der Anlaß zu diesem Aufsatz.

Die Entwicklung der Chemie der Metall-Metall-Bindungen ist unmittelbar mit der Entwicklung der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse verknüpft. Die Verfügbarkeit von Großrechnern und automatischen Diffraktometern brachte

in den letzten zehn Jahren für beide den Durchbruch. Der Begriff „Metall-Metall-Bindung“ konnte vor etwa 20 Jahren erst populär werden, nachdem einige Kristallstrukturanalysen ihre Existenz in Festkörper- und Molekülverbindungen bewiesen hatten^[65–69], für die zum Teil noch kurz vorher abenteuerliche Strukturen vorgeschlagen worden waren^[70, 71]. Und schließlich wurde vor 50 Jahren die Anwendung von Fourier-Reihen zur Bestimmung der Atomlagen im Kristall am Beispiel von Hg_2Cl_2 eingeführt, dessen Metall-Metall-Bindung aber zu jener Zeit nur als Kuriosität vermerkt wurde^[72].

Heute weiß man, daß praktisch alle metallischen Elemente Metall-Metall-Bindungen eingehen und daß die d-Elemente dazu besonders befähigt sind. Die Bindungsordnungen reichen von der schwachen Wechselwirkung, etwa im $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$ ^[73], bis zur Vierfachbindung, etwa bei $\text{Cr}_2(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ ^[74]. Die geschätzten und gemessenen Bindungsenergien überstreichen den Bereich von fast 0 (Monomer-Dimer-Gleichgewicht^[42]) bis über 300 kcal/mol^[75]. Der vollständige Übergang vom metallischen Zustand zum isolierten Einkernkomplex oder Metallion ist in Verbindungen mit mehr oder weniger ausgedehnten Metall-Metall-Verknüpfungen verwirklicht. Die Metall-Metall-Bindung ist „lehrbuchreif“^[76], doch viele ihrer Aspekte bedürfen noch der Erhellung.

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Die Fülle der erarbeiteten Ergebnisse macht es unmöglich, noch über alle Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen zu schreiben. Der letzte Versuch dazu wurde für die Übergangsmetalle 1968 unternommen^[5], der letzte Versuch, alle Übergangsmetall-Cluster zu erfassen, datiert aus 1972^[32]. In diesem Aufsatz soll versucht werden, einige Gesichtspunkte allgemeinerer Natur herauszugreifen und Aspekte der Systematik, Struktur und Bindung sowie Reaktivität und Verwendbarkeit von Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen zu beleuchten. Die Beispiele wurden dabei so gewählt, daß sie einen möglichst effektiven Einstieg in die umfangreiche Literatur ermöglichen.

2. Klassifizierung

Das leichteste Metall Lithium (im $[\text{LiCH}_3]_4$ ^[77]) und das schwerste natürliche Metall Uran (im $\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_6$ ^[31]) gehen Metall-Metall-Wechselwirkungen ein. Bei den Metallen dazwischen nimmt die Zahl der Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen zunächst zu, dann ab; das Maximum liegt in der Mitte der Übergangsmetallreihen. Von den Verbindungen dieser Metalle soll hier hauptsächlich die Rede sein. Von den frühen Hauptgruppenmetallen^[78] und den Lanthanoiden^[79,80] gibt es einige, von den auf die Übergangsmetalle folgenden Elementen^[13,81] viele solche Verbindungen, und die Kombination mit Übergangsmetallen^[6,12] ergibt für alle metallischen Elemente die Möglichkeit zu stabilen Metall-Metall-Bindungen.

Die Bedingungen für das Auftreten von Metall-Metall-Bindungen sind oft diskutiert worden^[5,14,31,32,47,51]. Die dabei gewonnenen Aussagen entsprechen der chemischen Erfahrung, sind aber qualitativ und resultieren nur bedingt aus einer theoretischen Deduktion. Am einfachsten sind die Verhältnisse bei der großen Zahl von Mehrkernkomplexen, bei denen das Bedürfnis der Metallatome nach einer 18-Elektronen-Konfiguration durch kovalente Bindung zu anderen Metallatomen befriedigt wird. In vielen anderen Fällen ist die Metall-Metall-Bindung eine Notlösung, die infolge des Fehlens anderer Bindungspartner verwirklicht wird. Beispiele hierfür sind die Elektronenmangelverbindungen^[78], die niederen Halogenide von Nb, Ta, Mo, W und Re^[19,31,51,62] sowie die Metallocene der frühen Übergangsmetalle^[82,83]. Doch auch das Gegenteil, die strukturgegebene Veranlassung zur Metall-Metall-Wechselwirkung, kommt vor. So ist in vielen Feststoffen durch das Kristallgitter der Bindungspartner eine Nachbarschaft von Metallatomen vorgegeben^[20,51,59,84,85], und bei Komplexen können die geometrischen Ansprüche von Brückenliganden zum Kontakt zweier Metallatome führen^[18,23,26]. In allen Fällen spielt es keine Rolle, ob zwei gleiche oder zwei verschiedene Metallatome miteinander in Wechselwirkung treten.

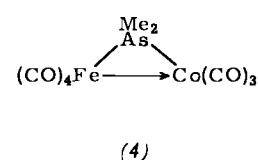
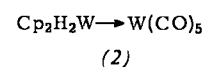
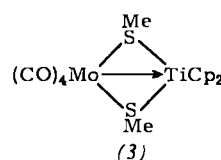
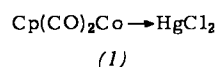
2.1. Einheiten mit zwei Metallatomen

Die meisten der hier zu behandelnden Verbindungen enthalten zwei verknüpfte Metallatome^[1-62], und alle Arten der Metall-Metall-Wechselwirkung sind in zweikernigen Verbindungen verwirklicht, wobei Brückenliganden oft zur Stabilisierung ungewöhnlicher Bindungsarten und -ordnungen beitragen.

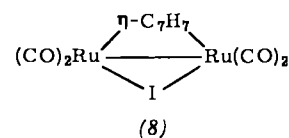
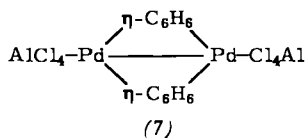
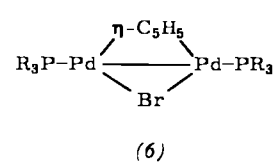
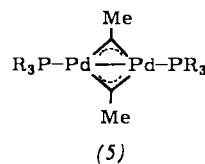
2.1.1. Einfachbindungen

Bei den Organometall-Verbindungen gilt die Regel, daß zwei beliebige Molekülfragmente, denen je ein Elektron zur Edelgaskonfiguration fehlt, sich miteinander vereinigen können. Dabei entsteht normalerweise eine zweikernige Verbindung mit Metall-Metall-Einfachbindung, an der Haupt- und Nebengruppenmetalle beteiligt sein können. Als analoge Regel für die Festkörperchemie läßt sich formulieren, daß Übergangsmetall-Ionen mit der d^1 -Konfiguration im Kristallverband paarweise zusammenrücken können. Die Erfüllung dieser Regel ist aber weniger ausgeprägt, und auch bei anderen d -Elektronenzahlen treten in Feststoffen M_2 -Einheiten mit Einfachbindungen auf.

Neben der großen Zahl der so zu beschreibenden Systeme existieren einige, die mit Donor-Acceptor-Metall-Metall-Bindungen formuliert werden müssen^[86-88]. Eindeutige Fälle sind z. B. (1)^[89] und (2)^[90]; auch (3)^[91] und (4)^[92] sind am besten so zu formulieren.



In Komplexen kann die Metall-Metall-Einfachbindung durch ein bis vier Liganden überbrückt sein; in Feststoffen kann sie zwischen maximal vier Anionen des Gitters „hindurchgreifen“. Die häufigsten Fälle sind dabei die Verknüpfung von ML_6 -Oktaedern über gemeinsame Kanten (zwei Brückenatome) oder gemeinsame Flächen (drei Brückenatome)^[17,22,26,51]. Auch Liganden, die normalerweise terminal auftreten, können in Zweikernkomplexen als Brücken fungieren. Beispiele sind der Allyl-Ligand in (5)^[93], der Cyclopentadienyl-Ligand in (6)^[94], Benzol in (7)^[95] und der Cycloheptatrienyl-Ligand in (8)^[96]. Ebenso verdanken viele ungewöhnliche organische Doppelbindungssysteme ihre Existenz der Stabilisierung im Zweikernkomplex^[46].

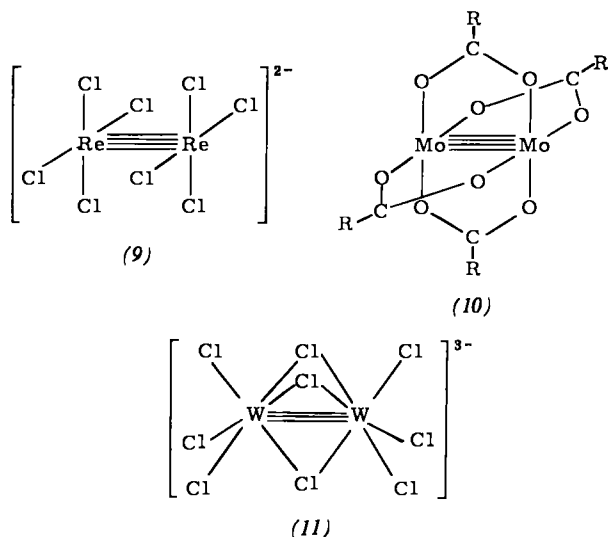


2.1.2. Mehrfachbindungen

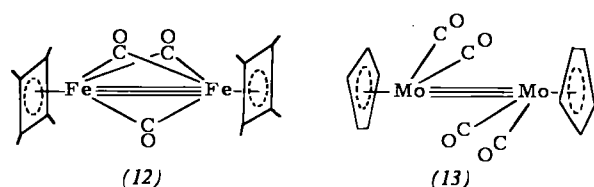
Die Bindungsordnungen 2, 3 und 4 zwischen Metallatomen sind nichts Ungewöhnliches mehr. Beispiele dafür finden sich

bevorzugt bei den Einheiten mit zwei Metallatomen. Waren es zunächst die Chlorokomplexe und Acetate einiger schwerer Übergangsmetalle^[15, 16], die Metall-Metall-Mehrfachbindungen zeigten, so kennt man heute bei den meisten Übergangsmetallen und Verbindungstypen dieses Phänomen.

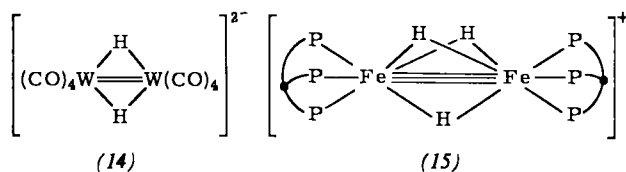
Am stärksten zur Mehrfachbindung neigen die Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram und Rhenium. Hier kennt man neben den schon klassischen Verbindungen (9)–(11)^[14] und deren Abkömmlingen^[15, 16] eine Fülle ähnlicher Einheiten der Stöchiometrie M_2X_8 (mit Vierfachbindung) und M_2X_6 (mit Dreifachbindung). Die Gruppen X können dabei Alkyl^[97], Allyl^[74], Dialkylamino^[98], Alkoxy^[99] und Halogen^[100] sein.



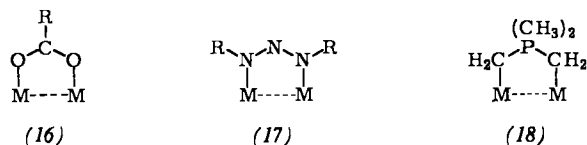
Während Metall-Metall-Mehrfachbindungen in der Festkörperchemie selten sind^[5, 51, 59], hat man in neuerer Zeit zahlreiche Organometall-Komplexe mit solchen Bindungen nachgewiesen. Eine Bedingung für die Stabilität dieser Verbindungen ist der Schutz der M_2 -Einheit durch zahlreiche oder voluminöse Liganden, was sich besonders bei den Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexen^[33] zeigt. Zwei typische Beispiele sind (12)^[101] und (13)^[102].



Die notwendige Beengtheit in der Ligandensphäre macht es auch verständlich, daß verbrückende H-Atome mit ihrem geringen Raumbedarf gut zu Metall-Metall-Mehrfachbindungen passen, wobei bis zu vier solcher Brücken^[103] auftreten. Doppel- und Dreifachbindungen [vgl. (14)^[104] bzw. (15)^[105]] werden beobachtet. Äquivalent zur Doppelbindungsformulierung wie in (14) ist eine Diboran-analoge Formulierung mit zwei WHW-Dreizentrenbindungen.



Zweizählige Liganden mit drei Atomen in der Brücke haben die Eigenschaft, zwei Metallatome auf einen relativ kurzen Abstand zusammenzuzwingen. Die Folge ist, daß in Carboxylaten^[5, 16, 18], Triazeniden^[106] und Derivaten des Trimethyl(methylen)phosphorans^[107] [vgl. (16)–(18)] Metall-Metall-Mehrfachbindungen begünstigt sind. Bei Verbindungen des Cu^{II} ^[108], Ag^{I} ^[109] und Au^{I} ^[110] führt das zu Doppeldeutigkeiten,



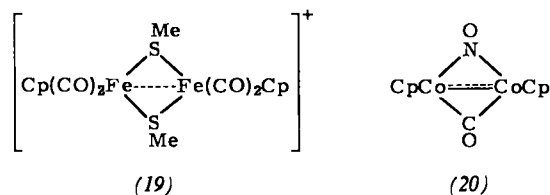
da trotz zum Teil recht kurzer Metall-Metall-Abstände die Verbindungen aufgrund ihrer Elektronenstruktur auch ohne Metall-Metall-Bindungen formuliert werden können.

2.1.3. Schwache Wechselwirkungen

Bei vielen Feststoffen mit Tendenz zur Metall-Metall-Bindung reichen die anziehenden Kräfte zwischen den Metallatomen nicht aus, um diese nennenswert aus den Schwerpunkten ihrer Anionenpolyeder zu entfernen. Das Resultat dieser Kräftebalance sind die schwachen Metall-Metall-Wechselwirkungen in vielen Verbindungen der Stöchiometrie $M\text{Hal}_2$, MO_2 , $\text{M}(\text{OHal})$ und $\text{M}_3(\text{M}_2\text{Hal}_9)$ ^[5, 51, 59]. Die Strukturen und magnetischen Momente solcher Verbindungen deuten je nach Metall, Anion und Stöchiometrie auf M_2 -Einheiten mit Metall-Metall-Bindungsordnungen von null bis zwei. Damit ist die sonst übliche Beziehung zwischen Elektronenstruktur und Bindungsordnung durch stereochemische Gegebenheiten aufgehoben.

Bei Organometall-Komplexen tritt diese Erscheinung kaum auf. Zwar lassen sich Metall-Metall-Abstände unter dem Einfluß von Brückenliganden in weitem Rahmen variieren (siehe Abschnitt 3.1), eine Entkopplung der beiden Metallatome und damit Paramagnetismus bei gerader Anzahl Elektronen wird aber nur sehr selten beobachtet^[5, 17]. Anorganische Zweikernkomplexe mit Brückenliganden aus Chalkogen- und Halogenatomen dagegen zeigen eine sehr vielfältige Magnetochemie, die sich zum Teil durch schwache Metall-Metall-Wechselwirkungen erklären läßt^[23, 26, 35]. Besonders die Chemie von Cu^{II} ^[7, 25] und Cu^{I} ^[18, 29] ist reich an strukturellen und magnetischen Anomalien.

Zwar auch anomal, aber eindeutig definierbar sind halbzahlige Bindungsordnungen in einigen Organometall-Zweikernkomplexen. Hier fehlen ein oder drei Elektronen, um für beide Metallatome die 18-Elektronen-Konfiguration zu erreichen.



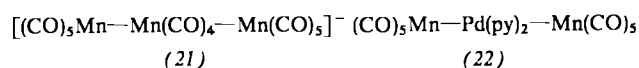
Solche Komplexe entstehen bei Verwendung von Liganden mit ungerader Anzahl Elektronen oder durch Redoxreaktionen. (19)^[111] mit halber und (20)^[112, 113] mit eineinhalbfacher Metall-Metall-Bindung repräsentieren diese an sich untypischen Verbindungen.

2.2. Aggregate

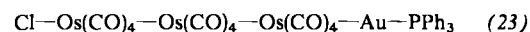
Die häufigste Erscheinungsform aggregierter Systeme aus mehreren verknüpften Metallatomen sind die Cluster, doch auch in Ketten, Ringen und Käfiganordnungen treten einzelne oder mehrere Metall-Metall-Bindungen auf. Ob Aggregate oder einfache Systeme mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen gebildet werden, ist meist nicht vorherzusagen. Ein wichtiges Kriterium scheint die Zahl der Bindungspartner zu sein (siehe Abschnitt 2.1.2). Viele Liganden oder Anionen begünstigen die Mehrfachbindung, wenige die Aggregation.

2.2.1. Kurze Metallatom-Ketten

Die Anordnung weniger Übergangsmetallatome zu kurzen Ketten ist relativ selten. Sie wird in Festkörperverbindungen und anorganischen Komplexen kaum beobachtet, und nur die Organometall-Chemie liefert einige Beispiele. Die einfachsten Fälle sind die linearen homoatomaren Gebilde wie (21)^[114] oder die L_nMX_2 -Derivate wie (22)^[115].

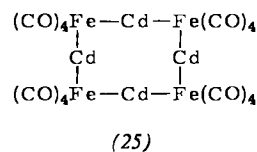
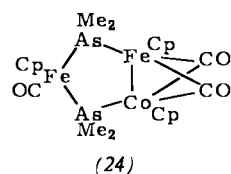


Bei entsprechenden elektronischen Verhältnissen treten auch gewinkelte Strukturen auf^[116, 117], die fast bis zur Anordnung der Metallatome in einem gleichseitigen Dreieck führen^[118]. Auch bei diesen Dreikernkomplexen gibt es ungewöhnliche Brückenliganden^[119] und Donor-Acceptor-Metall-Metall-Bindungen^[120]. Die kettenförmige Anordnung von vier Übergangsmetallatomen ist bisher nur für den Komplex (23)^[121] beschrieben worden, der aber wahrscheinlich nur ein kurzlebiges Zwischenprodukt ist^[122].



2.2.2. Ringe und Käfige

Die Verknüpfung zweier Übergangsmetallatome über einen Chelatliganden unter Bildung eines Ringsystems ist sehr häufig [vgl. (16)–(18)]. Drei und vier Metallatome finden sich verbunden in Ringen mit vier bis acht Gliedern. (24)^[123] und (25)^[124] sind typische Beispiele. Reichhaltig ist die Strukturchemie von Ringen mit vier Metallatomen, bei denen alle



Möglichkeiten zwischen null und vier Metall-Metall-Bindungen verwirklicht werden^[10].

Viele käfigförmige Mehrkernkomplexe vereinigen das Bindungsbestreben der Hauptgruppenelemente (als Brückenliganden) und der Übergangsmetalle (als Mehrkernkomplex-Bausteine) miteinander. Am deutlichsten ausgeprägt ist diese Beziehung in den mehrkernigen Schwefelkomplexen^[55], doch auch bei anderen Hauptgruppenelement-Übergangsmetall-Verknüpfungen treten alle Möglichkeiten von der reinen Käfigstruktur ohne Metall-Metall-Wechselwirkung bis zur vollständigen Aggregation der Metallatome zum Cluster auf. Die

Mehrkernkomplexe mit vier Metallatomen^[17, 125–127] liefern die deutlichsten Beispiele dazu.

Die Verwandtschaft der chemischen Bindung in polyedrischen Boranen und Übergangsmetall-Clustern^[58] macht verständlich, daß Strukturelemente dieser beiden Substanzklassen miteinander kombiniert werden können. Dementsprechend ist der Einbau von M_2 -, M_3 - und M_4 -Einheiten in die Käfigstruktur von Boranen und Carboranen^[128] ein sich rasch entwickelndes Gebiet der Chemie. Zur Demonstration der Möglichkeiten seien die Strukturen zweier solcher Käfige abgebildet (Abb. 1).

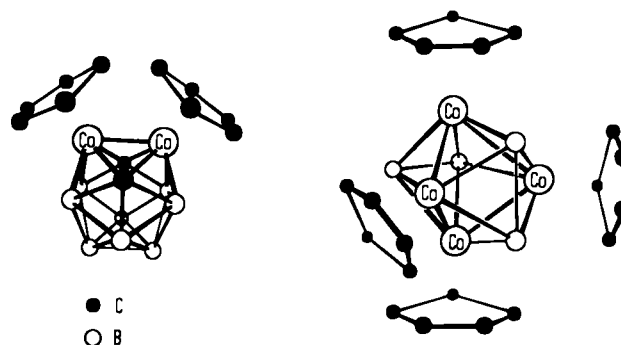


Abb. 1. Strukturen von $(CpCo)_2C_2B_8H_{10}$ [128] (links) und $(CpCo)_4B_4H_4$ [129] (rechts).

2.2.3. Cluster

Über Cluster aus Hauptgruppen^[13] und Übergangsmetallen^[10, 11, 28, 56] ist in jüngster Zeit mehrfach referiert worden, so daß Details leicht zugänglich sind. Die Vielzahl der Strukturmöglichkeiten bei Clustern entzieht sich oft noch einer Systematik. Die wichtigsten allgemeinen Aussagen sind, daß neben den gut bekannten Anordnungen der Metallatome als Dreieck, Tetraeder und Oktaeder viele andere Geometrien vorkommen; daß Cluster mit bis zu 18 Metallatomen gefunden wurden, deren Koordination zum Teil der in reinen Metallen ähnelt; daß Cluster in Festkörpern, anorganischen und metallorganischen Komplexen gleichermaßen vorkommen; und daß die Elektronenzahlen und Bindungsordnungen in Clustern sehr stark von den nach einfachen Regeln erwarteten Werten abweichen können. Bei den Clustern wird am deutlichsten, daß die Aggregate mit mehreren Metallatomen nur zum Teil noch den Gesetzmäßigkeiten unterliegen, die beim Studium der Einheiten mit zwei Metallatomen gefunden wurden, und daß sie in mancher Hinsicht schon die kooperativen Phänomene der ausgedehnten Metallatom-Anordnungen zeigen.

2.3. Ausgedehnte Anordnungen

Im Bereich zwischen der metallischen und der ionischen sowie der metallischen und der kovalenten Bindung findet man die Verbindungen mit unendlich ausgedehnten Anordnungen von Metallatomen. Diese Verbindungen lassen sich dementsprechend klassifizieren als „verdünnte Metalle“ mit raumnetzartiger, als „zweidimensionale Metalle“ mit schichtförmiger und als „eindimensionale Metalle“ mit kettenförmiger Verknüpfung der Metallatome. Das praktische Interesse an den optischen und elektrischen Eigenschaften solcher Verbindungen hat in den letzten Jahren ihre Erforschung kräftig stimuliert.

2.3.1. Kettenstrukturen

Bei den ausgedehnten Metallatom-Anordnungen sind unter den Kettenstrukturen die einzigen zu finden, die sich noch mit kovalenten Metall-Metall-Bindungen beschreiben lassen. Es sind dies einige stöchiometrisch reine planar-quadratische d^8 -Komplexe, die im Kristall gestapelt mit kurzen Metall-Metall-Bindungen vorliegen. Zu ihnen gehören $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$ ^[130] und ähnliche Iridiumverbindungen^[131], bei denen jedes Iridiumatom durch zwei Metall-Metall-Bindungen zur 18-Elektronen-Konfiguration kommt. Normalerweise kristallisieren d^8 -Komplexe aber ohne ausgeprägte Metall-Metall-Wechselwirkung^[36, 43], und erst partielle Oxidation führt, besonders bei den Platinkomplexen, zum Zusammenrücken der Metallatome mit seinen drastischen physikalischen Konsequenzen, die nur durch ein Bändermodell zu erfassen sind^[36, 44, 54, 132]. Optische, elektrische, magnetische und strukturelle Eigenschaften, die auf eindimensional unendliche Verknüpfung von Metallatomen zurückzuführen sind, findet man weiterhin bei polymeren ligandverbrückten Komplexen, bei kristallinen $A^+MX_3^-$ -Verbindungen und bei einigen Metalltrihalogeniden^[24, 30]. Schließlich ist es lange bekannt, daß viele Zintl-Phasen^[133] sowie Übergangsmetallsulfide^[85] und -phosphide^[84] im Kristall Ketten von Metallatomen enthalten.

2.3.2. Schichten und Raumnetze

Viele Metallsulfide, -selenide, -phosphide und -arsenide haben metallische Eigenschaften, was darin begründet ist, daß die geringe Elektronenaffinität der schweren Chalkogen- und Pentelatome[*] Elektronendelokalisation, d. h. metallische Wechselwirkung, zuläßt. Oft geben die Strukturen dieser Verbindungen ausgedehnte Metallatom-Verknüpfungen zu erkennen^[84, 85, 133]. Zunehmend wird nun auch bei Halogeniden und Oxiden der Metalle in formal niedrigen Oxidationsstufen zwei- und dreidimensionale Metall-Metall-Wechselwirkung beobachtet^[24, 59]. Ein klassisches Beispiel für Metallatom-Schichten ist $\text{Ag}_2\text{F}^{[59]}$, ein modernes sind die Lanthanoidmonochloride^[80]. Als Übergang von der zwei- zur dreidimensionalen Verknüpfung ist $\text{Sc}_7\text{Cl}_{10}$ ^[79] anzusehen. Und die Alkalimetallsuboxide Rb_6O und $\text{Cs}_7\text{O}^{[134]}$ sind die schönsten Beispiele für „verdünnte Metalle“, wobei ionische Bezirke in einen Metallverband eingebettet sind.

Mit zunehmender Ausdehnung der Metall-Metall-Wechselwirkungen wird naturgemäß die Metallähnlichkeit solcher Verbindungen immer größer. Das bedeutet zugleich, daß hier Aussagen über Elektronenbilanzen und Bindungsordnungen insofern unbrauchbar werden, als ihre definitionsgemäße Grundlage, die Lokalisierbarkeit und Kovalenz der Bindungen, nicht mehr gegeben ist.

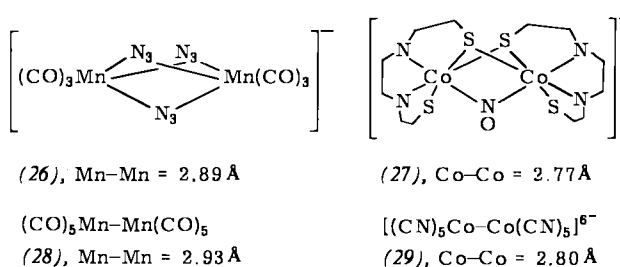
3. Untersuchungen zur Art der Bindung

Die klassischen Messungen in der Chemie der Metall-Metall-Bindungen sind die Bestimmung der Atomabstände und des Magnetismus. Doch nicht in allen Fällen sind damit eindeutige Aussagen möglich, und energetische Informationen werden durch sie nur bedingt erfaßt. Deshalb nimmt, trotz der Kompliziertheit der meisten Verbindungen, auch hier die

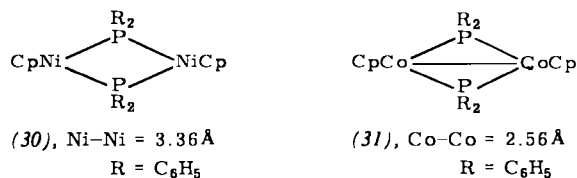
Bedeutung der übrigen messenden und rechnenden Verfahren der Chemie zu. Sie sind aber noch vorwiegend auf die Einheiten mit zwei Metallatomen beschränkt.

3.1. Bindungslängen

Es herrscht Konsens, daß Metall-Metall-Bindungen dann in Betracht zu ziehen sind, wenn in Verbindungen die Metallatom-Abstände vergleichbar groß wie im Metall sind. Die Variabilität der Metall-Metall-Abstände (s. u.) macht es aber unmöglich, kovalente Metallatom-Radien zu definieren und Schlüsse nur aufgrund der Bindungslängen zu ziehen. So sind z. B. in den Komplexen (26)^[135] und (27)^[136], denen nach der 18-Elektronen-Regel *keine* Metall-Metall-Bindung zukommt, die Metallatom-Abstände kleiner als in den Komplexen (28)^[69] und (29)^[137] derselben Metalle *mit* Metall-Metall-Bindung. Widersprüchlichkeiten dieser Art treten besonders in der Chemie des einwertigen Kupfers^[7, 25] auf.

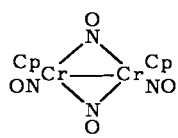


Die Metall-Metall-Bindung definiert ein relativ flaches Energieminimum als Funktion des Atomabstandes, eine Tatsache, die sich in den Strukturen von Mehrkernkomplexen ebenso bemerkbar macht wie in der Biegsamkeit vieler reiner Metalle und der Fluktuation der Metallatome in einzelnen Clustern^[138]. Aus diesem Grunde verlangt die Festlegung einer Metall-Metall-Bindung die vergleichende Betrachtung zweier Verbindungen mit ähnlicher Stereochemie. Die drastische Änderung der Geometrie beim Übergang von (30) *ohne* zu (31) *mit* Metall-Metall-Bindung ist solch ein Beweis für die strukturgebende Kraft dieser Bindung^[139].



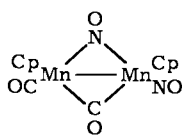
Die Variabilität der Metall-Metall-Bindungslängen wird besonders in Komplexen mit Brückenliganden deutlich, die auch bei schwacher Wechselwirkung die beiden Metallatome zusammenhalten. So reichen die Fe-Fe-Abstände in verbrückten Zweikernkomplexen mit Fe-Fe-Bindung von 2.37–3.05 Å^[17], und der Einfluß der Brückenatom-Radien und der Ligandenanzahl auf Metall-Metall-Abstände läßt sich systematisch verfolgen^[17, 140]. Umgekehrt belegen die Komplexe (32)–(34)^[141], in denen die Bindungslängen nicht signifikant verschieden sind, daß die Stereochemie des Ligandensystems stärker als die unterschiedlichen Radien der Metallatome diese Bindungslängen bestimmt.

[*] Elemente der fünften Gruppe. Siehe dazu IUPAC-Nomenklatur der Anorganischen Chemie, Regel 1.21 und Abschnitt „Sammelname für Element-Gruppen“.



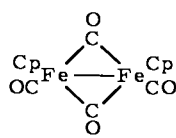
(32)

Cr—Cr = 2.61 Å



(33)

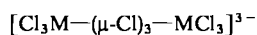
Mn—Mn = 2.57 Å



(34)

Fe—Fe = 2.53 Å

Bei starker Metall-Metall-Wechselwirkung (d. h. zumeist bei den schweren Übergangsmetallen) beobachtet man oft einen Kompromiß zwischen den sterischen Ansprüchen der Koordinationspartner und der gegenseitigen Anziehung der Metallatome. Die Komplexe (35)^[73] und (36)^[142] verdeutlichen, wie dabei mit zunehmendem Atomgewicht der Metalle deren Bindung stärker wird. In all diesen Fällen wird der optimal kurze Metall-Metall-Abstand nicht erreicht, weshalb man hier von „submaximaler Überlappung“ spricht.

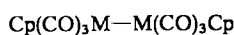


(35), M = Cr, Mo, W

Cr—Cr = 3.12 Å

Mo—Mo = 2.66 Å

W—W = 2.41 Å



(36), M = Cr, Mo, W

Cr—Cr = 3.28 Å

Mo—Mo = 3.24 Å

W—W = 3.22 Å

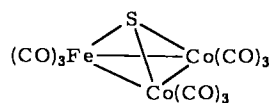
Ligandenverbrückte Systeme sind auch die vielen dimeren Metallcarboxylate^[5, 16, 18] und Metalldioxyde mit verzerrter Rutilstruktur^[5, 59, 68], bei denen ebenfalls keine guten Korrelationen zwischen Metall-Metall-Abständen und -Bindungsordnungen zu finden sind. Und umgekehrt beobachtet man bei Komplexreihen, bei denen man aufgrund anderer Messungen von unterschiedlichen Bindungsstärken weiß, gleichbleibende Metallatom-Abstände^[143, 144]. Die Kristallstrukturanalyse allein ist hier aussageschwach, doch vielleicht bringt ihre fortgeschrittene Anwendung, die Elektronendichtebestimmung^[64, 145], in Zukunft mehr Information.

3.2. Magnetismus

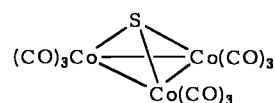
Eine Verringerung des magnetischen Moments gegenüber dem Wert für isolierte Metallatome in ihrer Koordinationsphäre ist das am schnellsten zu findende Indiz für Metall-Metall-Bindung. Es gilt fast uneingeschränkt für Organometall-Komplexe, bei denen Metall-Metall-Bindung fast immer mit Diamagnetismus einhergeht. Es gilt nur beschränkt für die stärker „anorganischen“ Übergangsmetallverbindungen, bei denen Diamagnetismus eher die Ausnahme als die Regel ist, und bei denen der reduzierte Magnetismus sehr oft durch Superaustausch über verbrückende Atome zustandekommt. Beispiele für Letzteres sind wieder viele Metalldioxyde^[5, 59, 68] und -carboxylate^[5, 16, 18], bei denen geringfügiger Paramagnetismus, temperaturunabhängiger Paramagnetismus, Antiferromagnetismus und im Falle des CrO₂ Ferromagnetismus auftritt.

Es liegen ausführliche Untersuchungen vor zur Theorie des Magnetismus für Systeme mit zwei koppelnden Metallatomen^[26, 35, 146], zur Anwendung der Theorie auf Komplexe^[23] und Festkörper^[20] oder zur Beschreibung einzelner Substanzklassen, speziell der Kupfercarboxylate^[18, 29]. Wichtig für das hier behandelte Thema ist die Aussage, daß in verbrückten Systemen keine direkte Beziehung zwischen der magnetischen Kopplung und der bindenden Wechselwirkung zwischen zwei Metallatomen besteht.

NMR- und ESR-Untersuchungen zur Natur der Metall-Metall-Bindung sind spärlich. Das schönste Ergebnis dabei wurde bei einer Einkristall-ESR-Studie des paramagnetischen Komplexes (38) erzielt, der mit dem isostrukturellen diamagnetischen Komplex (37) verdünnt war^[147]. Dabei ergab sich, daß das ungepaarte Elektron von (38) in einem antibindenden A₂-Orbital vorliegt, das aus Metall-d-Orbitalen gebildet wird; dies ist ein experimenteller Beweis für den Metall-Metall-Bindungscharakter der obersten besetzten Orbitale in solchen Komplexen.



(37)



(38)

3.3. Elektronenstruktur

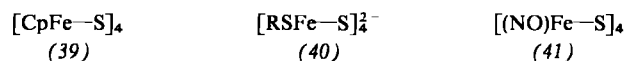
Eine Bindungstheorie für Metall-Metall-Bindungen hat die beobachteten strukturellen und magnetischen Daten richtig wiederzugeben. In anspruchsvollerer Form sollte sie auch die Elektronenspektren der Mehrkernkomplexe oder -festkörper deuten, die in jüngster Zeit sehr detailliert untersucht worden sind^[148, 149], und aus denen sich nur die Absorptionen für den $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang bei Einfachbindungen^[150, 151] und den $\delta \rightarrow \delta^*$ -Übergang bei Vierfachbindungen^[152] einigermaßen problemlos zuordnen lassen.

Der einfachste Ansatz dazu ist die 18-Elektronen-Regel, die Edelgasregel der Übergangsmetallchemie. Sie beherrscht die Organometall-Verbindungen und erlaubt durch einfaches Abzählen die Feststellung der Zahl von Metall-Metall-Bindungen in einem Komplex. Systeme mit ungerader Anzahl von Elektronen sind hier sehr selten, und nur einige schwere und späte Übergangsmetalle bilden 16-Elektronen-Komplexe.

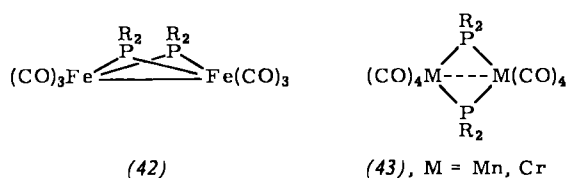
Vergleichbar qualitativ und wertvoll ist die Skelettelektronenzählmethode der Wade-Regeln^[58], die aus der Bindungstheorie der polyedrischen Borane entwickelt wurde und die Elektronenstruktur der Organometall-Cluster mit ihrer geometrischen Struktur verknüpft. In der durch Johnson modifizierten Form^[153] kann die Methode die Form von Clustern mit bis zu acht Metallatomen richtig wiedergeben^[156]. Ein Versuch, diese Aussage noch weiter zu vereinfachen, ist die rein geometrische Betrachtung des Raumes innerhalb einer dicht gepackten Anordnung von Liganden. Eine solche geometrische Betrachtung kann tatsächlich unabhängig von den Bindungsbeziehungen der Metallatome in diesem Raum die Form vieler Cluster vorhersagen^[154, 155]. Die bisher erwähnten „Theorien“ machen keine Energieaussagen, haben dafür aber den Vorteil beachtlicher Vorhersagekraft.

Die einfachen MO-Verfahren, die ein anschauliches Bild von der Art der Metall-Metall-Wechselwirkung anstreben, beschränken sich dazu im wesentlichen auf Energieabschätzungen mit Hilfe der Symmetrieeigenschaften der Metallatom-Orbitale. Sie liefern dennoch für viele Fälle die richtige Korrelation zwischen Zahl und Art der Metall-Metall-Bindung in Komplexen oder Clustern und der Elektronenkonfiguration der beteiligten Metallatome. Die erfolbringende Vereinfachung besteht dabei in der völligen Separation von Metall-Ligand- und Metall-Metall-Bindung. So ließ sich für die Baueinheiten Mo₃O₈⁴⁻^[156], Mo₆Cl₈⁴⁺^[157], Nb₆Cl₁₂²⁺ und Ta₆Cl₁₂²⁺^[157, 158], Re₃X₁₂³⁻^[157, 159] und Re₂X₈²⁻^[75, 160] zeigen,

daß jeweils genau alle Metall-Metall-bindenden Molekülorbitale vollständig mit Elektronen besetzt sind. Analog wurden Aussagen über Symmetrie und Energie der HOMOs in ligand-verbrückten Zweikernkomplexen gewonnen^[161]; diese Aussagen hielten aber einer quantitativen Überprüfung^[162] nicht stand. Für Organometall-Cluster schließlich ließ sich die vorhergesagte HOMO-LUMO-Natur der Metall-Metall-Bindungen durch die ESR-Spektren der Komplexe (38) sowie entsprechender Se- und Te-Verbindungen^[147] und durch die deutlichen Strukturunterschiede der Fe₄S₄-Verbindungen (39)–(41) belegen^[163].



Mit den quantitativen semiempirischen MO-Verfahren, bevorzugt der Extended Hückel-(EH-)Methode, läßt sich in zunehmendem Maße auch die Energetik der Metall-Metall-Bindungen beschreiben. Dies betrifft die Theorie magnetischer Wechselwirkungen^[146] ebenso wie die Zuordnung von UV- und PE-Spektren^[164]. Durch EH-Rechnungen wurde auch eine quantitative Basis für die Skelettelektronenzählmethode bei polyedrischen Clustern geschaffen^[165] und die Variation von Metall-Metall-Abstand und Ligandgeometrie in den verbrückten Komplexen (42) erfaßt^[166].



Wegen der Kompliziertheit der Systeme sind in der Übergangsmetallchemie noch keine ab-initio-MO-Rechnungen möglich. Ihre Aussagekraft wird aber von zwei modernen Verfahren annähernd erreicht. Der parameterfreie Ansatz von *Fenske* und *Hall* demonstrierte eindeutig den HOMO-LUMO-Charakter und den σ -Typ der Metall-Metall-Bindung in ligandverbrückten Dimeren wie (42)^[167] und (43)^[162]. Und das SCF-X_α-SW-Verfahren hat bis jetzt sehr detailliert die starken Metall-Metall-Bindungen in den Mo₂X₈⁴⁻-Verbindungen^[168, 169] und die schwachen Metall-Metall-Bindungen im Dimer [Rh(CO)₂Cl]₂^[170] und im Tetramer (40)^[171] beschrieben.

3.4. Bindungsenergien

Die thermochemische Ermittlung von Metall-Metall-Bindungsenergien ist schwierig. Es müssen so viele Annahmen und Vereinfachungen gemacht werden, daß die erhaltenen Werte mit großen Unsicherheiten behaftet sind. Dementsprechend werden auch heute noch indirekte Bestimmungsmethoden angewendet.

Aus einer solchen Methode, der Abschätzung von Orbitalenergien, entsprang der höchste Energiewert für die Spaltung einer chemischen Bindung, 366 kcal/mol für die Re—Re-Vierfachbindung in Re₂Cl₈²⁻ (9)^[175], der aber später nach einer sorgfältigen spektroskopischen Analyse auf 115–130 kcal/mol verringert wurde^[148]. Gleichmaßen indirekt sind die Bestimmungen über massenspektroskopische Erscheinungspotentiale^[172] oder über die Rekombinationskinetik nach Blitzlicht-

photolyse^[173], die für D(Mn—Mn) in Mn₂(CO)₁₀ Werte von 25 bzw. 36 kcal/mol ergaben, gegenüber einem kalorimetrischen Wert^[174] von 16 kcal/mol. Ebenso schwanken die Werte für D(Co—Co) in Co₂(CO)₈^[174–176].

Unmittelbare Information ist aus Gleichgewichtsmessungen in der Gasphase^[177] oder aus thermochemischen Messungen^[174, 176] zu erhalten; die Fehlerbreite beträgt aber auch im besten Fall noch 20–50%. Zu den konsistentesten Werten gehören diejenigen, die als Aktivierungsenthalpien bei Reaktionen gefunden wurden, die unter Spaltung der Metall-Metall-Bindung verlaufen^[150, 178]. Beispielsweise werden zur Spaltung der Mn—Mn-Bindung in Mn₂(CO)₁₀ 37 kcal/mol benötigt.

Alle Bestimmungen von Metall-Metall-Bindungsenergien bestätigen den Trend, der aus der Chemie dieser Verbindungen^[10, 14, 51] und aus ihren Massenspektren^[38, 179] bekannt ist: Bindungen zwischen Metallen der ersten Übergangsreihe sind enorm schwach, während bei den schwereren Übergangsmetallen beachtliche Bindungsstärken erreicht werden, und Erhöhung der Elektronendichte an den Metallatomen senkt die Bindungsstärke zwischen ihnen^[150].

3.5. Schwingungsspektren

Bequeme Information über Metall-Metall-Bindungsenergien sollte über Schwingungsfrequenzen oder Kraftkonstanten zu erhalten sein, zumal gezeigt wurde^[150, 164], daß diese mit den indirekt bestimmten Metall-Metall-Bindungsstärken korrelierbar sind. Leider führen die niederfrequenten Metall-Metall-Schwingungen meist zu sehr geringen IR-Intensitäten, und die farbigen Substanzen zersetzen sich oft bei der Raman-Messung im Laserlicht. Andererseits erhalten im Raman-Spektrum die totalsymmetrischen Metall-Metall-Valenzschwingungen gelegentlich durch den Resonanz-Raman-Effekt sehr hohe Intensitäten, was ihre Zuordnung erleichtert.

Metall-Metall-Einfachbindungen in Zweikernkomplexen zeigen Schwingungsfrequenzen von 150–250 cm⁻¹, was Kraftkonstanten von 0.5–1.5 mdyn/Å entspricht^[41, 53, 180–182]. Frequenzen und Kraftkonstanten zeigen den bekannten Trend der Zunahme der Bindungsstärke von den leichteren zu den schwereren Metallen. Entsprechendes gilt für lineare Dreikernkomplexe^[115, 183]. Bei diesen einfachen Verbindungen können die Kraftkonstanten näherungsweise unter Vernachlässigung der Liganden berechnet werden, was bei den mehrkernigen Verbindungen wegen extensiver Kopplung von Metall-Metall- und Metall-Ligand-Schwingungen nicht mehr möglich ist^[41, 53].

Mehrfachbindungen zwischen Metallen sind in den Schwingungsspektren deutlich abgesetzt. So kommt einer Fe—Fe-Doppelbindung eine Kraftkonstante von 2.7 mdyn/Å zu^[184], und den Drei- und Vierfachbindungen bei Mo- und Re-Verbindungen entsprechen Kraftkonstanten von 3.5–4.5 mdyn/Å und Schwingungsfrequenzen von 270–400 cm⁻¹^[181, 185, 186]. Bei Clustern sind Zuordnung und Auswertung der Schwingungsfrequenzen erschwert; die Aussagen über Bindungsstärken entsprechen aber den Aussagen, die aus anderen Messungen abgeleitet wurden^[41, 53, 181].

Einige spezielle Anwendungen der Schwingungsspektroskopie sind erwähnenswert. So wurden die neuesten Schätzungen über die Dissoziationsenergien der Metall-Metall-Vierfachbindungen mit der Birge-Sponer-Näherung aus der Oberton-Analyse der entsprechenden Raman-Spektren gewonnen^[148].

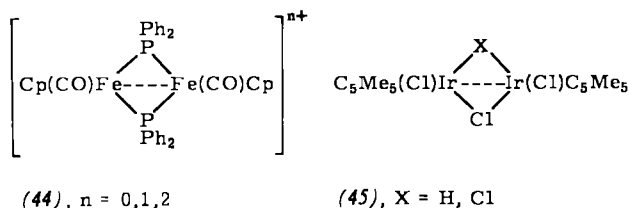
Durch den Resonanz-Raman-Effekt wurde die Zuordnung des $\delta \rightarrow \delta^*$ -Überganges im Elektronenspektrum der Komplexe mit Vierfachbindung sichergestellt^[187]. Eindeutige Aussagen über die Bindungsbeziehung der Metallatome in Kupfer(II)-acetat waren aber auch aus dem Schwingungsspektrum nicht zu gewinnen^[181].

3.6. Variation der Elektronenzahl

Je größer die Zahl miteinander verknüpfter Metallatome ist, desto größer ist auch die Bereitschaft der betreffenden Verbindung, ungewöhnliche Elektronenzahlen zu akzeptieren. Die überschüssigen oder fehlenden Elektronen werden über den Cluster verteilt. Daß dies im wesentlichen eine Variation der Metall-Metall-Wechselwirkung bedeutet, ist besonders für schwefelhaltige Übergangsmetall-Cluster demonstriert worden^[55]. Damit wird verständlich, daß die oktaedrischen M_6 -Halogen-Verbindungen von Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram in verschiedenen Gesamt-Oxidationsstufen vorkommen und daß es eine Reihe paramagnetischer Organometall-Cluster gibt^[32, 56].

Zugleich wird damit die Klasse der Mehrkernkomplexe einer aktuellen Methode, der Elektrochemie, zugänglich. In den letzten Jahren sind zahlreiche elektrochemische Oxidationen und Reduktionen an Metall-Metall-verknüpften Systemen vorgenommen worden^[42, 188]. Als besonders geeignet erwiesen sich dazu dreikernige^[189–192] und vierkernige^[55, 193–195] Übergangsmetallkomplexe und solche mit Mehrfachbindungen^[196]. Die Beeinflussung der Metall-Metall-Bindung entsprach dabei jeweils der Erwartung.

Bei den wenigen zweikernigen Komplexen, die reversibel Elektronen aufnehmen und abgeben können^[111, 197, 198], sind die resultierenden Effekte noch deutlicher, was auch der Grund ist, warum Organometall-Zweikernkomplexe mit ungeraden Elektronenzahlen wie (19) und (20) sehr selten sind. Experiment^[188] und Theorie^[162] bestätigen hier, daß die Aufnahme von zwei Elektronen die Lösung einer Metall-Metall-Bindung bedeutet und umgekehrt. Dementsprechend beträgt der Fe—Fe-Abstand in den Komplexen (44)^[199] 3.49 Å für $n=0$, 3.12 Å für $n=1$ und 2.78 Å für $n=2$, und analog in den Komplexen (45)^[200] 3.77 Å für $X=Cl$ und 2.90 Å für $X=H$. Bei (44) werden zwei Elektronen durch den Oxidationsprozeß entfernt, bei (45) durch Austausch des Dreielektronenliganden Cl gegen den Einelektronenliganden H.



3.7. Kooperative Phänomene

Tiefe Farbe, Leitfähigkeit und ungewöhnliche magnetische Eigenschaften sind die physikalischen Indizien für den Übergang von der kovalenten Metall-Metall-Bindung zur metallischen Bindung in Festkörpern (vgl. Abschnitt 2.3). Hier soll nur auf die Erscheinungen bei den eindimensional unendlichen Systemen eingegangen werden.

Entsprechend ihrer Struktur zeigen die Verbindungen mit Metallatom-Ketten eine Anisotropie vieler physikalischer Eigenschaften, die wegen der potentiellen praktischen Bedeutung dieser Verbindungen sehr intensiv untersucht worden sind. Zusammenfassend berichtet wurde über optische, NMR- und ESR-Spektren, Leitfähigkeit und Supraleitung, Magnetismus, Mößbauer-Spektren, Dielektrizitätskonstanten und Beugung von Röntgen-Strahlen und Neutronen^[21, 24, 30, 44, 54, 61]. Außerdem wurde über die Strukturen^[24, 30, 54, 201] und die Bindungstheorie^[24, 30, 44, 61, 132, 202] der eindimensionalen Metalle gearbeitet.

In den eindimensionalen Systemen kommen deutliche Metall-Metall-Wechselwirkungen wohl nur in den polymeren d^8 -Komplexen vor, besonders in den teilweise oxidierten Spezies, in denen alle Metallatome gleichwertig sind, obwohl die Oxidationsstufen keine ganzzahligen Werte haben. In einigen Fällen sind metallähnliche Eigenschaften bis zur Supraleitfähigkeit zu erwarten, sehr oft werden aber, zum Teil im Zusammenhang mit der Peierls-Instabilität, Verzerrungen der Metallatom-Ketten beobachtet, die bei tiefen Temperaturen aus den metallischen Leitern Halbleiter oder Isolatoren werden lassen.

4. Chemie der Metall-Metall-Bindungen

Wegen der großen Zahl der Verbindungstypen mit Metall-Metall-Bindungen ist es nicht möglich, verallgemeinerungsfähige Schemata zu ihrer Synthese oder Reaktivität anzugeben. Viele Reaktionen zur Knüpfung und Lösung von Metall-Metall-Bindungen werden nach wie vor durch Zufall gefunden. Im Vergleich zu anderen Stoffklassen ist die systematische präparative Chemie der Metall-Metall-Bindungen noch unterentwickelt.

4.1. Synthese

Damit sich neue Metall-Metall-Bindungen bilden, müssen einige auf der chemischen Erfahrung beruhende Bedingungen erfüllt sein. Das sind verhältnismäßig niedrige Oxidationsstufen der Metalle, geeignete Bindungspartner, geeignete Koordinationssphäre und oft die Anwesenheit schwerer Übergangsmetalle. Werden dann noch Metall und Bindungspartner so kombiniert, daß das entstehende hypothetische einkernige Gebilde eine ungerade Elektronenzahl hat, dann ist die Dimerisation unter Bildung der Metall-Metall-Bindung wahrscheinlich. Beispiele für solche vorhersagbaren Verbindungen sind die Carbonylkomplexe der Übergangsmetalle mit ungerader Anzahl Elektronen^[3] und die Halogenide der d^1 -Ionen^[19, 51].

Ein in der Organometallchemie üblicher systematischer Weg zu Metall-Metall-Bindungen besteht in der doppelten Umsetzung einer Metall-Halogen-Verbindung mit einem anionischen Metallkomplex. Zahllose Hetero-Zweikernkomplexe und besonders Hauptgruppenmetall-Übergangsmetall-Verbindungen sind auf diese Weise gewonnen worden^[3, 5]. Zu diesen nucleophilen Angriffen auf ein Metall-Zentrum muß auch die Kombination zweier neutraler Komplexe unter Bildung von Donor-Acceptor-Metall-Metall-Bindungen gezählt werden (vgl. Abschnitt 2.1.1).

Weniger systematisch, aber nicht weniger vielseitig, sind Umsetzungen, bei denen aus einkernigen Verbindungen Bindungspartner eliminiert werden. Zur Bildung von M_2 -Einheiten ist dieses Verfahren besonders bei Carbonylkomplexen^[3]

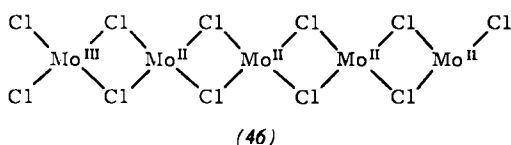
und Metallhalogeniden^[19] üblich. Bekannte Beispiele sind die Bildung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und die Bildung von $[\text{Nb}_2\text{Cl}_8]_x$ aus NbCl_5 . Die Methode der Eliminierung muß dabei so gewählt werden, daß die gewünschte Verbindung nicht weiter umgesetzt wird. Die Erfolgsaussichten solcher Umsetzungen werden erhöht, wenn man die beiden Metallatome vorher über einen Brückenliganden verknüpft^[203, 204]. In günstigen Fällen kann die Eliminierung auch zu Mehrfachbindungen führen^[133, 101, 102].

Brückenatome können auch von sich aus die Bildung von Metall-Metall-Bindungen induzieren. Die Bedingung dafür ist, daß Bindungspartner vorgegeben oder im Reaktionssystem erzeugt werden, die die Fähigkeit zur Verknüpfung mehrerer Metallatome besitzen. Sehr gut untersucht sind in diesem Zusammenhang die Gruppen PR_2 und $\text{SR}^{[22]}$, das H-Atom^[28] und der Acetylen-Ligand^[5, 205], die viele zweikernige Gebilde stabilisieren. Zur Verknüpfung von drei Metallatomen und damit zur Unterstützung der Cluster-Bildung haben sich besonders Schwefelatome bewährt^[11, 55].

Die Synthese aggregierter Systeme gelingt im Prinzip nach den gleichen Verfahren wie die der zweikernigen Gebilde. Cluster oder Polymere bilden sich bei geeigneten Metallen, wenn man zunächst mehrfach ungesättigte Spezies in Gegenwart eines Unterschusses an Bindungspartnern aufbaut oder mehrere Bindungspartner gleichzeitig eliminiert. Für die Halogen-Cluster von Nb, Ta, Mo, W und Re bedeutet das Reduktion der höheren Halogenide, die sich gezielt bis zur gewünschten Oxidationsstufe oder Cluster-Form führen läßt^[19, 51]. Auch die „großen“ Cluster von Gold^[56], Nickel^[206] und Platin^[207] entstehen durch Reduktion aus einfachen Halogen- oder Carbonylkomplexen dieser Metalle.

Bei den Carbonylkomplexen ist die Eliminierung von CO-Gruppen die am häufigsten verwendete Methode zur Aggregation. Sie kann thermisch, photochemisch und chemisch geschehen, und die Form der entstehenden Cluster ist nicht vorher-sagbar^[11, 34, 56]. Eindrucksvolle Beispiele sind die Synthese von Osmiumcarbonyl-Clustern mit bis zu acht Osmiumatomen durch Pyrolyse von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ^[153] und die Darstellung von Hydrid-Clustern durch Pyrolyse von Carbonylkomplexen in Gegenwart von Wasserstoff^[28, 208]. Auch Hetero-Cluster können durch Coaggregation von zwei Metallcarbonyl-Spezies entstehen^[56].

Die Bildungsweise der Cluster läßt sich normalerweise nicht angeben. Nur in zwei Fällen liegen kinetische Untersuchungen vor. Sie lassen bei der Umwandlung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ den Schluß zu, daß die Eliminierung von CO zu $\text{Co}_2(\text{CO})_7$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ führt, das dann dimerisiert^[209]. Und bei den Reduktionen von Molybdänhalogeniden zu den Mo_6 -Clustern bestehen Indizien, daß sich zunächst die Kette $\text{Mo}_5\text{Cl}_{11}$ (46) bildet, die sich dann zum Cluster $\text{Mo}_5\text{Cl}_7^{2-}$ aufwickelt, der isoliert wurde. Anlagerung einer weiteren Mo_1 -Einheit führt dann zum Endprodukt $\text{Mo}_6\text{Cl}_4^{2-}$ (Abb. 2)^[210a].



In dem Maße, wie die Zahl bekannter Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen wächst, steigt auch die Zahl der Umwandlungen solcher Verbindungen durch Substitution und

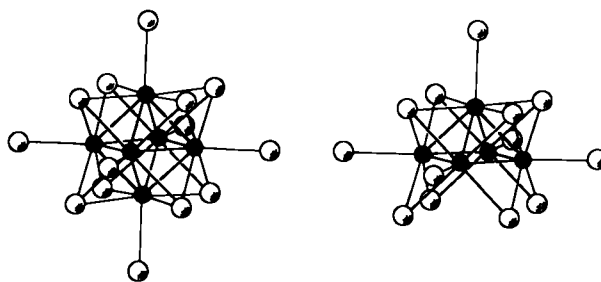


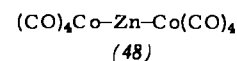
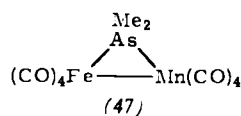
Abb. 2. Strukturen der Cluster $\text{Mo}_6\text{Cl}_4^{2-}$ (links) und $\text{Mo}_5\text{Cl}_7^{2-}$ (rechts) [210b].

die Zahl der analogen Synthesen mit anderen Bindungspartnern. Carbonylgruppen in Mehrkernkomplexen^[3, 211] und Clustern^[56] lassen sich in günstigen Fällen durch Zweielektronen-Liganden ersetzen. Gleiches gilt für Halogenliganden in oktaedrischen Halogenclustern^[212] und in den Zweikernkomplexen mit Vierfachbindungen^[116]. Insbesondere bei den „eindimensionalen Metallen“ sind die Synthesemethoden – Komproportionierung oder partielle Oxidation – zumeist dieselben, und die physikalischen Eigenschaften werden durch systematisches Ausprobieren aller möglichen Bindungspartner variiert^[24, 30, 213, 214].

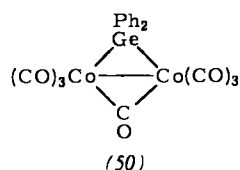
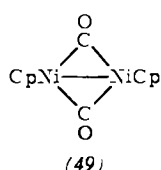
4.2. Reaktionen

Die Reaktivität von Komplexen mit Metall-Metall-Bindungen ist nur in bezug auf Umlagerungs- und Ligandensubstitutionsreaktionen^[3, 5, 10, 16, 32, 39, 50, 56] intensiv erforscht. Reaktionen, die die Metall-Metall-Bindung unmittelbar betreffen und über die hier berichtet werden soll, werden erst in der letzten Zeit zunehmend untersucht. Die „Weichheit“ und Variabilität der Metall-Metall-Bindungen erlaubt nucleophile und elektrophile Angriffe, homolytische und heterolytische Spaltungen, Oxidationen und Reduktionen, wobei die Grenzen zwischen den Reaktionstypen nicht immer scharf zu ziehen sind.

Die am häufigsten beobachtete Reaktion an der Metall-Metall-Bindung ist ihr nucleophiler Abbau. Dieser ist dadurch begünstigt, daß die Bindung eines Metallatoms an einen Liganden fast immer mehr Energie freisetzt als die Bindung eines Metallatoms an ein weiteres Metallatom^[10, 51]. Die ältesten Beispiele dafür liefert die Disproportionierung mehrkerniger Carbonylkomplexe unter dem Einfluß harter Basen^[211], doch auch Phosphane, Acetylene und selbst CO spalten Metall-Metall-Bindungen in Carbonylkomplexen der leichten Übergangsmetalle^[10, 32, 205, 211], wobei besonders die „großen“ Cluster^[11] sehr empfindlich gegen CO sind. Bei liganden-verbrückten Komplexen wie (47) demonstriert die reversible Spaltung mit CO deutlich die Schwäche der Metall-Metall-Bindungen^[204, 215, 216]. Und die Tendenz von Komplexen wie (48) zur ionischen Spaltung in polaren Lösungsmitteln entspricht auch der Stärke ihrer Metall-Metall-Bindungen^[42, 115]. Die Empfindlichkeit von Mehrkernkomplexen gegen Nucleophile bedeutet gleichzeitig Schwierigkeiten bei ihren CO-Substitutionsreaktionen.



In vielen Fällen geht dem Angriff des Nucleophils eine Öffnung der Metall-Metall-Bindung voraus. Dies ließ sich durch kinetische Untersuchungen des Reaktionsablaufs ermitteln. So wird vor der Umsetzung von (49) mit Acetylenen^[217] die Ni—Ni-Bindung und vor der Umsetzung von (50) mit CO, Phosphanen^[218] oder Acetylenen^[219] die Co—Co-Bindung gespalten. Gleiches gilt für den Abbau von Co₄(CO)₁₂ mit Acetylenen^[205] und von Ru₃(CO)₁₂ mit CO oder Phosphanen^[220]. Selbst die Racemisierung phosphorverbundener Dreikernkomplexe^[221] und die Substitution von CO-Gruppen durch Phosphane am Mn₂(CO)₁₀^[150] verläuft über die intermediäre Spaltung der Metall-Metall-Bindungen.



Erstaunlich ist, daß selbst die Vierfachbindungen in M₂X₈-Verbindungen des Molybdäns^[222] und Rheniums^[223–225] in Gegenwart geeigneter Liganden abgebaut werden. Hier scheint aber nicht die Spaltung der Metall-Metall-Bindung, sondern eine Addition oder Substitution die Reaktion einzuleiten.

Die Schwäche der Metall-Metall-Bindungen der leichten Übergangsmetalle belegen weiter zahlreiche Insertionen von Zinnhalogeniden, SO₂, Metallen der zweiten Nebengruppe und Acetylenen^[42, 226, 227]. Vor der Insertion von SnCl₂ wird die Co—Co-Bindung von (51) homolytisch gespalten^[228] (s. o.).

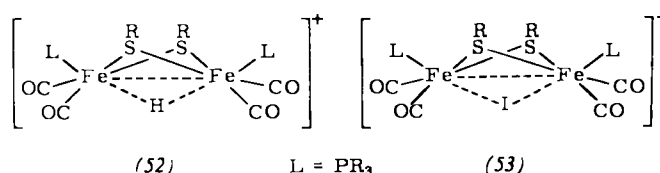


Das wirksamste Mittel, die homolytische Spaltung von Metall-Metall-Bindungen zu erzwingen, ist die Photolyse. Der Zusammenhang von Lichtabsorption und lichtinduzierter Spaltung ist bei Carbonylkomplexen ausführlich untersucht worden^[34, 60], und als photochemische Primärprodukte hat man die monomeren Komplexfragmente identifiziert^[173, 229]. Der ESR-spektroskopische Nachweis dieser kurzlebigen Fragmente gelang nach Abfangen mit Nitrosoduro, d. h. nach Überführung in stabile Nitrosoradikale^[230]. Typische chemische Reaktionen der Fragmente sind der Entzug von Halogenatomen aus Halogenkohlenwasserstoffen unter Bildung der Organometallhalogenide^[60, 231] oder die Addition zugesetzter Liganden unter Bildung substituierter Carbonylkomplexe^[34, 60]. Eine Photooxidation wurde für den Komplex [CpFe(CO)₄] beschrieben^[232].

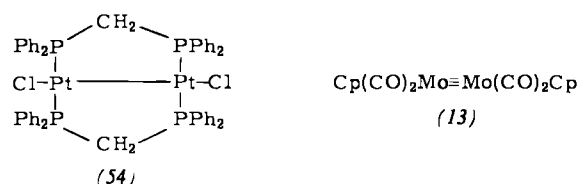
Einfluß auf die Metall-Metall-Bindungen nehmen auch die in Abschnitt 3.6 beschriebenen Variationen der Elektronenzahl. Der drastischste Effekt ist die Spaltung der zweikernigen Carbonylkomplexe zu Carbonylmetallat-Anionen bei chemischer oder elektrochemischer Reduktion^[3, 188], der geringste Effekt wird durch Zuführung oder Wegnahme eines Elektrons in manchen Clustern beobachtet^[17, 42, 56]. Die Redox-Chemie der Übergangsmetall-Cluster hat nicht zuletzt durch ihre biochemische Bedeutung (siehe Abschnitt 5) einen starken Aufschwung erfahren.

Der Befund, daß die energiereichsten besetzten Molekülorbitale bei den hier betrachteten Verbindungen diejenigen der Metall-Metall-Wechselwirkungen sind, läßt den Schluß zu,

daß Metall-Metall-Bindungen nucleophil sein sollten. Tatsächlich werden einige Elektrophile an Metall-Metall-Bindungen addiert. Gut bekannt ist die Protonierung von Clustern^[10, 28], doch auch in Zweikernkomplexen ist die Protonierung der Metall-Metall-Bindungen nicht ungewöhnlich^[233–235], wenn gleich viele der bekannten Komplexe mit H-verbrückten Metall-Metall-Bindungen (vgl. Abschnitt 2.1.2 und ^[5]) nicht auf diesem Wege entstanden sind. Auch das Elektrophil HgCl₂, das häufig Donor-Acceptor-Metall-Metall-Bindungen eingeht, ist imstande, sich an eine Bindung zwischen zwei Metallatomen zu addieren^[236]. Mit einem elektrophilen Angriff scheint weiterhin die oxidative Spaltung von Metall-Metall-Bindungen durch Halogene^[3, 42, 237] zu beginnen. Hier werden oft ionische Zwischenstufen mit einem positivierten Halogen-Brückenatom postuliert, deren Verwandtschaft mit den protonierten Verbindungen die beiden Strukturen (52)^[234] und (53)^[237] verdeutlichen sollen.



Ein Beispiel für die seltene Addition von Nucleophilen an Metall-Metall-Bindungen ohne Folgereaktionen ist die CO-Addition an (54)^[238]. Das Normale ist hier die nucleophile Spaltung (s. o.), und als solche ist auch die Addition von CO, Phosphanen, Acetylenen, Allenen und Halogenen an die Mo≡Mo-Dreifachbindung von (13) aufzufassen^[102, 239], die



sich jeweils nur als Addition zeigt, weil eine Mo—Mo-Einfachbindung erhalten bleibt. Die entstehenden Komplexe sind zum Teil aber auch durch CO-Substitution aus [Cp(CO)₃Mo]₂ zu erhalten, das seinerseits durch CO-Abspaltung in (13) übergeht^[102].

5. Systeme mit potentieller praktischer Bedeutung

Die wirtschaftlich bedeutendste Verbindung mit kovalenten Metall-Metall-Bindungen ist wohl Co₂(CO)₈, von dem jährlich 25000 Tonnen die Anlagen der Oxosynthese durchlaufen^[240]. Da jedoch die katalytisch aktive Spezies bei der Oxosynthese keine Co—Co-Bindung enthält, fällt die Verbindung eigentlich nicht in das hier behandelte Gebiet. Die Anwendung anderer Metall-Metall-verknüpfter Verbindungen in der Technik oder den anderen Naturwissenschaften ist noch unbedeutend, doch rechtfertigen einige dieser Stoffe die Aussicht auf praktischen Nutzen für stöchiometrische oder katalytische organische Reaktionen, für die Elektronik oder für die Biologie.

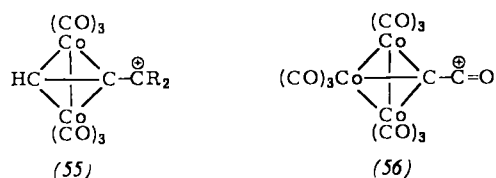
Die in diesem Zusammenhang wichtigen Eigenschaften der Metallkomplexe – Stabilisierung und Aktivierung von Substraten – zeigen sich auch bei vielen Metall-Metall-verknüpften Komplexen, speziell bei den Clustern. Die Cluster bieten Ana-

logien sowohl zu den polyfunktionellen einkernigen Verbindungen als auch zu den Oberflächen von Metallen. Wesentlich sind die folgenden Phänomene:

1. Mehrkernkomplexe können ungesättigte organische Moleküle binden^[5, 32, 39, 46, 56]. Die Komplexe können mehrere Bindungsstellen anbieten und freie Koordinationsplätze nicht nur durch Substitution von Liganden^[39, 56], sondern auch durch Spaltung von Metall-Metall-Bindungen^[241, 242] bilden.

2. Die oxidative Addition von Substraten an Mehrkernkomplexe scheint durch die jeweilige Nachbarschaft von zwei Metallatomen begünstigt zu werden. Viele Beispiele für die ungewöhnliche Addition von H₂ und C—H-Bindungen belegen dies^[28, 39, 56, 243].

3. Mehrkernkomplexe können als Reservoir für überschüssige oder fehlende Elektronen dienen^[50, 56]. Die beiden cobaltstabilisierten Carbokationen (55)^[244] und (56)^[52], die sich in Form von Salzen isolieren lassen, sind die deutlichsten Beispiele dafür.



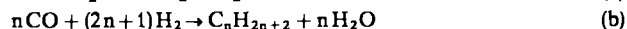
4. Viele ungesättigte organische Verbindungen unterliegen, an Mehrkernkomplexe gebunden, einer Fluktuation. Sie führt dazu, daß auch Metall- und Ligandenatome miteinander in Berührung kommen, die in der starren Struktur nicht miteinander verknüpft sind^[245]. Auf diese Weise können Reaktionszentren zueinander hingeführt werden.

5. Auch CO-Gruppen und H-Atome sind auf der Oberfläche von Mehrkernkomplexen sehr beweglich. Auf Clustern^[4, 28, 39] verhalten sie sich praktisch wie auf reinen Metalloberflächen^[246, 247]. Besonders Fe₃(CO)₁₂ fluktuiert so stark, daß von einer lokalisierten Bindung zwischen Eisenatomen und CO-Gruppen nicht mehr gesprochen werden kann^[248, 249]. Und bei Clustern mit Wasserstoff als Ligand^[28, 250] ist die Fluktuation der H-Atome in bezug auf Mechanismus und Aktivierungsenergie mit der Diffusion von Wasserstoff in Metallen vergleichbar.

6. Die Verwandtschaft von Clustern und Metalloberflächen wird durch die physikalische Aussage erhärtet, daß ligandenfreie Cluster schon bei geringer Zahl von Metallatomen praktisch die gleichen Elektronenaustrittsenergien haben wie die reinen Metalle^[251].

Nutzen aus diesen Erkenntnissen ist in einigen stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen gezogen worden. Die an (55) und (56) exemplifizierte Cobalt-Modifikation organischer Verbindungen hat zu einer eigenständigen Chemie der Acetyldicobalt^[205] und Methinyltricobaltkomplexe^[52] geführt; diverse organische Reaktionen wurden durch Umsetzungen an Organometall-Zweikernkomplexen eingeleitet^[252, 253]. Katalyse durch Cluster ließ sich bei Isomerisierungen, Hydrierungen, Oligomerisierungen und Carbonylierungen von Olefinen und Acetylenen beobachten, wobei in mehreren Fällen katalytisch aktive Zwischenstufen isoliert wurden und zumeist sichergestellt ist, daß die Cluster und nicht ihre Bruchstücke die aktiven Spezies sind^[39, 56, 205, 240, 242, 254–256]. Zur technischen Reife scheint ein Verfahren zur Hydrochi-

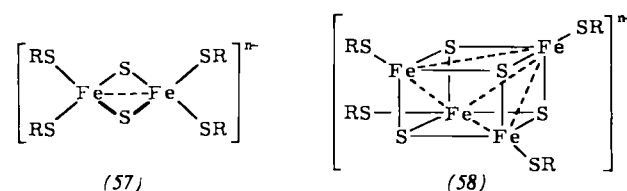
non-Darstellung aus Acetylen, CO und H₂ mit Ru₃(CO)₁₂ als Katalysator entwickelt zu sein^[240]. Die Renaissance der Kohlechemie spiegelt sich auch in diesem Bereich wider: In jüngster Zeit wurde entdeckt, daß Ru₃(CO)₁₂ die Konversionsreaktion (a) bei tiefer Temperatur katalysiert^[257] und daß Ir₄(CO)₁₂ ein brauchbarer Katalysator für die Fischer-Tropsch-Synthese (b) ist^[258]. In beiden Fällen wird der Cluster nicht abgebaut.



Der mögliche Nutzen der „eindimensionalen Metalle“, der Verbindungen mit Ketten aus Metallatomen, liegt in der für einige von ihnen postulierten Supraleitfähigkeit und in der Tatsache, daß sie im Idealfalle winzige elektrische Leiter sind, die ihre eigene Isolation mitbringen^[21, 36, 44, 61]. Doch trotz der großen Zahl chemischer und physikalischer Untersuchungen^[24, 30] hat sich die gewünschte Hochtemperatur-Supraleitung noch nicht eingestellt, und die Nutzung als Stromleiter ist dadurch eingeschränkt, daß ausreichend große ideale Kristalle dieser Verbindungen nur sehr schwer zu erhalten sind.

Der biochemische Anreiz zur Untersuchung von Komplexen mit Metall-Metall-Bindungen resultiert aus der Beobachtung, daß an biologischen Redoxsystemen sehr oft Enzyme beteiligt sind, die mehrere Metallatome enthalten^[259]. Da Mehrkernkomplexe bereitwillig Elektronen aufnehmen und abgeben (vgl. Abschnitt 3.6), ist die Vermutung gerechtfertigt, daß auch die aktiven Zentren der betreffenden Enzyme Aggregate aus Metallatomen sind. Die Natur verwendet zur Elektronenübertragung hauptsächlich die Metalle Eisen, Molybdän und Kupfer.

Am besten untersucht sind die Ferredoxine und verwandte Redoxenzyme. Als Redox-Zentrum enthalten sie die Fe₂S₂-Einheit (57) oder die Fe₄S₄-Einheit (58)^[260], die inzwischen auch mit chemischen Methoden aus dem biologischen Material gewonnen werden können^[261]. (57) und (58) kommen in verschiedenen Oxidationszuständen vor, wobei jeweils alle Eisenatome gleichwertig sind. Vor und nach diesen Entdeckungen ist eine ganze Zahl von metallorganischen Fe₄S₄- und Fe₂S₂-Clustern dargestellt und auf ihre Redox-Eigenschaften untersucht worden^[42, 55], doch in keinem Fall konnten die Besonderheiten der natürlichen oder künstlichen Systeme (57) und (58) ausreichend approximiert werden.



Die kupferhaltigen Zentren in Oxidasen und ähnlichen Enzymen sind noch weniger gut bekannt^[262]. Es kann als gesichert gelten, daß spingepaarte Cu^{II}—Cu^{II}-Einheiten vorkommen. Bei den Enzymen wie bei den Modellverbindungen^[263] ist jedoch die Art der Cu—Cu-Wechselwirkung ebensowenig einfach zu beschreiben wie bei den anorganischen Cu₂-Komplexen^[18, 29].

Die größte wirtschaftliche Bedeutung der Metallenzym-katalysierten Reaktionen hat die Stickstoff-Fixierung, die an molybdänhaltigen Zentren abläuft^[264, 265]. Auch hier hat es nicht an Versuchen gefehlt, die aktive Molybdän-Spezies zu

identifizieren oder in Form von Zweikernkomplexen mit und ohne Metall-Metall-Bindung nachzubauen^[55,264,266], doch außer der Tatsache, daß die Reduktionsäquivalente von Fe_4S_4 -Einheiten geliefert werden^[261], ist hier noch keine Information über polymetallische Einheiten gewonnen worden. Da jedoch zur Umwandlung des N_2 -Moleküls in Ammoniak sechs Reduktionsäquivalente gebraucht werden, werden bei den Versuchen zur Stickstoffreduktion mit Metallkomplexen oft mehrkernige Distickstoffkomplexe synthetisiert. Eines der aufwendigsten dabei erzielten Ergebnisse, die Verbindung $[(\text{PhLi})_3\text{Ni}]_2\text{N}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$ (Abb. 3)^[267], soll diese Zusammenstellung beschließen. Abbildung 3 verdeutlicht noch einmal die eingangs aufgestellte These, daß Metalle von Haupt- und Nebengruppen sowohl untereinander als auch miteinander Metall-Metall-Bindungen bilden können.

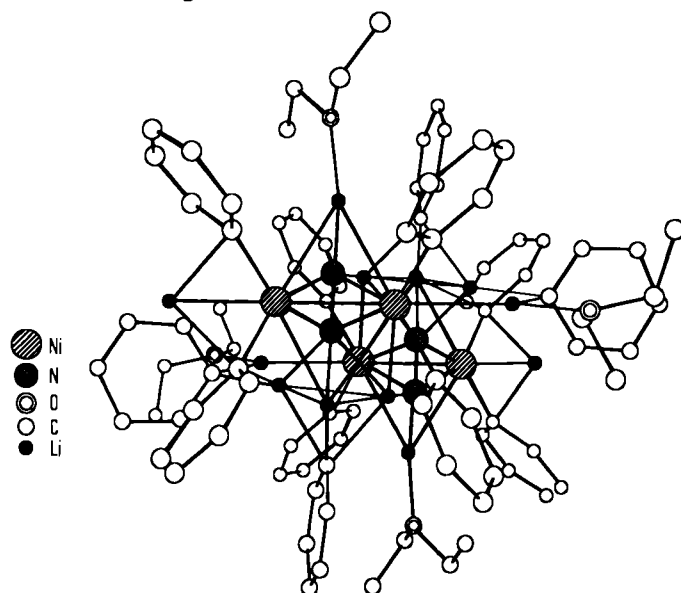


Abb. 3. Struktur des Komplexes $[(\text{PhLi})_3\text{Ni}]_2\text{N}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$ [267].

6. Ausblick

Dieser Aufsatz, der die Literatur bis Mitte 1977 erfaßt, sollte die interessanten Eigenschaften und die Bedeutung der Metall-Metall-Bindungen beleuchten. Einige Trends sind dabei zu bemerken: Nachdem die Existenz von Metall-Metall-Bindungen in vielen chemischen Umgebungen nachgewiesen ist, wendet sich die präparative und strukturchemische Forschung immer höher aggregierten Gebilden zu. Bei den einfachen Verbindungen werden andererseits die Ligandensysteme immer vielfältiger. So kann sich das Interesse von der Synthese und Charakterisierung der Metall-Metall-Bindungen auf deren Reaktivität und die Beeinflussung der Bindungspartner richten. Substitutionen und Redoxreaktionen an Mehrkernkomplexen sowie die Spaltung von Metall-Metall-Bindungen bilden ein beachtliches synthetisches Potential, das noch kaum genutzt ist. Im Vergleich zu den reinen Metallen sind die Mehrkernkomplexe mit Metall-Metall-Bindungen vereinfachte Modelle, an denen sich die Elementarprozesse der Chemosorption und Substrat-Mobilität viel leichter studieren lassen. Im Vergleich zu den einkernigen Komplexen dagegen treten bei den Mehrkernkomplexen in vielen Fällen die Besonderheiten der Metallchemie – Stabilisierung und Aktivierung von Liganden – stärker hervor. Diese Vielseitigkeit und ihr potentieller Nutzen rechtfertigen die Chemie der Metall-Metall-Bindungen.

Die hier beschriebenen eigenen Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft, der National Science Foundation, der NATO und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. Sie wurden ausgeführt von den Herren Winfried Ehrl, Egbert Keller, Volker Küllmer, Hans-Joachim Langenbach und Rainer Müller sowie von Fräulein Erika Röttinger, denen an dieser Stelle herzlich für ihre engagierte Mitarbeit gedankt sei.

Eingegangen am 12. September 1977 [A 215]

- [1] E. W. Abel, B. C. Crosse, *Organomet. Chem. Rev.* 2, 443 (1967).
- [2] E. W. Abel, F. G. A. Stone, *Q. Rev. Chem. Soc.* 23, 325 (1969).
- [3] E. W. Abel, F. G. A. Stone, *Q. Rev. Chem. Soc.* 24, 498 (1970).
- [4] R. D. Adams, F. A. Cotton in L. M. Jackman, F. A. Cotton: *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Academic Press, New York 1975, S. 489.
- [5] M. C. Baird, *Prog. Inorg. Chem.* 9, 1 (1968).
- [6] M. I. Bruce, *Organomet. Chem. Rev.* B6, 937 (1970); B9, 53 (1972); *J. Organomet. Chem.* 48, 303 (1973); 53, 141 (1973); 58, 153 (1973); 75, 335 (1974); 89, 215 (1975); 115, 17 (1976); 126, 1 (1977).
- [7] A. Camus, N. Marsich, G. Nardin, L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta* 23, 131 (1977).
- [8] P. Chini, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 2, 31 (1968).
- [9] P. Chini, *Pure Appl. Chem.* 23, 489 (1970).
- [10] P. Chini, B. T. Heaton, *Top. Curr. Chem.* 71, 1 (1977).
- [11] P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.* 14, 285 (1976).
- [12] J. D. Cotton, *Specialist Periodical Reports, Organometallic Chemistry* 1, 194 (1972); N. G. Connelly, *ibid.* 2, 234 (1973); 3, 180 (1974); 4, 172 (1975); 5, 176 (1976).
- [13] J. D. Corbett, *Prog. Inorg. Chem.* 21, 129 (1977).
- [14] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* 20, 389 (1966).
- [15] F. A. Cotton, *Acc. Chem. Res.* 2, 240 (1969).
- [16] F. A. Cotton, *Chem. Soc. Rev.* 4, 27 (1975).
- [17] L. F. Dahl, J. D. Sinclair, B. K. Teo in E. A. Koerner von Gustorf, I. Fischler, F. W. Grewels: *The Organic Chemistry of Iron*. Bd. 2. Academic Press, New York, im Druck.
- [18] R. J. Doedens, *Prog. Inorg. Chem.* 21, 209 (1977).
- [19] J. E. Fergusson, *Prep. Inorg. React.* 7, 93 (1971).
- [20] J. B. Goodenough: *Magnetism and the Chemical Bond*. Interscience, New York 1963.
- [21] E. P. Goodings, *Chem. Soc. Rev.* 5, 95 (1976).
- [22] R. G. Hayter, *Prep. Inorg. React.* 2, 211 (1965).
- [23] D. J. Hodgson, *Progr. Inorg. Chem.* 19, 173 (1975).
- [24] L. V. Interrante: *Extended Interactions between Metal Ions in Transition Metal Complexes*. American Chemical Society Symposium Series No. 5 (1974).
- [25] F. H. Jardine, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 17, 115 (1975).
- [26] B. Jezowska-Trzebiatowska, W. Wojciechowski, *Trans. Met. Chem. (New York)* 6, 1 (1970).
- [27] R. D. Johnston, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 13, 471 (1970).
- [28] H. D. Kaesz, *Chem. Br.* 9, 344 (1973).
- [29] M. Kato, H. B. Jonassen, J. C. Fanning, *Chem. Rev.* 64, 99 (1964).
- [30] H. J. Keller: *Low Dimensional Cooperative Phenomena*. Nato Advanced Study Series, Physics, Bd. 7. Plenum Press, New York 1974.
- [31] D. L. Kepert, K. Vrieze in V. Gutmann: *Halogen Chemistry*. Bd. III/1. Academic Press, London 1967.
- [32] R. B. King, *Prog. Inorg. Chem.* 15, 287 (1972).
- [33] R. B. King, *Coord. Chem. Rev.* 20, 155 (1976).
- [34] E. A. Koerner von Gustorf, L. H. G. Leenders, I. Fischler, R. N. Perutz, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 19, 65 (1976).
- [35] G. F. Kokoszka, G. Gordon, *Trans. Met. Chem. (New York)* 5, 182 (1969).
- [36] K. Krogmann, *Angew. Chem.* 81, 10 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 35 (1969).
- [37] J. Lewis, *Pure Appl. Chem.* 10, 11 (1965).
- [38] J. Lewis, B. F. G. Johnson, *Acc. Chem. Res.* 1, 245 (1968).
- [39] J. Lewis, B. F. G. Johnson, *Pure Appl. Chem.* 44, 43 (1975).
- [40] J. Lewis, R. S. Nyholm, *Sci. Prog.* 52, 557 (1964).
- [41] E. Maslowsky, *Chem. Rev.* 71, 507 (1971).
- [42] T. J. Meyer, *Prog. Inorg. Chem.* 19, 1 (1975).
- [43] J. R. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 4, 133 (1962).
- [44] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Prog. Inorg. Chem.* 20, 1 (1976).
- [45] E. L. Muetterties, C. M. Wright, *Q. Rev. Chem. Soc.* 21, 109 (1967).
- [46] A. N. Nesmeyanov, M. I. Rybinskaya, L. V. Rybin, V. S. Kaganovich, *J. Organomet. Chem.* 47, 1 (1972).
- [47] R. S. Nyholm, *Proc. Chem. Soc.* 1961, 273.
- [48] G. Palyi, F. Piacenti, L. Marko, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 4, 109 (1970).
- [49] B. R. Penfold, *Perspect. Struct. Chem.* 2, 71 (1968).
- [50] B. R. Penfold, B. H. Robinson, *Acc. Chem. Res.* 6, 73 (1973).

- [51] H. Schäfer, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 76, 833 (1964).
- [52] D. Seyferth, *Adv. Organomet. Chem.* 14, 97 (1976).
- [53] T. G. Spiro, *Prog. Inorg. Chem.* 11, 1 (1970).
- [54] T. W. Thomas, A. E. Underhill, *Chem. Soc. Rev.* 1, 99 (1972).
- [55] H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 87, 363 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 322 (1975).
- [56] H. Vahrenkamp, *Struct. Bonding* 32, 1 (1977).
- [57] H. Vahrenkamp, *Chem. Unserer Zeit* 8, 112 (1974).
- [58] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18, 1 (1976).
- [59] A. F. Wells: *Structural Inorg. Chem.* Clarendon Press, Oxford 1975.
- [60] M. S. Wrighton, *Top. Curr. Chem.* 65, 37 (1976).
- [61] A. D. Yoffe, *Chem. Soc. Rev.* 5, 51 (1976).
- [62] R. A. Walton, *Prog. Inorg. Chem.* 16, 1 (1972).
- [63] J. C. Sheldon, *Aust. J. Chem.* 17, 1191 (1964).
- [64] A. Mitschler, Straßburg, vorgetragen auf dem "Bat-Sheva-Seminar on Electron Density Mapping in Molecules and Crystals", 18.-27. April 1977, Rehovoth (Israel); A. Mitschler, B. Rees, S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [65] F. C. Wilson, D. P. Shoemaker, *Naturwissenschaften* 43, 57 (1956); *J. Chem. Phys.* 27, 809 (1957).
- [66] H. M. Powell, R. V. G. Ewens, *J. Chem. Soc.* 1939, 286.
- [67] P. A. Vaughan, J. H. Sturdivant, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 5477 (1950).
- [68] A. Magnéli, G. Andersson, *Acta Chem. Scand.* 9, 1378 (1955).
- [69] L. F. Dahl, E. Ishishi, L. E. Rundle, *J. Chem. Phys.* 26, 1750 (1957).
- [70] F. A. Cotton, A. D. Liehr, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 2, 141 (1956).
- [71] F. A. Cotton, A. D. Liehr, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1, 175 (1955).
- [72] J. R. Havighurst, *J. Am. Chem. Soc.* 48, 2113 (1926).
- [73] R. Saillant, R. B. Jackson, W. E. Streib, K. Folting, R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.* 10, 1454 (1971).
- [74] T. Aoki, A. Furusaki, Y. Tomiie, K. Ono, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42, 545 (1969).
- [75] F. A. Cotton, C. B. Harris, *Inorg. Chem.* 6, 924 (1967).
- [76] K. F. Purcell, J. C. Kotz: *Inorganic Chemistry*. W. B. Saunders, Philadelphia 1977, Kapitel 18.
- [77] M. F. Guest, I. H. Hillier, V. R. Saunders, *J. Organomet. Chem.* 44, 59 (1972).
- [78] K. Wade: *Electron Deficient Compounds*. Nelson, London 1971.
- [79] K. R. Poeppelmeier, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 16, 1107 (1977).
- [80] A. Simon, H. Mattausch, N. Holzer, *Angew. Chem.* 88, 685 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 624 (1976).
- [81] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3313 (1977).
- [82] A. Davison, S. S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3017 (1974).
- [83] L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.* 12, 294 (1973).
- [84] D. E. C. Corbridge: *The Structural Chemistry of Phosphorus*. Elsevier, Amsterdam 1974.
- [85] J. Jelinek in G. Nickless: *Inorganic Sulfur Chemistry*. Elsevier, Amsterdam 1968.
- [86] J. C. Kotz, D. C. Pedrotty, *Organomet. Chem. Rev.* A 4, 479 (1969).
- [87] D. F. Shriver, *Acc. Chem. Res.* 3, 231 (1970).
- [88] D. F. Shriver, *J. Organomet. Chem.* 94, 259 (1975).
- [89] I. W. Nowell, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 2393.
- [90] B. Deubzer, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 3276 (1968).
- [91] T. S. Cameron, C. K. Prout, G. V. Rees, M. L. H. Green, K. K. Joshi, G. R. Davies, B. T. Kilbourn, P. S. Braterman, V. A. Wilson, *Chem. Commun.* 1971, 14.
- [92] E. Keller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 109, 229 (1976).
- [93] H. Werner, A. Kühn, *Angew. Chem.* 89, 427 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 412 (1977).
- [94] H. Felkin, G. K. Turner, *J. Organomet. Chem.* 129, 429 (1977).
- [95] G. Allegra, G. Tettamanti Casagrande, A. Immirzi, L. Porri, G. Vitulli, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 289 (1970).
- [96] J. A. K. Howard, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 366.
- [97] F. A. Cotton, L. D. Gage, K. Mertis, L. W. Shive, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6922 (1976).
- [98] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Exline, M. Millar, B. R. Stults, *Inorg. Chem.* 16, 320 (1977).
- [99] M. H. Chisholm, W. W. Reichert, F. A. Cotton, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1652 (1977).
- [100] D. M. Collins, F. A. Cotton, S. Koch, M. Millar, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1259 (1977).
- [101] I. Fischler, K. Hildenbrand, E. A. Koerner von Gustorf, *Angew. Chem.* 87, 35 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 54 (1975).
- [102] R. J. Klingler, W. Butler, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3535 (1975).
- [103] R. Bau, W. E. Carroll, R. G. Teller, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3872 (1977).
- [104] M. R. Churchill, S. W. Y. Chang, *Inorg. Chem.* 13, 2413 (1974).
- [105] P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* 14, 1643 (1975).
- [106] M. Corbett, B. F. Hoskins, *Chem. Commun.* 1968, 1602.
- [107] E. Kurras, J. Mennenga, G. Oehme, U. Rosenthal, G. Engelhardt, *J. Organomet. Chem.* 84, C13 (1975).
- [108] I. D. Brown, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* 14, 480 (1961).
- [109] A. E. Blakeslee, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 3029 (1956).
- [110] H. Schmidbaur, J. E. Mandl, W. Richter, V. Bejenke, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* 110, 2236 (1977).
- [111] N. G. Connelly, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7472 (1970).
- [112] J. Müller, G. Schmitt, *J. Organomet. Chem.* 97, C54 (1975).
- [113] W. A. Herrmann, I. Bernal, *Angew. Chem.* 89, 186 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 172 (1977).
- [114] R. Bau, S. W. Kirtley, T. N. Sorrell, S. Winarko, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 988 (1974).
- [115] P. Braunsteig, J. Dehand, *J. Organomet. Chem.* 88, C24 (1975).
- [116] W. Clegg, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 511.
- [117] E. Keller, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 89, 568 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 542 (1977).
- [118] G. Huttner, G. Mohr, A. Frank, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 118, C73 (1976).
- [119] A. Keasey, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 178.
- [120] P. A. W. Dean, D. G. Ibbott, G. M. Bancroft, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 901.
- [121] C. W. Bradford, R. S. Nyholm, *Chem. Commun.* 1978, 867.
- [122] C. W. Bradford, W. van Bronswijk, R. J. H. Clark, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2889.
- [123] E. Röttinger, R. Müller, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 89, 341 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 332 (1977).
- [124] R. D. Ernst, T. J. Marks, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2090 (1977).
- [125] E. Röttinger, V. Küllmer, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 110, 1216 (1977).
- [126] H. J. Haupt, F. Neumann, H. Preut, *J. Organomet. Chem.* 99, 439 (1975).
- [127] C. F. Campana, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* 127, 209 (1977).
- [128] K. P. Callahan, M. F. Howthorne, *Adv. Organomet. Chem.* 14, 145 (1976).
- [129] V. R. Miller, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1600 (1976).
- [130] H. Vahrenkamp, C. H. Wei, L. F. Dahl, unveröffentlicht; A. H. Reis, V. S. Hagley, S. W. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4184 (1977).
- [131] R. Aderjan, H. J. Keller, *Z. Naturforsch. B* 28, 500 (1973).
- [132] J. S. Miller, *Inorg. Chem.* 15, 2357 (1976).
- [133] H. Schäfer, *Angew. Chem.* 85, 742 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 694 (1973).
- [134] A. Simon, *Naturwissenschaften* 58, 622, 623 (1971).
- [135] R. Mason, G. A. Rusholme, W. Beck, H. Englemann, K. Joos, B. Lindenberg, H. S. Smedal, *Chem. Commun.* 1971, 496.
- [136] H. N. Rabinowitz, K. D. Karlin, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1420 (1977).
- [137] G. L. Simon, A. W. Adamson, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 7654 (1972).
- [138] C. Brown, B. T. Heaton, P. Chini, A. Fumagalli, G. Longoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 309.
- [139] J. M. Coleman, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 542 (1967).
- [140] E. Keller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 110, 430 (1977).
- [141] R. M. Kirchner, T. J. Marks, J. S. Kristoff, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6602 (1973).
- [142] R. D. Adams, D. E. Collins, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 749 (1974); *Inorg. Chem.* 13, 1086 (1974).
- [143] R. F. Bryan, A. R. Manning, *Chem. Commun.* 1968, 1316.
- [144] M. Laing, T. Ashworth, P. Sommerville, E. Singleton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1251.
- [145] Y. Wang, P. Coppens, *Inorg. Chem.* 15, 1122 (1976).
- [146] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4884 (1975).
- [147] D. L. Stevenson, C. H. Wei, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6027 (1971); C. E. Strouse, L. F. Dahl, *ibid.* 93, 6032 (1971).
- [148] W. C. Troglor, C. D. Cowman, H. B. Gray, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2993 (1977).
- [149] W. C. Troglor, E. I. Solomon, I. B. Trajberg, C. J. Ballhausen, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* 16, 828 (1977).
- [150] R. A. Jackson, A. J. Poë, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; J. P. Fawcett, A. J. Poë, M. V. Twigg, *Chem. Commun.* 1973, 267.
- [151] H. B. Abrahamson, C. C. Frazier, D. S. Ginley, H. B. Gray, J. Lilienthal, D. R. Tyler, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* 16, 1554 (1977).
- [152] A. P. Sattelberger, J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1258 (1977).
- [153] C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 2606.
- [154] B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 211.
- [155] P. F. Hitchcock, R. Mason, M. Textor, *Chem. Commun.* 1976, 1047.
- [156] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* 3, 1217 (1964).
- [157] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* 3, 10 (1964).
- [158] M. B. Robin, N. A. Kuebler, *Inorg. Chem.* 4, 978 (1965).
- [159] J. E. Ferguson, B. R. Penfold, M. Elder, B. H. Robinson, *J. Chem. Soc.* 1965, 5500.
- [160] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* 4, 334 (1965).
- [161] R. Mason, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 50, 53 (1973).
- [162] B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* 70, 413 (1974).

- [163] R. S. Gall, C. T. Chu, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 4019 (1974).
- [164] R. A. Levenson, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6042 (1975).
- [165] D. M. P. Mingos, M. I. Forsyth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 610.
- [166] J. K. Burdett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 423.
- [167] B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* 14, 3103 (1975).
- [168] J. G. Norman, H. J. Kolari, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 33 (1975).
- [169] J. G. Norman, H. J. Kolari, H. B. Gray, W. C. Troglor, *Inorg. Chem.* 16, 987 (1977).
- [170] J. G. Norman, D. J. Gmur, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1446 (1977).
- [171] C. Y. Yang, K. H. Johnson, R. H. Holm, J. G. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6596 (1975).
- [172] G. A. Junk, H. J. Spec, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2102.
- [173] J. L. Hughey, C. P. Anderson, T. J. Meyer, *J. Organomet. Chem.* 125, C49 (1977).
- [174] J. A. Connor, H. A. Skinner, Y. Virmani, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 8, 18 (1974).
- [175] D. R. Bidinosti, N. S. McIntyre, *Chem. Commun.* 1967, 1.
- [176] P. J. Gardner, A. Cartner, R. C. Cunningham, B. H. Robinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 2582.
- [177] J. R. Krause, D. R. Bidinosti, *Can. J. Chem.* 53, 628 (1975).
- [178] A. R. Cutler, M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* 120, 87 (1976).
- [179] R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2075 (1966).
- [180] W. M. Scovell, T. G. Spiro, *Inorg. Chem.* 13, 304 (1974).
- [181] J. San Filippo, H. J. Sniadoch, *Inorg. Chem.* 12, 2326 (1973).
- [182] J. R. Johnson, D. M. Duggan, W. M. Risen, *Inorg. Chem.* 14, 1053 (1975).
- [183] R. J. Ziegler, J. M. Burlitch, S. E. Hayes, W. M. Risen, *Inorg. Chem.* 11, 702 (1972).
- [184] G. J. Kubas, T. G. Spiro, *Inorg. Chem.* 12, 1797 (1973).
- [185] R. J. H. Clark, M. L. Franks, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2763 (1976); 97, 2691 (1975).
- [186] A. P. Ketteringham, C. Oldham, C. J. Peacock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1640.
- [187] R. J. H. Clark, M. L. Franks, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1825.
- [188] R. E. Dessy, L. Bares, *Acc. Chem. Res.* 5, 415 (1972).
- [189] A. M. Bond, B. M. Peake, B. H. Robinson, J. Simpson, D. J. Watson, *Inorg. Chem.* 16, 410 (1977).
- [190] P. D. Frisch, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5082 (1972).
- [191] J. C. Kotz, J. V. Peterson, R. C. Reed, *J. Organomet. Chem.* 120, 433 (1976).
- [192] B. M. Peake, B. H. Robinson, J. Simpson, D. J. Watson, *Inorg. Chem.* 16, 405 (1977).
- [193] T. Toan, W. P. Fehlhammer, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 402 (1977).
- [194] T. Toan, B. K. Teo, J. A. Ferguson, T. J. Meyer, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 408 (1977).
- [195] G. L. Simon, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2164 (1973).
- [196] F. A. Cotton, E. Pedersen, *Inorg. Chem.* 14, 383, 388, 391, 399 (1975); *J. Am. Chem. Soc.* 97, 303 (1975).
- [197] P. D. Frisch, M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, D. Seddon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 2268.
- [198] R. E. Dessy, A. L. Rheingold, G. D. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 746 (1972).
- [199] N. G. Connolly, L. F. Dahl, J. D. Sinclair, zitiert bei P. D. Frisch, M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 2268.
- [200] M. R. Churchill, S. A. Julis, *Inorg. Chem.* 16, 1488 (1977).
- [201] A. H. Reis, S. W. Peterson, D. M. Washecheck, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* 15, 2455 (1976).
- [202] A. H. Reis, S. W. Peterson, *Inorg. Chem.* 15, 3186 (1976).
- [203] W. Ehrl, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 106, 2563 (1973).
- [204] H. J. Langenbach, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 110, 1195, 1206 (1977).
- [205] R. S. Dickson, P. J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* 12, 323 (1974).
- [206] G. Longoni, P. Chini, A. Cavalieri, *Inorg. Chem.* 15, 3025, 3029 (1976).
- [207] G. Longoni, P. Chini, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7225 (1976).
- [208] H. D. Kaesz, S. A. R. Knox, J. W. Koepke, R. B. Saillant, *Chem. Commun.* 1971, 477.
- [209] F. Ungvary, L. Marko, *J. Organomet. Chem.* 71, 283 (1974).
- [210] a) K. Jödden, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 430, 5 (1977); b) K. Jödden, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *Angew. Chem.* 87, 594 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 570 (1975).
- [211] T. A. Manuel, *Adv. Organomet. Chem.* 3, 181 (1965).
- [212] R. G. Weissenhorn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 426, 159 (1976).
- [213] H. Endres, H. J. Keller, R. Lehmann, A. Poveda, H. H. Rupp, H. van de Sand, *Z. Naturforsch. B* 32, 516 (1977).
- [214] J. M. Williams, D. P. Gerrity, A. J. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1668 (1977).
- [215] R. J. Haines, J. C. Burckett-St. Laurent, C. R. Nolte, *J. Organomet. Chem.* 104, C27 (1976).
- [216] A. Mayr, W. Ehrl, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 107, 3860 (1974).
- [217] P. L. Stanghellini, R. Rosetti, O. Gambino, G. Cetini, *Inorg. Chim. Acta* 7, 445 (1973).
- [218] M. Basato, J. P. Fawcett, A. J. Poë, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1350.
- [219] M. Basato, J. P. Fawcett, S. A. Fieldhouse, A. J. Poë, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1856.
- [220] A. J. Poë, M. V. Twigg, *Inorg. Chem.* 13, 2982 (1974).
- [221] A. Agapiou, S. E. Pedersen, L. A. Zyzyck, J. R. Norton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 393.
- [222] K. E. Voss, J. D. Hudman, J. Kleinberg, *Inorg. Chim. Acta* 20, 79 (1976).
- [223] G. L. Geoffroy, G. S. Hammond, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5585 (1974).
- [224] C. A. Herizer, R. A. Walton, *J. Organomet. Chem.* 124, C15 (1977).
- [225] J. A. Jaecker, W. R. Robinson, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 306.
- [226] P. F. Barrett, W. J. Jacobs, *Can. J. Chem.* 50, 972 (1972).
- [227] P. Hackett, P. S. O'Neill, A. R. Manning, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1625.
- [228] P. F. Barrett, A. J. Poë, *J. Chem. Soc. A* 1968, 429.
- [229] J. L. Hughey, C. R. Bock, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4440 (1975).
- [230] A. Hudson, M. F. Lappert, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 551.
- [231] R. M. Laine, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* 16, 388 (1977).
- [232] C. R. Bock, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* 16, 1309 (1977).
- [233] M. P. Brown, R. J. Puddephatt, M. Rashidi, K. R. Seddon, *Inorg. Chim. Acta* 23, L27 (1977).
- [234] K. Fauvel, R. Mathieu, R. Poilblanc, *Inorg. Chem.* 15, 976 (1976).
- [235] D. C. Harris, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* 14, 1215 (1975).
- [236] M. S. Arabi, R. Mathieu, R. Poilblanc, *Inorg. Chim. Acta* 23, L17 (1977).
- [237] R. J. Haines, J. A. de Beer, R. Greatrex, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1749.
- [238] M. P. Brown, R. J. Puddephatt, M. Rashidi, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, T. Solomon, K. R. Seddon, *Inorg. Chim. Acta* 23, L33 (1977).
- [239] M. H. Chisholm, L. A. Rankel, W. I. Bailey, F. A. Cotton, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1261 (1977).
- [240] J. Falbe, *J. Organomet. Chem.* 94, 213 (1975).
- [241] H. J. Langenbach, E. Keller, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 89, 197 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 188 (1977).
- [242] A. J. Deeming, S. Hasso, *J. Organomet. Chem.* 114, 313 (1976).
- [243] S. A. R. Knox, J. W. Koepke, M. A. Andrews, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3942 (1975).
- [244] R. E. Connor, K. M. Nicholas, *J. Organomet. Chem.* 125, C45 (1977).
- [245] F. A. Cotton in L. M. Jackman, F. A. Cotton: *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Academic Press, New York 1975, S. 377.
- [246] G. Ertl, *Angew. Chem.* 88, 423 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 391 (1976).
- [247] G. A. Somorjai, *Acc. Chem. Res.* 9, 248 (1976).
- [248] F. A. Cotton, D. L. Hunter, *Inorg. Chim. Acta* 11, L9 (1974).
- [249] B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 703.
- [250] S. Martinengo, B. T. Heaton, R. J. Goodfellow, P. Chini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 39.
- [251] R. P. Messmer, S. K. Kundson, K. H. Johnson, J. B. Diamond, C. Y. Yang, *Phys. Rev. B* 13, 1396 (1976).
- [252] J. P. Collman, R. G. Finke, P. L. Matlock, R. Wahren, J. L. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 4685 (1976).
- [253] R. F. Heck: *Organotransition Metal Chemistry*. Academic Press, New York 1974.
- [254] R. C. Ryan, C. U. Pittman, J. P. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1986 (1977).
- [255] M. G. Thomas, W. R. Pretzer, B. F. Beier, F. J. Hirsekorn, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 743 (1977).
- [256] G. A. Catton, C. F. C. Jones, M. J. Mays, J. A. S. Howell, *Inorg. Chim. Acta* 20, L41 (1976).
- [257] L. M. Laine, R. G. Rinker, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 252 (1977).
- [258] G. C. Demitras, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2796 (1977).
- [259] G. L. Eichhorn: *Inorganic Biochemistry*. Elsevier, Amsterdam 1973.
- [260] R. H. Holm, *Endeavour* 34, 38 (1975).
- [261] W. O. Gillum, L. E. Mortenson, J. S. Chen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 584 (1977).
- [262] R. Malkin in G. L. Eichhorn: *Inorganic Biochemistry*. Bd. 2, S. 689. Elsevier, Amsterdam 1973.
- [263] A. W. Addison, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 12, 899 (1976).
- [264] R. W. F. Hardy, R. C. Burns, G. W. Parshall in G. L. Eichhorn: *Inorganic Biochemistry*. Bd. 2, S. 745. Elsevier, Amsterdam 1973.
- [265] J. Chatt, G. J. Leigh, *Q. Rev. Chem. Soc.* 26, 121 (1972).
- [266] G. Bunzey, J. H. Enemark, J. K. Howie, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4168 (1977).
- [267] K. Jonas, *Angew. Chem.* 85, 1050 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 997 (1973); C. Krüger, Y. H. Tsay, *ibid.* 85, 1051 (1973) bzw. 12, 998 (1973).