

Elektronenreiche Halbsandwich-Komplexe – Metall-Basen par excellence

Von Helmut Werner*

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Elektronenreiche Halbsandwich-Komplexe des Typs $C_nR_nML_2$ und C_nR_nML' bestehen aus einem aromatischen Fünf- oder Sechsring, einem d⁸-Metall und zwei Zweielektronendonoren oder einem entsprechenden Chelatliganden. Diese Komplexe verhalten sich wie Lewis-Basen und reagieren mit zahlreichen Elektrophilen E1 oder E1X unter Bildung einer neuen Metall-Element-Bindung. Aufgrund dieser Reaktivität können sie den Vaska-Verbindungen an die Seite gestellt werden. Die durch Addition des Elektrophils erhaltenen Produkte gehen zum Teil interessante Folgereaktionen ein, durch die z. B. Metallkomplexe mit den in freier Form nicht stabilen Molekülen CS, CSe, CH₂S, CH₂Se, CH₂Te, CH₃CHS, CH₃CHSe, CH₂=C=S, CH₂=C=Se und CH₂=C=Te zugänglich werden. Darüber hinaus zeigen auch Cycloadditionsreaktionen sowie Umsetzungen mit koordinativ ungesättigten Übergangsmetallverbindungen, die zu Heterometall-Zweikernkomplexen führen, daß die Metall-Basen $C_nR_nML_2$ und C_nR_nML' wertvolle Synthesebausteine sind. Neueste Untersuchungen weisen außerdem auf Beziehungen zwischen Metall-Basizität und C–H-Aktivierung hin.

1. Einleitung

Halbsandwich-Komplexe sind fast so alt wie Ferrocen – der Stammvater der Sandwich-Verbindungen. Schon bald nach der korrekten Beschreibung der Struktur des Dicyclopentadienyleisens und der Synthese analoger Metallocene berichteten Fischer und Hafner^[1] über die Herstellung des Tetracarbonylcyclopentadienylvanadiums $C_5H_5V(CO)_4$, dem sich in späteren Untersuchungen (in harter Konkurrenz in München und in Harvard durchgeführt) die homologen Mangan- und Cobaltkomplexe, $C_5H_5Mn(CO)_3$ und $C_5H_5Co(CO)_2$, anschlossen^[2,3]. Da das Metallatom in diesen Verbindungen nur auf einer Seite scheibenförmig (wie in den Metallocenen) umhüllt ist, auf der anderen Seite jedoch konventionelle Liganden aufweist, entspricht der Strukturtyp einem „Halbsandwich“. Der Begriff wurde später auch für ähnliche Verbindungen übernommen, in denen statt CO Liganden wie NO, Halogenide, Isocyanide, Phosphane oder Olefine und statt C_5H_5 andere Ringsysteme wie C_4H_4 , C_6H_6 , C_7H_7 oder C_8H_8 an das Metall koordiniert sind^[4].

Hinweise, daß sich Halbsandwich-Komplexe wie Metall-Basen verhalten können – d. h. daß sie mit Elektrophilen E1 oder E1X unter Bildung einer neuen Metall-Element-Bindung reagieren^[5] – sind in den ersten Veröffentlichungen allerdings nicht zu finden^[2,3]. Ein solches Verhalten war auch nicht zu erwarten, da sowohl die oben genannten Carbonylcyclopentadienylmetall-Verbindungen als auch die meisten ihrer Analoga der allgemeinen Zusammensetzung $C_mH_mML_n$ 18-Elektronen-Komplexe sind und diese – zumindest formal – über kein freies Elektronenpaar verfügen, das mit einer Lewis-Säure eine kovalente Bindung bilden könnte. Ein solches freies Elektro-

nenpaar enthalten die Verbindungen des Vaska-Typs $trans-[MX(CO)L_2]$ ($M = Rh, Ir; X = Cl, Br, I, N_3; L = PR_3, P(OR)_3, AsR_3$ etc.), die nicht nur mit bekannten Elektrophilen wie HCl, CH_3I , CH_3COCl , BX_3 oder SO_2 , sondern auch mit H_2 oder R_3SiH unter oxidativer Addition reagieren^[6]. Die Vaska-Verbindungen sind somit typische Metall-Basen, und es ist nicht zuletzt ihrer Chemie zu verdanken, daß der Begriff der Metall-Basizität seit dem Beginn der siebziger Jahre mehr und mehr bekannt wurde^[5].

Das Zentralatom in den Komplexen $trans-[MX(CO)L_2]$ ist ein d⁸-System, wie es auch in den Dicarbonylcyclopentadienylmetall-Verbindungen $C_5H_5M(CO)_2$ ($M = Co, Rh, Ir$) vorliegt. In ihrem Beitrag, der entscheidend auf die Nucleophilie von Übergangsmetallatomen in Komplexen mit gefüllter Valenzschale aufmerksam machte, erwähnen Wilkinson et al.^[7], daß sich $C_5H_5Co(CO)_2$ in starken Säuren wie H_2SO_4 oder $BF_3 \cdot H_2O$ rasch zersetzt, in schwächer saurem Medium, z. B. CF_3CO_2H , jedoch zumindest 10 Minuten stabil ist. Die Vermutung, daß sich dabei ein Kation $[C_5H_5CoH(CO)_2]^+$ bildet, ließ sich allerdings NMR-spektroskopisch nicht bestätigen.

Den ersten Beweis für eine Wechselwirkung zwischen dem Zentralatom in $C_5H_5Co(CO)_2$ und einem Elektrophil erbrachten Kemmitt et al.^[8]. Sie isolierten bei der Umsetzung des Halbsandwiches mit HgX_2 ($X = Cl, Br, I$) 1:1-Addukte, die sie mit bekannten Verbindungen wie $C_4H_8S \cdot HgCl_2$ verglichen und deren Bildung sie als Lewis-Säure/Lewis-Base-Reaktion interpretierten. Dieser Vorschlag wurde durch die Kristallstrukturanalyse von $[C_5H_5Co(CO)_2HgCl_2]$ bestätigt^[9]. $C_5H_5Rh(CO)_2$ bildet mit $HgCl_2$ und $HgBr_2$ ebenfalls 1:1-Addukte, in denen nach den IR-Daten wiederum eine Metall-Metall-Bindung vorliegt^[10].

Wichtige Impulse für die weitere Entwicklung gaben die 1970/71 erschienenen Beiträge von Graham et al.^[11]. Sie zeigten zunächst, daß das aus $C_5H_5Rh(CO)_2$ erhältliche Derivat $C_5H_5Rh(CO)PMe_2Ph$ mit Cl_2 , Br_2 , CH_3COBr oder

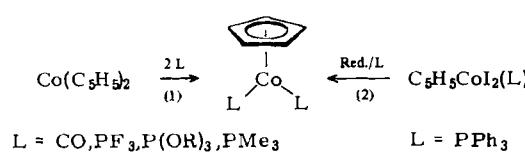
* Prof. Dr. H. Werner
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

CF_3COCl bei tiefen Temperaturen zu ionischen Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhR}(\text{CO})\text{PMe}_2\text{Ph}]X$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{COCH}_3, \text{COCF}_3$; $X = \text{Halogen}$) reagiert, die nach Austausch des Anions X^- gegen BPh_4^- als stabile Salze isoliert werden können^[11a]. Der Iridiumkomplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{CO})\text{PPh}_3$ verhält sich nicht nur ähnlich, sondern bildet darüber hinaus mit HBr in CH_2Cl_2 bei -70°C ein Hydridometall-Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{IrH}(\text{CO})\text{PPh}_3]^+$, welches sich als BPh_4^- -Salz isolieren lässt^[11b]. Kinetische Daten belegen, daß für die Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})\text{PPh}_3$ die Metall-Basizität in der Reihenfolge $\text{Co} \leq \text{Rh} < \text{Ir}$ (d. h. in der Gruppe von oben nach unten) zunimmt und daß auch eine Zunahme der Basizität entsprechend $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{PPh}_3 < \text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{PMe}_2\text{Ph} < \text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{PMe}_2\text{Ph}$ zu verzeichnen ist^[11c]. Es deutete sich also hier bereits an, daß ein besserer Donorligand nicht nur die Elektronendichte, sondern auch die Nucleophilie des Metalls erhöht – eine Erkenntnis, die durch unsere Untersuchungen inzwischen vielfältig bestätigt worden ist.

2. Metall-Basen mit Fünfringliganden

2.1. Synthesemethoden

Für die Herstellung von Metall-Basen mit Fünfringliganden haben sich sowohl Ligandenaustausch- als auch Redoxreaktionen bewährt. So wurde der Dicarbonylkomplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ aus Cobaltocen und CO durch Verdrängung eines der Cyclopentadienyliganden durch zwei CO-Gruppen synthetisiert^[2,3]. Mit dem Ligandenaustausch ist eine Reduktion von Cobalt(II) zu Cobalt(I) verknüpft. Auf gleiche Weise sind $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PF}_3)_2$ ^[12] und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{P}(\text{OR})_3]_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$)^[13] zugänglich. Die Herstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ ist nach Reaktion (1) ebenfalls möglich^[14], wegen der dafür benötigten Trimethylphosphanmenge aber nicht unbedingt zu empfehlen.

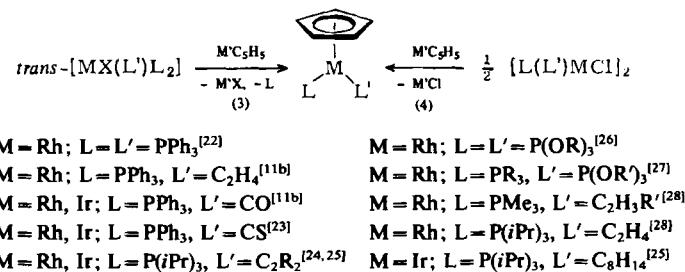


Eine reduktive Methode, die von einer Cobalt(III)-Verbindung ausgeht, ist in Reaktion (2) angedeutet^[15]. Als Reduktionsmittel dient $i\text{PrMgBr}$. Der Bis(triphenylphosphan)cobalt(I)-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PPh}_3)_2$ entsteht auch ohne Zugabe von PPh_3 , allerdings in schlechter Ausbeute. Die Rhodiumverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2$ ist analog erhältlich^[15]. Mit Na/Hg als Reduktionsmittel lassen sich $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCl}_2]_2$ und L (Molverhältnis 1:4; $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PMe}_2\text{H}, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{P}(\text{OMe})_3$) zum Teil fast quantitativ zu den Halbsandwich-Komplexen $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhL}_2$ umsetzen^[16]. Recht ungewöhnlich ist die Reduktion von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{F}_4\text{Br})(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ mit Zn , die den Tetrafluorethen-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{F}_4)\text{PPh}_3$ – ein Analogon der nach Reaktion (4) und (7) erhältlichen Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_3\text{R}')\text{PR}_3$ – liefert^[11d].

Den einfachsten Zugang zu Metall-Basen mit Fünfringliganden bietet der Austausch von Halogenid gegen $\text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4\text{R}, \text{C}_5\text{Me}_5$ oder C_9H_7 (Indenyl). So lassen sich z. B. die Cobaltkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoL}_2$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}$,

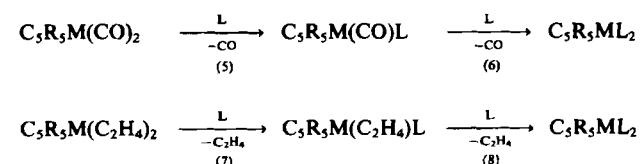
PMePh_2 ^[17], PPh_3 ^[18], PEt_3 ^[19]) und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ ^[20] aus der entsprechenden paramagnetischen Cobalt(I)-Verbindung $\text{ClCo}(\text{PR}_3)_3$ und $\text{M}'\text{C}_5\text{H}_5$ ($\text{M}' = \text{Na}, \text{Ti}$) bzw. LiC_5Me_5 erhalten. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PPh}_3)_2$ ist auch aus $\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$ und C_5H_6 zugänglich^[21].

Für die Herstellung der Rhodium- und Iridiumkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{ML}_2$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{ML}'$ durch Austausch eines Halogenids gegen einen Cyclopentadienyliganden bieten sich sowohl die Vaska-Verbindungen als auch Zweikernkomplexe $[\text{L}_2\text{MCl}]_2$ bzw. $[\text{L}(\text{L}')\text{MCl}]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) als Edukte an. Einige Beispiele solcher Synthesen sind in Reaktion (3) und (4) zusammengestellt.



Vom Reaktionstyp verwandt mit der Herstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2$ nach Reaktion (3) ist die Synthese von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$ ^[29, 30] und $\text{C}_9\text{H}_7\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$ ^[31] aus $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$; im Kation dieses Salzes ist Rhodium ebenfalls quadratisch-planar koordiniert^[32]. Die zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$ analogen Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{iPr}, \text{tBu}$)^[33] und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$ ^[16] wurden durch Umsetzung von $[(\text{PMe}_3)_2\text{RhCl}]_2$ mit $\text{TiC}_5\text{H}_4\text{R}$ bzw. NaC_5Me_5 erhalten.

Die Halbsandwich-Komplexe des Typs $\text{C}_5\text{R}_5\text{M}(\text{CO})\text{L}$ und $\text{C}_5\text{R}_5\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}; \text{R} = \text{H}, \text{Me}$) sind häufig auch durch die Ligandenverdrängungsreaktionen (5) und (7) hergestellt worden. Der Ersatz von CO durch ein Phosphan oder Phosphit gelingt im allgemeinen bei schonenderen Bedingungen als die Verdrängung von Ethylen. Kinetische Studien von Schuster-Woldan und Basolo^[34] haben für die Bildung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{L}$ aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ und L [siehe Reaktion (5)] einen A- oder $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus gesichert. Die Zweitsubstitution nach Reaktion (6) und (8) wurde bisher nur in wenigen Fällen beobachtet. Da der π -Acceptorligand CO bzw. C_2H_4 in den Produkten $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})\text{L}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}$ wesentlich fester gebunden ist als in den Edukten, erscheint es verständlich, daß die Reaktionen (6) und (8) eine recht hohe Aktivierungsenergie erfordern.



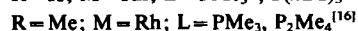
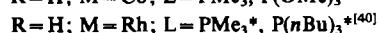
Reaktion (5):

- $\text{R} = \text{H}; \text{M} = \text{Co}; \text{L} = \text{PPh}_3$ ^[34], PMePh_2 , PMe_2Ph , $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ^[11c], PMe_3 ^[35, 36]
 $\text{R} = \text{H}; \text{M} = \text{Rh}; \text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{nBu})_3, \text{P}(\text{OMe})_3$ ^[34], PMe_2Ph ^[11a], PMe_3 ^[37]
 $\text{R} = \text{Me}; \text{M} = \text{Co}; \text{L} = \text{PMe}_3$ ^[20]
 $\text{R} = \text{Me}; \text{M} = \text{Rh}; \text{L} = \text{PMe}_3, \text{P}_2\text{Me}_4$ ^[38]

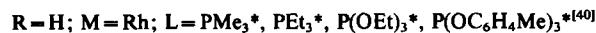
Reaktion (6):



Reaktion (7):



Reaktion (8):



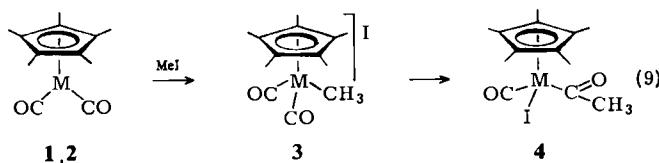
* nicht isoliert, NMR-spektroskopisch charakterisiert

Die Verdrängung eines Phosphanliganden in $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ durch CO^[41] sowie CNR ($R = Me, tBu, Ph$)^[42] ist ebenfalls möglich. Interessanterweise ergibt die entsprechende Reaktion von $C_5Me_5Co(PMe_3)_2$ mit CO die Monocarbonylverbindung, während mit CNMe der Bis(isocyanid)-Komplex $C_5Me_5Co(CNMe)_2$ entsteht^[20].

2.2. Komplexe des Typs $C_5R_5ML_2$

2.2.1. Dicarbonyl- und Bis(olefin)metall-Komplexe

$C_5H_5Co(CO)_2$ ist in Säuren nicht stabil^[7]; über eine Reaktion von $C_5H_5Rh(CO)_2$ mit HX zu $[C_5H_5RhH(CO)_2]X$ ist nichts bekannt. Gegenüber Methyliodid sind Dicarbonylcyclopentadienylmetall-Verbindungen vermutlich inert^[43], was aufgrund der guten Acceptoreigenschaften von CO und der dadurch bedingten recht niedrigen Elektronendichte am Metall auch zu erwarten ist. Ersetzt man jedoch C_5H_5 durch C_5Me_5 , wird das Zentralatom *elektronenreicher*; sowohl $C_5Me_5Rh(CO)_2$ 1 als auch $C_5Me_5Ir(CO)_2$ 2 setzen sich mit MeI um [Reaktion (9)]^[44]. Während für $M = Ir$ die Reaktion nicht über den salzartigen Komplex 3 hinausgeht, kann die entsprechende Rhodiumverbindung nicht gefaßt werden, sondern ergibt sehr rasch unter CO-Insertion (oder CH_3 -Wanderung^[45a]) das Produkt 4. Die Protonierung von $C_5Me_5Ir(CO)_2$ zum Kation $[C_5Me_5IrH(CO)_2]^+$ ist ebenfalls gelungen^[45b].



$C_5H_5Rh(C_2H_4)_2$ bildet mit HCl die Ethylrhodium(III)-Verbindung $C_5H_5RhC_2H_5(C_2H_4)Cl$ ^[46]. Ein als Zwischenstufe vermutetes Hydrido(olefin)metall-Kation lässt sich weder hier noch bei den Umsetzungen der gemischten Bis(olefin)-Komplexe $C_5H_5Rh(C_2H_4)(C_2H_3X)_2$ ($X = F, CN, CO_2Me$) mit HCl nachweisen^[47]. Für die postulierte Protonierung am Metall spricht, daß die Geschwindigkeit der Reaktion von $C_5H_5Rh(C_2H_3X)_2$ mit HCl gemäß $X = CN < CO_2Me < CH_3$ zunimmt^[47]. In der gleichen Reihenfolge steigt der Donorcharakter des Olefins und damit die Elektronendichte am Metall, wodurch eine elektrophile Addition begünstigt werden sollte.

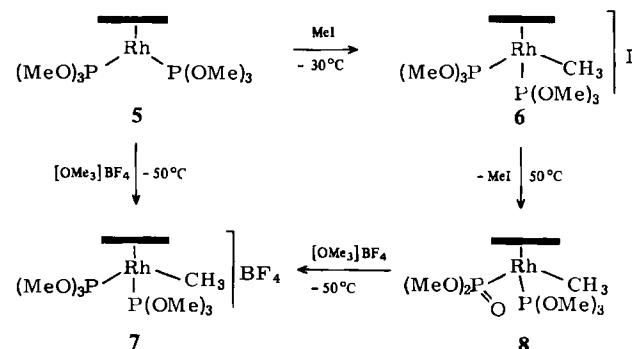
2.2.2. Bis(phosphit)metall-Komplexe

Für das Erkennen der Metall-Basizität von Cyclopentadienylmetall-Komplexen des Typs $C_5R_5ML_2$ bzw.

C_5R_5ML' haben neben den Carbonyl(phosphan)-Derivaten die Bis(phosphit)-Verbindungen eine wichtige Rolle gespielt. Als erstes Beispiel war bereits 1966 der Komplex $C_5H_5Rh[P(OMe)_3]_2$ beschrieben worden^[34], doch wurde seine Reaktivität zunächst nicht näher untersucht.

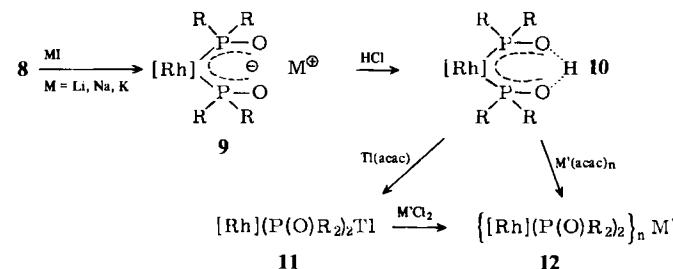
Wir bekamen engeren Kontakt mit Verbindungen dieser Art bei unseren Versuchen, neue Synthesewege für Dreikernkomplexe des „Supersandwich“-Typs^[48] [$C_5H_5Co(\mu-P(OR)_2O)_3Co(\mu-P(OR)_2O)_3CoC_5H_5$] zu finden. Diese Verbindungen wurden erstmals durch Pyrolyse von $C_5H_5Co[P(OR)_3]_2$ ($R = Me, Et$) hergestellt^[49], sind jedoch – wie Kläui und Dehncke^[50] und kürzlich auch Brill et al.^[51] gezeigt haben – vorteilhafter aus Cobalt(III)-trialkylphosphit- oder -dialkylphosphonat-Komplexen zugänglich.

Versuche, analoge dreikernige Rhodiumkomplexe aus $C_5H_5Rh[P(OR)_3]_2$ zu erhalten, schlugen fehl^[52, 53]. Wir lernen aus diesen Studien allerdings, daß die Bis(phosphit)-Verbindungen $C_5H_5Rh[P(OR)_3]_2$ gute Nucleophile sind und (für $R = Me$) bereits unter sehr milden Bedingungen mit Brønsted-Säuren, Methyliodid oder Meerweins Reagens $[OMe_3]BF_4$ zu Rhodium(III)-Komplexen reagieren^[54, 55]. Im Fall der Methylierung ließ sich die in Schema 1 angegebene Reaktionssequenz nachvollziehen^[54].



Schema 1. Der Balken symbolisiert einen Cyclopentadienylliganden.

Das bei $-30^\circ C$ in Aceton durch elektrophile Addition entstehende Salz 6 bildet beim Erwärmen unter Methyliodid-Eliminierung die (mit 5 isomere) Phosphonat-Verbindung 8. Offenbar ist der Bruch einer O–CH₃-Bindung gegenüber dem Bruch der Rh–CH₃-Bindung kinetisch erheblich begünstigt, was zugleich für die Stärke der Metall-Basizität von 5 spricht. Die Umwandlung von 5 in 8 zeigt außerdem, daß sich Trialkylphosphit-Komplexe häufig wie die bei der Michaelis-Arbuzov-Reaktion intermediär entstehenden Spezies $[R'P(OR)_3]^+$ ($R' = Alkyl$) verhalten

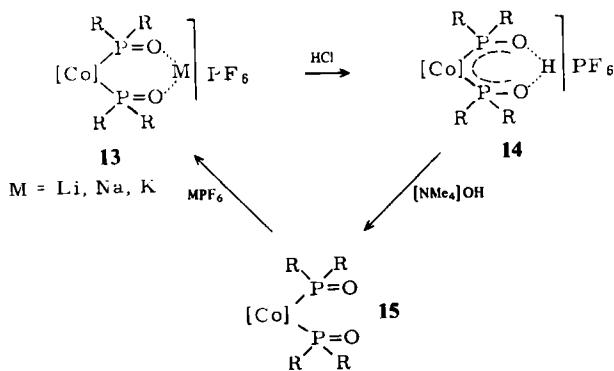


$$n = 2: M' = Co, Zn \\ n = 3: M' = Fe, Al$$

Schema 2. $[Rh] = C_5H_5RhCH_3; R = OMe$.

und damit einen bequemen Zugang zu Metallphosphonat-Verbindungen bieten.

Den Beweis hierfür haben auch die Folgereaktionen einiger Produkte der Metall-Basen $C_5H_5M[P(OMe)_3]_2$ erbracht. So reagiert z. B. **8** mit Alkalimetalliodiden zu den Rhodiumbis(phosphonat)-Komplexen **9**, die sich mit HCl zu **10** umsetzen. **10** enthält vermutlich einen sechsgliedrigen Ring mit einer symmetrischen OHO-Brücke^[56]. Ausgehend von **10** oder **11** können Mehrkernkomplexe **12** hergestellt werden (siehe Schema 2), die den „Supersandwich“-Verbindungen ähneln^[56, 57]. Die ausgeprägte Fähigkeit von Metallbis(phosphonaten), Alkalimetall-Ionen zu komplexieren, dokumentiert sich auch darin, daß die aus $(C_5H_4R)Co(CH_3)_2PR'_3$ (siehe Abschnitt 3.2) erhaltenen Verbindungen **15** gegenüber Li^+ , Na^+ und K^+ als starke Komplexbildner fungieren, die erst bei Zugabe von HCl (nicht jedoch bei Zugabe von Wasser) das Alkalimetall-Ion M^+ aus der Koordinationssphäre freigeben (Schema 3)^[58].

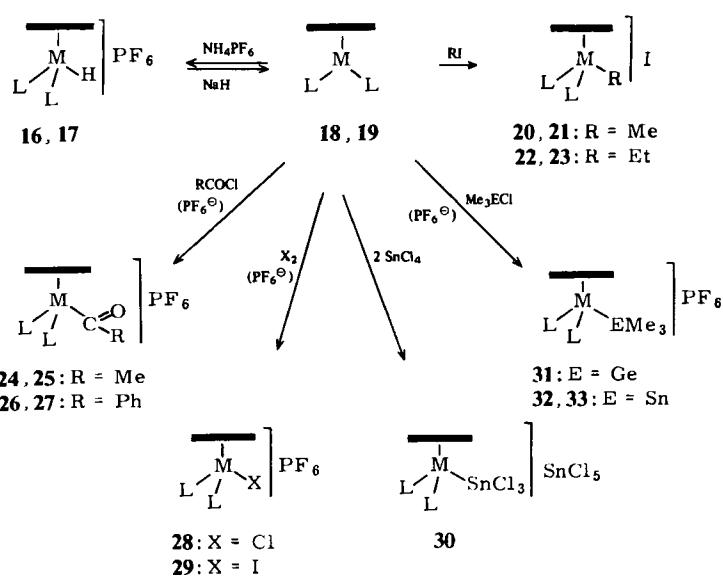


Schema 3. $[Co] = (C_5H_4R')CoPMe_3$; $R' = H, iPr, tBu; R = OMe$.

Die Art der Umhüllung der Kationen M^+ von den Sauerstoffatomen der Phosphonatgruppen ist aus der Röntgen-Strukturanalyse des mit **9** und mit dem Kation von **13** verwandten Komplexes $C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2]_2Na$ zu erkennen, der mit einem Äquivalent NaI kristallisiert^[59]. Im Kristallgitter dieses Salzes existieren intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Natrium-Ionen und einem Paar von Anionen $C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2]^-$, so daß die $O=P-O-P=O$ -Einheit nicht mehr planar und der $O \cdots O$ -Abstand gegenüber demjenigen in $C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2]_2H$ (diese Verbindung ist gut vergleichbar mit **10**) erheblich aufgeweitet ist.

2.2.3. Bis(phosphan)metall-Komplexe

Da Phosphane bessere Donorliganden als Phosphite sind, sollten auch die Komplexe $C_5H_5M(PR_3)_2$ stärkere Metall-Basen als die Phosphit-Analoga $C_5H_5M[P(OR)_3]_2$ sein. Diese Voraussage wurde vor allem mit PM_3 als Phosphanligand bestätigt. Während z. B. die Verbindungen $C_5H_5M[P(OMe)_3]_2$ ($M = Co, Rh$) nur mit stärkeren Säuren wie CF_3CO_2H oder HBF_4 protonierbar sind^[55], gelingt die Umwandlung der Phosphankomplexe **18** und **19** in **16** bzw. **17** schon mit NH_4PF_6 ^[17, 29]. Wie stark basisch **18** tatsächlich ist, sieht man sehr gut daran, daß es bereits mit Methanol langsam zum Hydridometall-Kation $[C_5H_5CoH(PMe_3)_2]^+$ reagiert^[41].

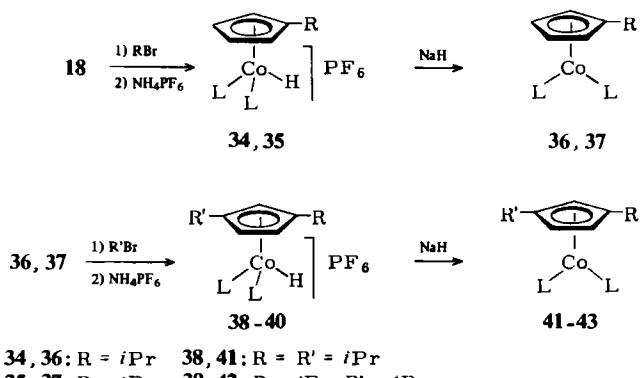


16, 18, 20, 22, 24, 26, 30, 32: $M = Co$
17, 19, 21, 23, 25, 27, 28, 29, 31, 33: $M = Rh$

Schema 4. $L = PMe_3$.

Typische Beispiele für die Reaktivität der Komplexe **18**, **19** gegenüber Elektrophilen sind in Schema 4 zusammengestellt^[17, 29, 60]. Neben den Lewis-Säuren $SnCl_4$, Me_3SnCl und Me_3GeCl wurden auch $ZnCl_2$, $HgCl_2$ und $CuCl$ (als PM_3 -Addukt) mit **18** umgesetzt und Verbindungen mit $Co-Zn$ -, $Co-Hg$ - und $Co-Cu$ -Bindung isoliert^[60]. Addukte von Borhalogeniden BX_3 ($X = F, Cl, Br$) mit **18** sind ebenfalls zugänglich^[61].

Sehr bemerkenswert ist das unterschiedliche Verhalten von Methyl- und Ethyliodid einerseits sowie von Isopropyl- und *tert*-Butylhalogeniden andererseits gegenüber Bis(trimethylphosphan)-Verbindungen wie **18**. Unter den gleichen Bedingungen, unter denen **18** mit MeI und EtI zu **20** bzw. **22** (siehe Schema 4) reagiert, bildet es mit $iPrBr$ und $tBuBr$ die Alkylcyclopentadienyl(hydrido)metall-Komplexe $[(C_5H_4R)CoH(PMe_3)_2]Br$ ^[19, 62]. Die entsprechenden Hexafluorophosphate **34**, **35** (Schema 5) lassen sich mit NaH leicht in die Neutralverbindungen **36**, **37** umwandeln, die bei nochmaliger Umsetzung mit $iPrBr$ oder $tBuBr$ die *zweifach* ringsubstituierten Produkte **38**, **39** oder **40** ergeben. Anschließende Deprotonierung des Kations



34, 36: $R = iPr$ 38, 41: $R = R' = iPr$
35, 37: $R = tBu$ 39, 42: $R = iPr, R' = tBu$
 40, 43: $R = R' = tBu$

Schema 5. $L = PMe_3$.

mit NaH liefert die Komplexe **41–43**. Diese reagieren mit Methyliodid ebenfalls sehr rasch; eine elektrophile Addition unter Knüpfung einer Co–CH₃-Bindung ist demnach auch bei Anwesenheit zweier sperriger Substituenten am Ring möglich. Die Einführung einer dritten Alkylgruppe am Cyclopentadienyliganden gelingt allerdings nicht; **41–43** sind gegenüber *i*PrBr und *t*BuBr inert^[19].

In **40** und **43** mit R=R'=*t*Bu ist überraschenderweise die Rotation um die Metall-Ring-Bindung so stark behindert, daß in Lösung bis zu ca. 100°C starre Konformere vorliegen. Dabei spielt die Größe der Phosphanliganden vermutlich eine wichtige Rolle. Auch für **42** ist unterhalb –10°C eine eingefrorene Konformation nachweisbar. Daß in diesem Fall die Rotationsbarriere niedriger als in **43** und für **41** eine Behinderung der freien Drehbarkeit spektroskopisch überhaupt nicht nachweisbar ist, könnte mit einem „Zahnradmechanismus“ erklärt werden^[19, 62]. Bei einem 1,3-(*t*Bu)₂C₅H₃-Ring ist es offensichtlich nicht möglich, daß die *tert*-Butylgruppen bei der Rotation um die Ring-Metall-Achse am PMe₃-Liganden vorbeikommen (trotz freier Drehbarkeit um die C–*t*Bu-Bindung). Wird jedoch in den *t*Bu-Gruppen ein CH₃-Rest durch ein H-Atom ersetzt (d. h. wird *t*Bu gegen *i*Pr ausgetauscht), so können sich die beiden Ringsubstituenten während der Rotation möglicherweise so anpassen, daß im Moment des Vorbeigleitens an einem Phosphan das H-Atom der Isopropylgruppe gerade nach „innen“ gerichtet ist und wie der Zahn eines Zahnrads zwischen die Methylgruppen am Phosphor paßt (Fig. 1).

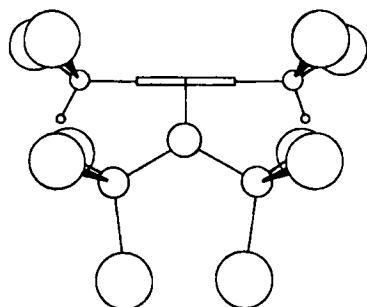


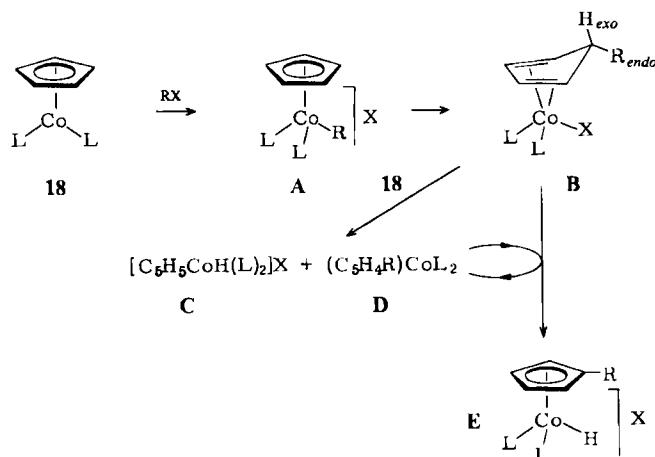
Fig. 1. Modellvorstellung der Raumerfüllung von 1,3-(*i*Pr)₂C₅H₃Co(PMe₃)₂ **41** [62].

Nach MO-Rechnungen^[63] ist in Halbsandwich-Komplexen des Typs C₅H₅ML₂ und C₅H₅ML₃ die Rotationsbarriere für die Drehung um die Ring-Metall-Bindung extrem niedrig, so daß die Bildung bevorzugter Konformere aus elektronischen Gründen wahrscheinlich ausscheidet. Sterische Einflüsse sollten also maßgebend sein. Der Nachweis einer Rotationsbehinderung in der ähnlich gebauten Verbindung [C₆H₄(*t*Bu)₂]Ru(CO)(SiCl₃)₂ ist 1980 auch Pomeroy und Harrison^[64] durch NMR-Messungen gelungen.

Der Vorschlag für den Mechanismus der recht ungewöhnlichen Ringsubstitution von **18** ist in Schema 6 wiedergegeben^[19]. Er lehnt sich an Vorstellungen an, die als Grundlage für das Verständnis des aromatischen Charakters von Cyclopentadienylmetall-Komplexen wie Fe(C₅H₅)₂ oder C₅H₅Mn(CO)₃ dienen^[4]. Wir nehmen an, daß der Primärschritt – analog wie bei den Reaktionen von **18** mit Methyl- und Ethyliodid – eine elektrophile Addi-

tion zum kationischen Komplex **A** ist, der sich intramolekular zur Zwischenstufe **B** umlagert. Durch Umsetzung von **B** mit der Metall-Base **D** (die, wie in Schema 6 angegeben, autokatalytisch wirkt) bildet sich das Produkt **E** (**34, 35** in Schema 5), das nach vollständiger Umsetzung in über 90% Ausbeute (neben geringen Anteilen [C₅H₅CoH(L)₂]X) isoliert werden kann.

Der Beleg dafür, daß das hydridische Wasserstoffatom in **E** aus dem Cyclopentadienylring von **18** (und nicht aus dem Alkylhalogenid) stammt, ist die Reaktion von C₅D₅Co(PMe₃)₂ mit *t*BuBr, die zu [(C₅D₄R)CoD(PMe₃)₂]Br führt^[19]. Für die Bildung der Zwischenstufe **B** sprechen Tieftemperatur-NMR-Daten^[19] sowie kürzlich von uns publizierte Befunde über einen raschen H/D-Austausch der Kationen [C₅Me₅Co(PMe₃)-(CNR)₂]⁺ mit CD₃NO₂ in Gegenwart von Spuren NEt₃, bei dem die intermediäre Bildung eines Cobalt(I)-Komplexes mit einem (η⁴-C₅Me₅-exo-CD₂NO₂)-Liganden anzunehmen ist^[20].



Schema 6. L = PMe₃; R = *i*Pr, *t*Bu.

Die Alternative zu dem in Schema 6 formulierten Vorschlag wäre eine Radikalreaktion. Primär müßte dann ein Einelektronentransfer von **18** zum Elektrophil RX stattfinden und ein „Kontakt-Radikalpaar“ entstehen, wie es ähnlich z. B. als Zwischenstufe bei der Umsetzung der Carbonylmétallat-Ionen [M(CO)₅][–] (M = Mn, Re) mit den Halogenokomplexen MX(CO)₅ postuliert wird^[65]. Im Radikalpaar {C₅H₅CoL₂[±], RX[±]} könnten sich dann die Bindungen zwischen Co und R oder C₅H₅ und R bilden.

Ein Grund, warum wir diese Alternative zwar nicht für wahrscheinlich halten, aber auch nicht ausschließen können, ist das Ergebnis der Reaktion von C₅H₅Rh(PMe₃)₂ **19** mit *i*PrBr oder *t*BuBr, die ein Gemisch von [C₅H₅RhBr(PMe₃)₂]Br, [(C₅H₄R)RhBr(PMe₃)₂]Br und einigen nicht identifizierten Verbindungen liefert^[33]. Wir vermuten, daß die betreffenden Kationen über freie Radikale entstehen, deren intermediäres Auftreten nach CIDNP-Befunden sehr wahrscheinlich ist^[33]. Ein Radikalkation [C₅H₅Rh(PPh₃)₂][±] wird vermutlich auch als Zwischenstufe bei der Herstellung von [(η¹⁰-C₁₀H₈)Rh₂(PPh₃)₄](BF₄)₂ aus C₅H₅Rh(PPh₃)₂ und AgBF₄ gebildet^[66a]; die BF₄-Salze entsprechender Cobaltkomplexe [C₅H₅CoL₂]⁺ (L = PPh₃, PEt₃, PEtPh₂, P(O*i*Pr)₃, P(OPh)₃) konnte McKinney^[66b] sowohl durch Oxidation von C₅H₅CoL₂ als auch durch Um-

setzung von C_5H_5CoXL und $TlBF_4$ in Gegenwart von L synthetisieren. In das Bild denkbarer Radikalreaktionen elektronenreicher Halbsandwich-Verbindungen paßt schließlich auch die Beobachtung, daß $C_5Me_5Co(PMe_3)_2$ mit Methyliodid nicht zu $[C_5Me_5CoCH_3(PMe_3)_2]I$, sondern zu $[C_5Me_5CoI(PMe_3)_2]I$ reagiert^[20].

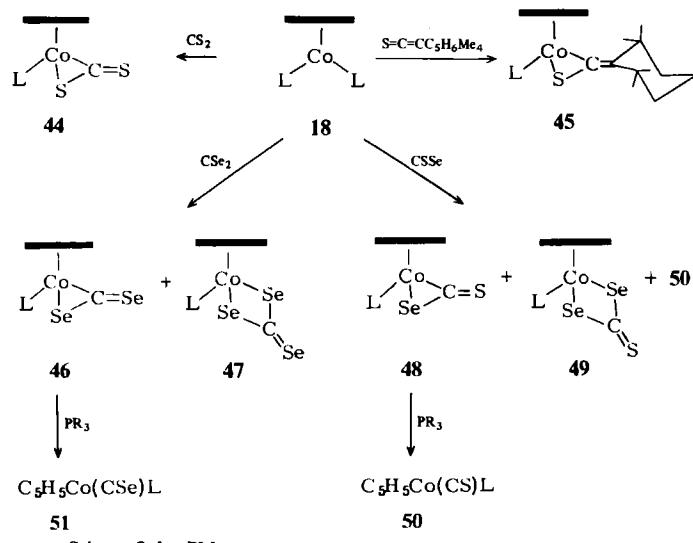
2.2.4. CO_2 -Homologe als Elektrophile

Kohlendioxid ist ein bekanntes Elektrophil und in jüngerster Zeit vor allem im Zusammenhang mit Versuchen, es durch Übergangsmetalle zu „aktivieren“, mit elektronenreichen Metallverbindungen umgesetzt worden. Erfolge waren dabei jedoch dünn gesät^[67]; CO_2 ist gegenüber „weichen“ Basen (und dazu zählen auch die Halbsandwich-Komplexe $C_5R_5ML_2$) offenbar zu resistent.

Reaktiver als CO_2 sind jedoch seine Homologen (oft auch als Heteroallene bezeichnet), die sich mit Metall-Basen zum Teil leicht umsetzen. Die Pionierarbeiten auf diesem Gebiet stammen von *Baird* und *Wilkinson*^[68], die bereits 1966 die Reaktivität von $RhCl(PPh_3)_3$, $Pd(PPh_3)_4$ und $Pt(PPh_3)_3$ gegenüber CS_2 studierten und dabei unter anderem den ersten Thiocarbonylmethall-Komplex, *trans*- $[RhCl(CS)(PPh_3)_2]$, isolierten^[69].

Auf ein ähnliches Verhalten von Halbsandwich-Verbindungen haben erstmals *Yamazaki* et al. hingewiesen^[15, 22]. Sie erhielten (allerdings in nur mäßigen Ausbeuten) bei den Reaktionen von $C_5H_5M(PPh_3)_2$ ($M = Co, Rh$) mit CS_2 die Komplexe $C_5H_5M(\eta^2-CS_2)PPh_3$, in denen Kohlenstoffdisulfid vermutlich wie in 44 über C und S an das Metall gebunden ist^[70].

Da $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ 18 und $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ 19 stärkere Metall-Basen als die analogen Triphenylphosphphanderivate sind, reagieren 18 und 19 auch entsprechend rascher mit CS_2 und anderen CO_2 -Homologen und ergeben – wie in Schema 7 am Beispiel von 18 gezeigt^[71–73] – neuartige Metall(I)- und Metall(III)-Komplexe. Der initiiierende Schritt ist der Angriff des nucleophilen Metallzentrums am elektrophilen C-Atom des Heteroallens. Die nachfolgende Eliminierung eines Phosphanliganden wird möglicherweise dadurch begünstigt, daß PMe_3 zumindest mit CS_2 und CSe_2 zwitterionische 1:1-Addukte bildet, die in organischen Solventien schlecht löslich sind und ausfallen. Mit

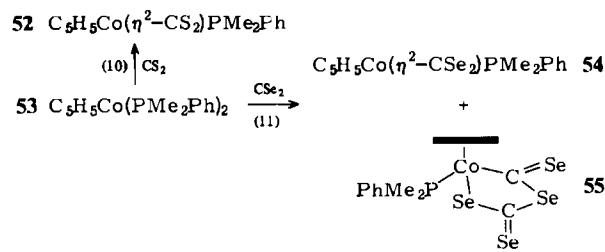


Schema 7. $L = PMe_3$.

freiem Trimethyl- oder Triphenylphosphan reagieren die Heteroallen-Komplexe 48 und 46 zu Thiocarbonyl- 50 bzw. Selenocarbonylcobalt-Verbindungen 51^[71, 73]. Auf die Reaktivität von 50 und 51 gegenüber elektrophilen Substraten wird in Abschnitt 2.3.1 noch kurz hingewiesen.

Von 44 und 45 liegen Kristallstrukturanalysen vor^[70, 72]. Sie zeigen sehr ähnliche Abstände im CoCS-Dreiring und auch fast gleiche SCX-Winkel ($X = S$ oder C) für das im Komplex nicht mehr lineare CS_2 bzw. Thioketen. Beide Moleküle scheinen also ähnliche Ligandeneigenschaften zu haben. Von 48 ist eine Strukturanalyse im Gang. Wir sind sehr zuversichtlich, daß das Resultat den Strukturvorschlag in Schema 7 bestätigt, zumal wir in jüngster Zeit am Beispiel der Palladiumverbindung $[1,2-C_6H_4(CH_2PPh_2)_2]Pd(\eta^2-CSSe)$ zeigen konnten, daß Thiocarbonylselein über C und Se und nicht über C und S an das Metall koordiniert ist^[74].

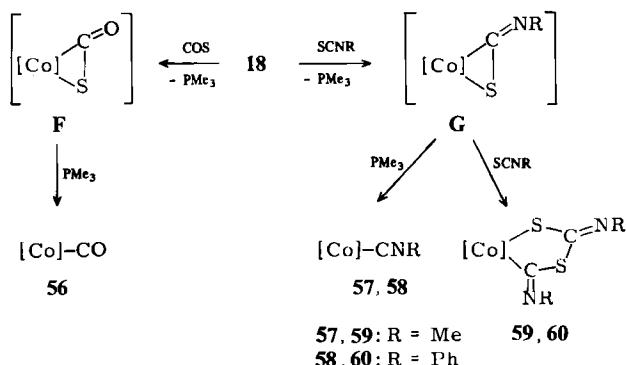
Der Dimethyl(phenyl)phosphan-Komplex 53 verhält sich gegenüber den CO_2 -Homologen ähnlich wie 18^[73]. Mit CS_2 entsteht praktisch quantitativ 52 (das Analogon von 44), während mit CSe_2 neben 54 (und sehr geringen Anteilen $C_5H_5Co(PMe_2Ph)CSe_2$) der Metalla-Fünfringkomplex 55 erhalten wird. Seine Bildung kann man im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition von 54 mit einem zweiten Molekül CSe_2 interpretieren. Eine mit 55 sehr eng verwandte Verbindung der Zusammensetzung $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2S_4$ entsteht bei der Reaktion von $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2H_4$ mit CS_2 ^[75]. Wie die Röntgen-Strukturanalyse bestätigt, ist der Metallaheterocyclus hier annähernd planar; die C–S-Abstände im Ring und zu den exocyclischen Schwefelatomen sind fast gleich, was für ein sehr stark delokalisiertes π -Elektronensystem spricht^[75]. Die Umsetzung von 53 mit $CSSe$ ergibt die zu 49 und zu 50 analogen Verbindungen^[73]. Vermutlich wird auch hier zunächst ein η^2 - $CSSe$ -Komplex gebildet, der sofort mit $CSSe$ bzw. PMe_2Ph reagiert.



Insgesamt belegen Schema 7 sowie die Reaktionen (10) und (11), daß – im Gegensatz zu den Umsetzungen der Halbsandwich-Komplexe 18 und 53 mit CS_2 – bei Verwendung der reaktiveren Heteroallene $CSSe$ und CSe_2 aus den primär gebildeten Verbindungen $C_5H_5Co(\eta^2-CSSe)PR_3$ bzw. $C_5H_5Co(\eta^2-CSe_2)PR_3$ noch weitere, strukturell zum Teil neuartige Folgeprodukte entstehen. Es ist anzunehmen, daß für ihre Bildung sowohl die geringere Bindungsenergie der C–Se-Bindung (im Vergleich zur C–S-Bindung) als auch die größere Reaktivität des $CoCSe$ -Dreirings in den *dihapto*-gebundenen $CSSe$ - bzw. CSe_2 -Komplexen maßgebend ist.

Noch labiler dürfte der $CoCS$ -Dreiring in den als Primärstufe der Umsetzung von 18 mit COS bzw. $SCNR$ postulierten Verbindungen F und G sein. Sie reagieren mit dem freigesetzten PMe_3 extrem rasch unter $SPMe_3$ -Eliminierung zu den Carbonyl- bzw. Isocyanid-Komplexen 56

bzw. **57**, **58**, die selbst Metall-Basen sind (siehe Abschnitt 2.3.2). Für den in Schema 8 skizzierten Verlauf der Reaktion von **18** mit SCNR spricht, daß unter bestimmten Bedingungen (vor allem bei Überschuß an Isothiocyanat) neben **57**, **58** auch Metallahterocyclen **59**, **60** isoliert werden, die strukturell den Verbindungen **55** und $C_5H_5Rh(PMe_3)C_2S_4$ ähneln^[42].



Schema 8. $[Co] = C_5H_5CoPMe_3$.

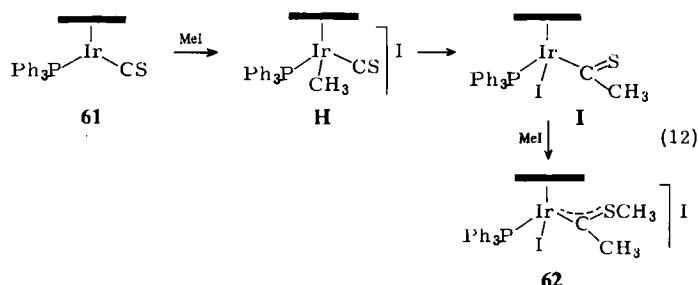
2.3. Komplexe des Typs C_5R_5MLL'

2.3.1. Carbonyl(phosphan)- und Thiocarbonyl(phosphan)metall-Komplexe

Die Halbsandwich-Komplexe $C_5R_5M(CO)PR_3$ ($R = H, Me; M = Co, Rh, Ir; R' = Alkyl, Aryl$), von denen zahlreiche Beispiele bekannt sind, nehmen bezüglich ihrer Nucleophilie eine Zwischenstellung zwischen den Bis(phosphan)- und den Dicarbonylmangan-Komplexen ein. Sie reagieren, wie schon Graham et al. bei $C_5H_5Co(CO)PR_3$ ($PR_3 = PPh_3, PMePh_2, PMe_2Ph$), $C_5H_5Rh(CO)PPh_3$, $C_5H_5Ir(CO)PPh_3$ etc. gezeigt haben^[11], mit Alkyhalogeniden (vor allem Methyliodid) unter Bildung der Acyl-Komplexe.

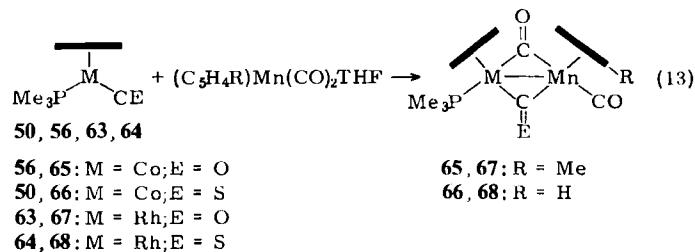
Eine Protonierung zu Hydridometall-Kationen $[C_5R_5MH(CO)PR_3]^+$ ist bisher nur in wenigen Fällen gelungen. Von den Carbonyl(*triphenylphosphan*)-Verbindungen $C_5H_5M(CO)PPh_3$ bildet nur der Iridiumkomplex ein stabiles Kation dieses Typs^[11b], was den schon von Shriver^[51] herausgestellten Trend der Basizitätszunahme gemäß $3d < 4d < 5d$ -Element (in einer Triade) bestätigt. Geht man zu den Carbonyl(*trimethylphosphan*)-Komplexen $C_5H_5M(CO)PMe_3$ über, so läßt sich schon bei $M = Rh$ ein stabiles Salz $[C_5H_5RhH(CO)PMe_3]X$ ($X = BF_4^-, CF_3SO_3^-$) isolieren^[37]. Die entsprechende C_5Me_5Rh -Verbindung ist ebenfalls zugänglich^[38].

Über die Reaktivität der Phosphan(thiocarbonyl)-Komplexe $C_5H_5M(CS)PR_3$ gegenüber Elektrophilen ist nur wenig bekannt. Faraone et al.^[23] setzten **61** mit Methyliodid im Überschuß um und isolierten die Thiocarben-Verbindung **62**. Die vorgeschlagene Reaktionsfolge (12) basiert auf der plausiblen Annahme, daß sich **61** ähnlich wie $C_5H_5Ir(CO)PPh_3$ ^[11b] verhält und primär unter oxidativer Addition eines Methylcarbenium-Ions an das Metall die Zwischenstufe **H** entsteht. Möglicherweise ist zwischen **H** und **I** noch ein Intermediat mit einer *dihapto*-gebundenen Thioacyl-Gruppe beteiligt, wie es Befunde von Roper et al. an Osmium-Komplexen nahelegen^[76].



Anders als **61** ergeben die Trimethylphosphan-Verbindungen **50** und **64** mit Methyliodid keine zu **H**, **I** oder **62** analogen Produkte. Auch eine elektrophile Addition am Schwefelatom unter Bildung eines Methylthiocarbin-Komplexes (wie bei der Umsetzung von $[W(CS)(CO)(diphos)_2]$ mit CF_3SO_3Me ^[77]) läßt sich nicht nachweisen^[73]. Mit CH_2I_2 reagiert **50** zu einem Produktgemisch, das neben $[C_5H_5CoI(PMe_3)_2]I$ überraschenderweise die Zweikernverbindung $C_5H_5Co(\mu-CS)_2Co(PMe_3)C_5H_5$ enthält. Die Struktur mit unsymmetrischen CS-Brücken als charakteristischem Strukturelement ist röntgenographisch gesichert^[78].

Sehr ähnlich verhalten sich die Carbonyl- und Thiocarbonyl(*trimethylphosphan*)-Komplexe **56**, **63** bzw. **50**, **64** gegenüber der 16-Elektronen-Spezies $[(C_5H_4R)Mn(CO)_2]$ ($R = H, Me$). Diese ist ein typisches Elektrophil^[79] und reagiert daher auch mit den angegebenen Metall-Basen in hoher Ausbeute zu den Zweikernverbindungen **65**–**68** [Reaktion (13)]^[14, 73, 80, 81]. Wir nehmen an, daß primär eine Wechselwirkung zwischen dem nucleophilen Metallzentrum in **50**, **56**, **63**, **64** und dem elektronisch und koordinativ ungesättigten Manganatom stattfindet und eine nachfolgende Stabilisierung durch Bildung der CO- bzw. CS-Brücken erfolgt. Die Kristallstrukturanalysen von **65**^[82] und **66**^[83] zeigen die *cis*-Anordnung der Cyclopentadienylliganden. Die CS-Gruppe in **66** und **68** ist ausschließlich verbrückend (und nicht endständig) gebunden, was vor allem aus den IR-Daten hervorgeht^[73]. Bei der Synthese von **66** und **68** entsteht in wechselnden Ausbeuten (abhängig vom Molverhältnis der Edukte) noch ein zweites Produkt, das am Schwefelatom einen $C_5H_5Mn(CO)_2$ -Liganden enthält^[81].

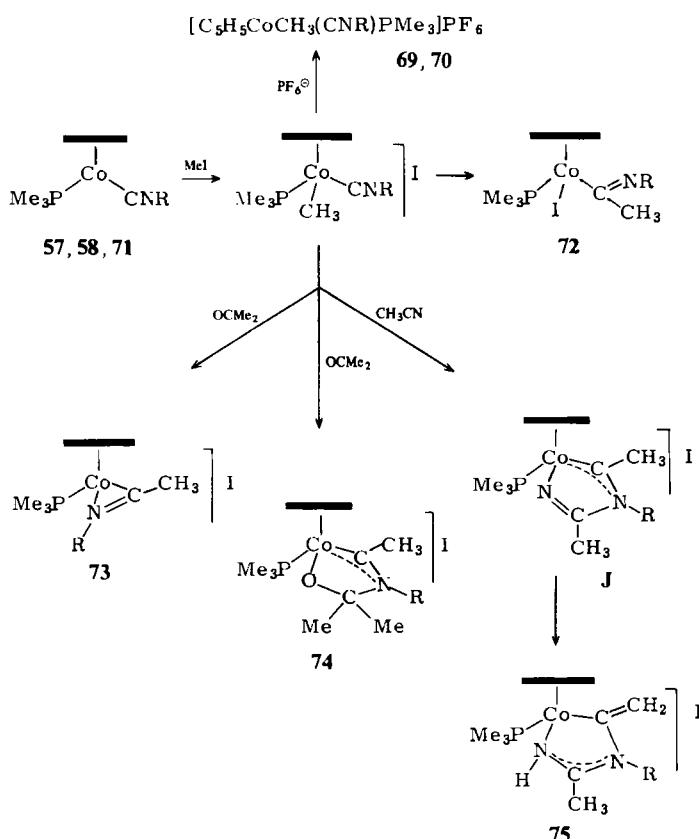


2.3.2. Isocyanid(phosphan)metall-Komplexe

Die Isocyanid-Komplexe $C_5H_5M(CNR)PMe_3$ ($M = Co, Rh$) zeigen nucleophiles Verhalten gegenüber Methyliodid und Heteroallen. Interessanterweise hängt die Reaktion der Cobaltverbindungen **57**, **58** und **71** (Schema 9) mit MeI entscheidend von der Gruppe R des Isocyanids ab. In Pentan werden mit $R = Me$ und tBu die Kationen $[C_5H_5CoCH_3(CNR)PMe_3]^+$ erhalten, die als PF_6^- -Salze **69** bzw. **70** gut charakterisierbar sind. Der entsprechende kationische Komplex mit $R = Ph$ ist wenig stabil und lagert

sich beim Versuch der Umkristallisation aus Aceton/Ether sofort in die neutrale Imidoylcobalt(III)-Verbindung **72** um^[42]. Diese Folgereaktion entspricht aufgrund der ähnlichen Ligandeneigenschaften von CO und CNR und der ähnlichen Metall-Basizität von C₅H₅Co(CO)PMe₃, **56** und **57**, **58**, **71** der Erwartung.

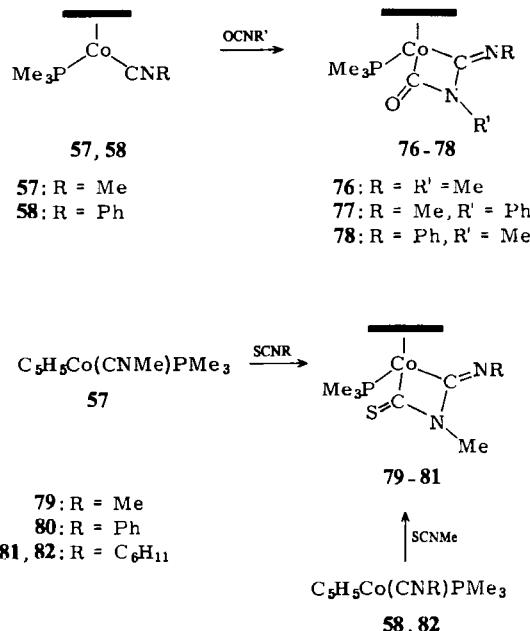
Löst man jedoch die Methylisocyanid- und *tert*-Butylisocyanid-Komplexe [C₅H₅CoCH₃(CNR)PMe₃]I in Aceton, so bildet sich kein zu **72** analoges Produkt. Im Fall R = *t*Bu erhält man nach Wanderung der CH₃-Gruppe vom Metall zum Isocyanid-Kohlenstoff wiederum ein Kation (**73** mit Iodid als Anion), in dem eine *dihapto*-gebundene Imidoyl-Gruppe vorliegt^[42]. Möglicherweise entsteht eine zu **72** oder **73** analoge Zwischenverbindung auch beim Lösen von [C₅H₅CoCH₃(CNMe)PMe₃]I in Aceton, doch ist diese offensichtlich so reaktiv, daß sie mit dem Solvens unter [3 + 2]-Cycloaddition zum Metallahterocyclus **74** reagiert (Schema 9)^[84]. Für **74** liegt eine Kristallstrukturanalyse vor^[85]. Die Reaktion von [C₅H₅CoCH₃(CNMe)PMe₃]I mit Acetonitril ergibt ebenfalls einen Fünfring mit Co als Ringglied **75**, der vermutlich über die Zwischenstufe **J** gebildet wird. Auch die Struktur von **75** ist röntgenographisch gesichert^[84].



Schema 9. **57**, **69**, **74**, **75**: R = Me; **70**, **71**, **73**: R = *t*Bu; **58**, **72**: R = Ph.

Die Umsetzung von **57** mit Methyl- und Phenylisocyanat und von **58** mit Methylisocyanat führt über einen Angriff des nucleophilen Cobaltatoms am elektrophilen Zentrum des Heteroallens zu den Vierringverbindungen **76**–**78** (Schema 10)^[86]. Methylisothiocyanat reagiert mit **57**, **58** sowie **82** analog. Überraschenderweise erhält man die Metallahterocyclusen **79**–**81** auch aus **57** und SCNMe, was auf die intermediäre Bildung eines Vierrings mit Schwefel als

Ringatom hinweist. Aus dem Vierring entsteht durch Spaltung einer C–S-Bindung und erneuten Ringschluß das thermodynamisch stabile Produkt, das am Ring-Stickstoffatom die Methylgruppe enthält. Wie die Kristallstrukturanalysen von **79** und **80** zeigen, liegen planare CoCNC-Vierringe vor, deren C- und N-Atome erwartungsgemäß streng trigonal-planar koordiniert sind^[86]. Durch Protonierung und Methylierung der Heterocyclen **76**–**81** sind cyclische Aminocarben-Verbindungen erhältlich, die auch einen Weg zu Metallaindol-Derivaten eröffnen^[87].



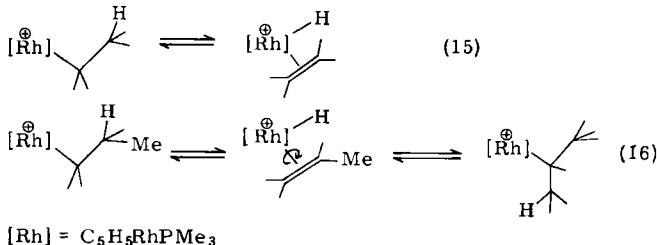
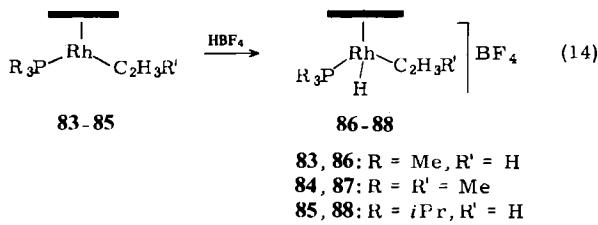
Schema 10.

Im Zusammenhang mit der Synthese von **80** aus **57** und Phenylisothiocyanat ist noch zu erwähnen, daß bei der Reaktion des mit **57** vergleichbaren Komplexes C₅H₅Co(CO)PMe₃, **56** mit SCNPh die Isocyanidverbindung C₅H₅Co(CO)CNMe entsteht^[80]. Im Gegensatz dazu führt die Umsetzung von C₅H₅Co(CO)PPh₃ mit SCNPh unter anderem zu C₅H₅Co(η^2 -SCNPh)PPh₃, nicht jedoch zu einem mit **80** verwandten Vierring^[88].

2.3.3. Olefin(phosphoran)metall-Komplexe

Der bei der Reaktion der Bis(olefin)rhodium-Komplexe mit HCl nicht gelungene Nachweis, daß das Proton am Metall angreift, läßt sich für die gemischten Olefin(phosphoran)-Verbindungen **83**–**85** eindeutig erbringen. Mit HBF₄ in Ether erhält man die BF₄-Salze **86**–**88**, die auch in Lösung (z. B. CH₃NO₂) recht stabil sind^[28]. Aus der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren und aus Deuterierungsexperimenten folgt, daß in Lösung ein rascher Protoneaustausch stattfindet, an dem die olefinischen Protonen und das hydridische Proton beteiligt sind. Die Gleichgewichte (15) und (16) liegen wahrscheinlich sehr stark auf der Seite der Hydrido(olefin)-Komplexe, da weder ¹H- noch ¹³C-NMR-spektroskopisch ein Alkylrhodium-Kation nachgewiesen werden kann^[28].

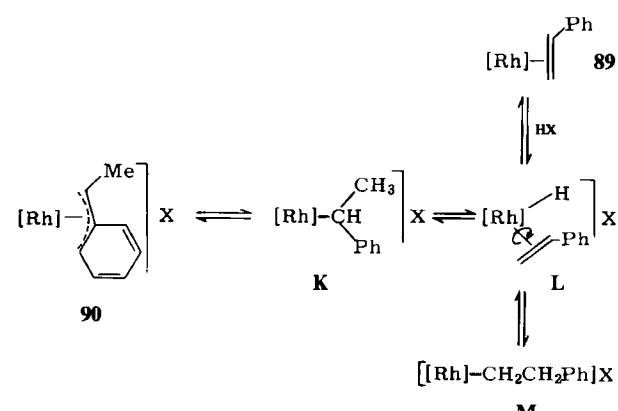
Interessanterweise entstehen bei der Protonierung der Propenrhodium-Verbindung **84** die beiden Diastereome-



renpaare 87 nicht zu gleichen Teilen, sondern ungefähr im Verhältnis 70:30, d. h. es tritt *asymmetrische Induktion*^[89] ein. Da wegen des Gleichgewichts (16) sich die Konfiguration an den beiden Chiralitätszentren (dem Metall- und dem methylsubstituierten Kohlenstoffatom des Propens) ständig ändert, wird ein Diastereomer rasch in ein anderes umgewandelt, was sich in einer Linienvverbreiterung der jeweils zweifach vorhandenen NMR-Signale der Ring- und Phosphan-Protonen und -Kohlenstoffatome ausdrückt^[28].

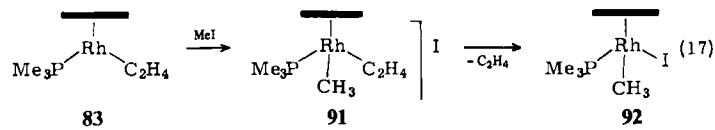
Die Reaktion des Styrolkomplexes **89** mit HBF_4 oder $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{NH}_4\text{PF}_6$ führt zu einem Produkt, das analytisch einer **86-88** analogen Hydrido(olefin)-Verbindung entspricht, dessen IR- und NMR-Spektren jedoch keinen Hinweis auf eine Rh-H-Bindung geben. Wie die Röntgenstrukturanalyse ($\text{X} = \text{PF}_6$) zeigt, liegt im Kristall ausschließlich **90** vor, d. h. die aus dem Proton und dem Styrol gebildete Methylbenzyl-Gruppe ist allylartig an das Metall gebunden^[28]. **90** bildet sich vermutlich über die Zwischenstufen **L** und **K**, die – wie Markierungsexperimente belegen – mit **M** und **90** im Gleichgewicht stehen (Schema 11). Daß der Komplex **90** im Unterschied zu anderen η^3 -Methylbenzyl-Metallverbindungen in Lösung keine fluktuierende, sondern eine starre Struktur hat, könnte darauf zurückzuführen sein, daß das Rhodium hier die für die Oxidationsstufe III bevorzugte oktaedrische Koordination aufweist^[28].

Die Methylierung des Rhodiums in 83 ist ebenfalls möglich [Reaktion (17)]. Der entstehende Ethylen(methyl)-Komplex 91 ist bei Raumtemperatur stabil und reagiert in

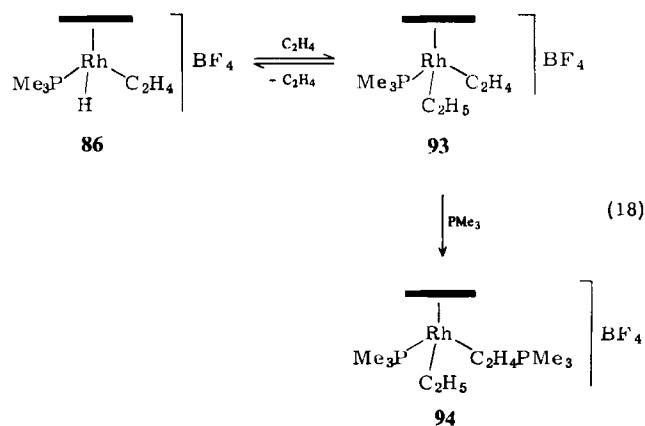


Schema 11. $[\text{Rh}] = \text{C}_5\text{H}_5\text{RhPMe}_3$; X = BF_4^- , PF_6^-

Tetrahydrofuran (THF) erst beim Erwärmen unter C_2H_4 -Abspaltung zu **92**. Wesentlich labiler als **91** ist die analoge, durch Umsetzung von **89** mit MeI erhaltene Verbindung (PhCHCH_2 statt C_2H_4), die sich bereits beim Lösen in CH_3NO_2 in **92** umwandelt^[28]. Es hat den Anschein, daß in Kationen $[\text{C}_5\text{R}_5\text{RhCH}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{R}')\text{PR}_3]^+$ die positive Ladung mit zunehmendem Donorcharakter der Liganden stabilisiert wird. So könnte man verstehen, warum das bereits von Graham et al.^[11d] beschriebene Analogon von **91** (PPh_3 statt PMe_3) im Gegensatz zu **91** bereits bei Raumtemperatur rasch Ethylen eliminiert. Zu dieser Vorstellung paßt allerdings nicht, daß die bei der Methylierung von $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{P}_2\text{Me}_4$) entstehenden Kationen $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}]^+$ labil sind und in Gegenwart von Iodid beim Lösen spontan die Neutralkomplexe $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCH}_3(\text{L})\text{I}$ bilden^[16].



Einige Folgereaktionen des Ethylen(hydrido)-Kations in **86** verdienen noch Erwähnung. Fungieren Cl^- , Br^- und I^- als Anionen, wird das Olefin bereits bei Raumtemperatur in die Rh–H-Bindung eingeschoben, und es entstehen die Ethyl(halogeno)-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_2\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[37]. Eine Insertion findet ebenfalls bei der Reaktion von **86** mit Ethylen statt, doch ist das Produkt **93** nur unter C_2H_4 stabil und geht beim Versuch der Isolierung wieder in **86** über. **93** bildet jedoch mit PMe_3 unter nucleophiler Addition des Phosphans am Ethylen die β -Phosphonioethyl-Verbindung **94**^[37]. Eine C_2H_4 -Insertion in die Rh– C_2H_5 -Bindung von **93** ist auch unter Ethylen-Druck nicht nachweisbar.



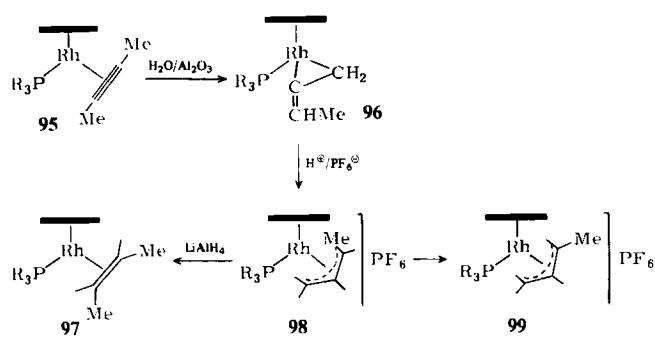
Bei der Umsetzung von **86** mit $P(iPr)_3$ wird das Olefin verdrängt. Man erhält zunächst $[C_5H_5RhH(PMe_3)P(iPr)_3]BF_4$, das sehr leicht deprotoniert werden kann und so einen Zugang zum gemischten Bis(phosphan)-Komplex $C_5H_5Rh(PMe_3)P(iPr)_3$ bietet^[37].

2.3.4. Alkin(phosphan)- und Vinyliden(phosphan)metall-Komplexe

Für Hydrido(olefin)metall-Komplexe ist die z. B. in (15) und (16) sowie Schema 11 skizzierte Reversibilität der Ole-

fininsertion in die Metall-Hydrid-Bindung gut dokumentiert^[90]. Beweise für ein entsprechendes Gleichgewicht zwischen einer Alkin(hydrido)- und einer Vinylmetall-Verbindung liegen dagegen nicht vor. Bei Synthesen von Vinylkomplexen aus Alkinen wurde bisher stets ein Metallhydrid mit C_2R_2 oder RC_2H umgesetzt, nicht jedoch die $M-CR=CHR-$ (bzw. $M-CH=CHR-$ oder $M-CR=CH_2-$)-Gruppe durch Reaktion einer Alkinmetall-Verbindung mit einer Säure HX erzeugt^[91].

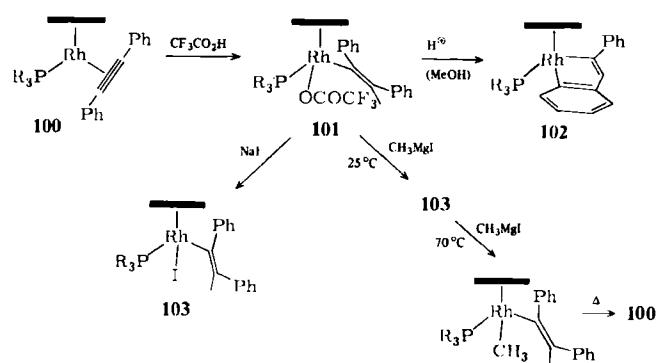
Die von uns kürzlich hergestellten, den Olefinkomplexen **83–85** analogen Verbindungen **95** und **100** reagieren mit CF_3CO_2H oder HBF_4 bereits bei Raumtemperatur (Schema 12 bzw. 13)^[24]. Dabei entsteht aus **95** (nach Zugabe von PF_6^-) der *syn*-1-Methylallyl-Komplex **98**, der sich bei Raumtemperatur langsam in das thermodynamisch stabilere *anti*-Isomer **99** umwandelt^[91]. Die Untersuchung des Reaktionsverlaufs zeigt, daß sich **95** in Gegenwart einer schwachen Säure wie H_2O (auf Al_2O_3) primär in die isomere Methylallen-Verbindung **96** umlagert, die dann zum Allylkomplex **98** protoniert wird. Die *syn*-Konfiguration der $1-MeC_3H_4$ -Gruppe in **98** ist durch die NMR-Spektren sowie durch die Bildung der *cis*-2-Buten-Verbindung **97** bei Addition eines Hydrid-Ions gesichert.



Schema 12. $R=iPr$.

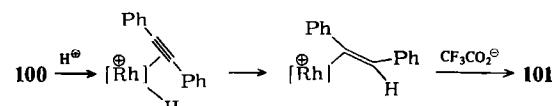
Die Umsetzung von **100** mit CF_3CO_2H führt zum Komplex **101**, der nach der Röntgen-Strukturanalyse^[92] einen Vinylliganden mit *cis*-ständigen Phenylsubstituenten enthält. Von den Folgereaktionen dieser Verbindung ist vor allem die Umwandlung in den mit **100** isomeren Metallaheterocyclus **102** hervorzuheben, die in Methanol bei Zugabe von NH_4PF_6 oder Spuren CF_3CO_2H stattfindet. Wir nehmen an, daß dabei zunächst die Trifluoracetatgruppe durch das Solvens verdrängt wird und die entstehende kationische Zwischenstufe unter *ortho*-Metallierung reagiert. Die Labilität der $Rh-OCOCF_3$ -Bindung wird durch die sehr rasche Umsetzung mit NaI oder CH_3MgI zu **103** belegt^[24]. Der Metallafünfring in **102** hat schwach ausgeprägte Sesselkonformation, was zusammen mit den unterschiedlichen CC-Bindungslängen darauf hinweist, daß kein delokalisiertes π -Elektronensystem vorliegt^[24].

Untersuchungen über die Protonierung der Cobaltverbindung $C_5H_5Co(C_2Ph_2)PMMe_3$ ^[93] sind im Gange. Die Befunde bei den Rhodium-Spezies (Schema 12 und 13) lassen keine verbindliche Aussage darüber zu, ob die Säure am Metall oder an der $C\equiv C$ -Dreifachbindung angreift. Die ausschließliche Bildung von **101** aus **100**, erklärbar durch *cis*-Addition, scheint für eine primäre Wechselwirkung

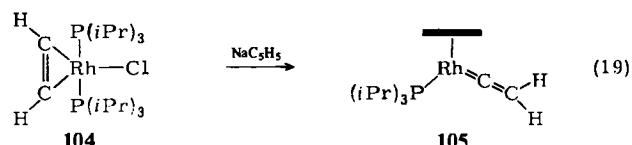


Schema 13. $R=iPr$.

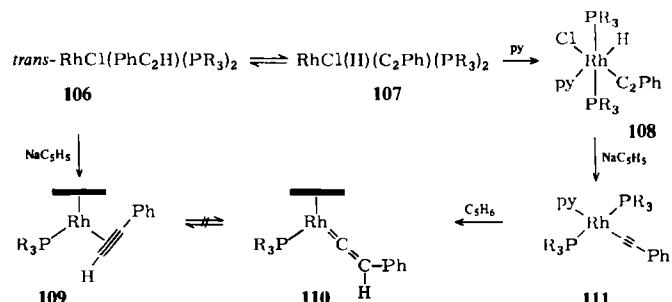
zwischen dem Metall und HX zu sprechen. In Anbetracht der Ergebnisse über den stereochemischen Verlauf der Reaktionen von Metallhydrid-Komplexen mit Alkinen^[91] ist diesbezüglich jedoch Zurückhaltung geboten.



Der Versuch, durch Umsetzung von **104** mit NaC_5H_5 die zu **95** oder **100** analoge Acetylenrhodium-Verbindung $C_5H_5Rh(C_2H_2)P(iPr)_3$ zu erhalten, führte überraschenderweise nahezu quantitativ zum Vinylidenkomplex **105**^[94].



Die Phenylacetylen-Verbindung **106** reagiert mit NaC_5H_5 in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen entweder zum Alkinkomplex **109** oder zum Vinylidenkomplex **110**^[95]. Eine derartige Umwandlung eines 1-Alkins in einen Vinylidenliganden in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls ist schon bei ähnlichen Cyclopentadienylmangan-, -eisen- und -ruthenium-Verbindungen beobachtet und mit der Bildung einer Alkinyl(hydrido)-Zwischenstufe erklärt worden^[96]. Eine solche Zwischenstufe ließ sich nun erstmals bei der Umsetzung von **106** zu **110** isolieren^[95]. Das sich z. B. in Ether oder Toluol einstellende Gleichgewicht zwischen **106** und **107** wird bei Zu-



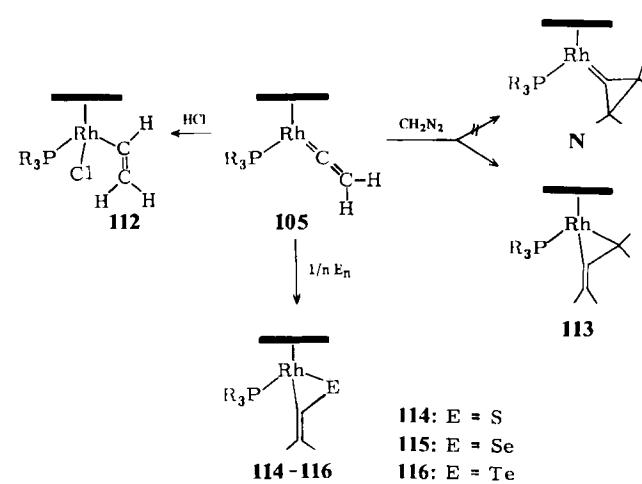
Schema 14. $R=iPr$.

gabe von Pyridin vollständig nach rechts verschoben, und man erhält den chiralen oktaedrischen Komplex **108**. Des- sen Reaktion mit NaC_5H_5 in THF bei Raumtemperatur er- gibt die Phenylvinyliden-Verbindung **110**. Setzt man **108** jedoch bei 0°C sehr rasch mit einer äquimolaren Menge NaC_5H_5 um und arbeitet in der Kälte auf, so isoliert man den quadratisch-planaren Komplex **111**^[95]. Dieser reagiert mit Cyclopentadien praktisch quantitativ zu **110**; mit C_5D_6 entsteht $\text{C}_5\text{D}_5\text{Rh}(\text{=C=CDPh})(\text{iPr})_3$ ^[97].

Die Reaktionsfolge in Schema 14 zeigt somit, daß zwar die Umwandlung eines 1-Alkins in einen Vinylidenligan- den tatsächlich über eine Alkynyl(hydrido)-Zwischenstufe verläuft, dabei jedoch nicht – wie ursprünglich vermutet^[96] – eine intramolekulare H-Verschiebung vom Metall zum Kohlenstoff eintritt, sondern eine zweistufige Eliminie- rung/Addition die Isomerisierung bewirkt. Eine Umlage- rung von **109** in **110** (oder vice versa) ist weder nach län- gerer Zeit bei Raumtemperatur noch bei Bestrahlung nach- weisbar^[95].

Im Komplex **110** liegt, wie die Röntgen-Strukturanalyse beweist, eine recht kurze Bindung zwischen dem Metall- atom und dem α -C-Atom des Phenylvinylidens vor, die noch um ca. 15–20 pm kürzer als in Carbenrhodium-Ver- bindungen ist^[95]. Der kurze Abstand deutet auf eine starke Überlappung der an der Rh–C- π -Bindung beteiligten Or- bitale und damit auf eine hohe Elektronendichte am Zen- tralatom hin. Die Vinylidenrhodium-Komplexe sollten sich also auch wie Metall-Basen verhalten.

Erste Befunde scheinen dieser Erwartung zu entspre- chen. So reagiert z.B. **105** mit HCl (1:1) in Benzol zur Chlоро(vinyl)rhodium-Verbindung **112**, die sich über ein Hydrido(vinyliden)rhodium-Kation bilden könnte^[97]. Mit CH_2N_2 in Gegenwart von Cu^{2+} erhält man den Allenkom- plex **113**, nicht jedoch die isomere Carbenverbindung **N**, die bei Addition von CH_2 an die Vinyliden-CC-Doppel- bindung resultieren sollte. Das Elektrophil CH_2 bevorzugt also offenbar bei der Addition an das „Metalla-Allen“ **105** die elektronenreichere Rh=C-Bindung und bietet so einen neuen Syntheseweg für Allenmetall-Komplexe^[97].



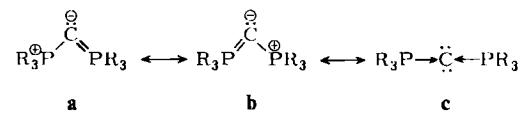
Schema 15. $\text{R} = \text{iPr}$.

Durch die elektrophile Addition eines Schwefel-, Selen- sowie Telluratoms an die Rh=C-Bindung in **105** sind in jüngster Zeit erstmals auch Übergangsmetallverbindungen mit den in freier Form nicht stabilen Thio-, Seleno- und Telluroketenen $\text{CH}_2=\text{C=E}$ zugänglich geworden (Schema

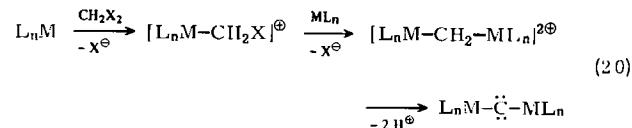
15)^[94]. Die Komplexe **114** und **115** sind sowohl in fester Form als auch in Lösung bemerkenswert stabil, während die Telluroketen-Verbindung **116** in Lösung langsam in Tellur und **105** zerfällt. Die Röntgen-Strukturanalyse von **114** beweist, daß im Kristall *beide* Enantiomere vorliegen^[94]. Es besteht insgesamt eine enge Analogie zwischen den Strukturdaten von **114** und denen des aus **18** erhaltenen Komplexes **45** (siehe Schema 7), der das im Gegensatz zu $\text{CH}_2=\text{C=S}$ stabile Thioketen 1,1,3,3-Tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan als Liganden enthält. Behrens et al.^[98] haben daraus (in jüngster Zeit ebenfalls aus Di-*tert*-butylthioketen) durch Umsetzung mit Carbonylmetall-Verbindungen sowohl ein- als auch zweikernige Thioketen-Komplexe hergestellt und isoliert, in denen das entspre- chende Thioketen entweder über den Schwefel (d. h. *mono-hapto*-) oder als Brücke zwischen zwei Metallatomen koordi- niert ist. Strukturell verwandt mit **114** (und **45**) sind ei- nige von Stone et al.^[99] bereits 1970 beschriebene Iridium(1)- und Platin(0)-Komplexe mit η^2 -gebundenem Bis(trifluormethyl)thioketen; sie wurden jedoch nicht aus $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C=S}$, sondern aus heterocyclischen, CF_3 -substi- tuierten Schwefelverbindungen synthetisiert.

2.4. Reaktionen von $\text{C}_5\text{R}_5\text{ML}_2$ und $\text{C}_5\text{R}_5\text{ML}'$ mit Dihalogen- und Trihalogenmethanen

In einem kurzen Überblick über die Chemie der Carbo- diphosphorane bemerkte Schmidbaur 1979^[100] etwas provozierend, daß man die Bindungsverhältnisse in den Mole- külen $\text{C}(\text{PR}_3)_2$ nicht nur gemäß **a** und **b**, sondern bei extre- mer Betrachtungsweise auch gemäß **c** beschreiben kann.



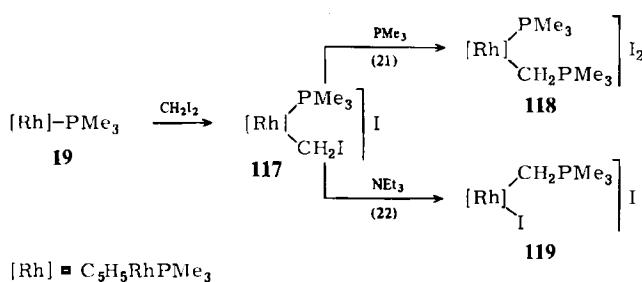
Wir sahen dies als Herausforderung an und versuchten, entsprechend der Reaktionsfolge (20) Zweikernkomplexe herzustellen, in denen die beiden Metallatome lediglich durch eine Carbidobrücke verknüpft sind. Die Metall-Base ML_n würde dabei wie ein Phosphanrest in der oben gezeigten Grenzformel **c** der Carbodiphosphorane als Donor ge- genüber dem „entblößten“ C-Atom fungieren.



Als Testsubstanz wählten wir zuerst den Bis(trimethyl- phosphan)rhodium-Komplex **19**, der mit CH_2I_2 unter exakt den gleichen Bedingungen wie mit Methyliodid rea- giert und in 62% Ausbeute die Iodmethylrhodium(III)-Ver- bindung **117** ergibt^[101]. Diese ist z. B. in Nitromethan über Tage stabil, verliert jedoch in Dimethylsulfoxid sehr rasch „ CH_2 “ unter Bildung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhI}(\text{PMMe}_3)_2]\text{I}$.

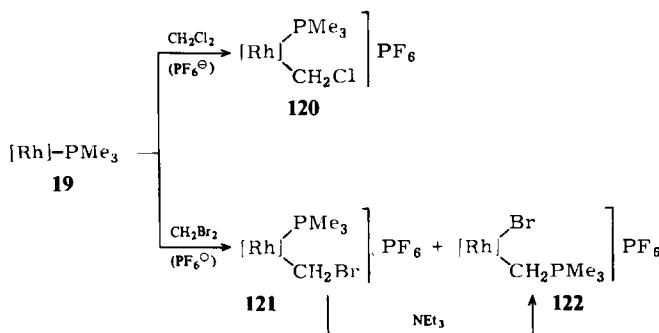
Das Vorliegen einer reaktiven C–I-Bindung im Kation von **117** zeigt sich bei der Umsetzung mit PMMe_3 , die quan- titativ zu **118** führt. Mit NEt_3 wird kein zu **118** analoger Stickstoff-ylid-Komplex gebildet, sondern **117** isomerisiert

überraschenderweise zu **119**^[101]. Das Anion nimmt an dieser Umlagerung offensichtlich nicht teil: Das BF_4^- -Salz reagiert analog **117**.



Die Umsetzung von **117** zu **119** wird nicht nur durch NEt_3 , sondern auch durch NaOMe und – enttäuschend in bezug auf das von uns anvisierte Ziel – durch den Komplex **19** katalysiert. Auch nach Änderung der Reaktionsbedingungen und Ersatz von **19** durch die reaktiveren Halb-sandwich-Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CNMe})_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2^-$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3$ ^[39, 109] gelang es nicht, einen Zweikernkomplex mit CH_2 -Brücke ohne Metall-Metall-Bindung zu isolieren.

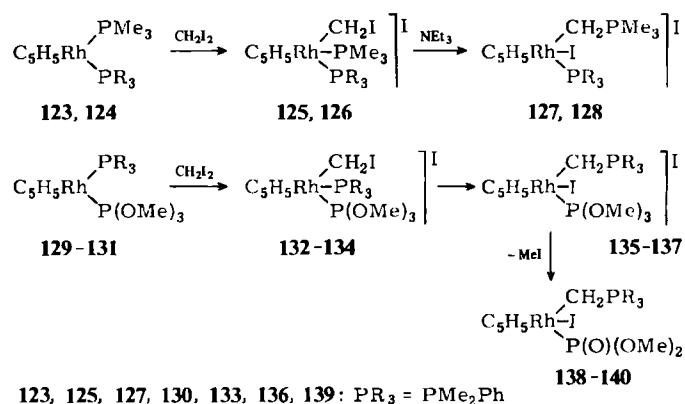
Um herauszufinden, welche Faktoren die Umwandlung eines Halogenmethyl(phosphan)-Komplexes in einen Halogen(methylenphosphoran)-Komplex beeinflussen, wurde sowohl die Dihalogenmethan-Verbindung als auch die Metall-Base variiert. Mit CH_2Cl_2 reagiert **19** ebenfalls glatt (allerdings weniger rasch als mit CH_2I_2) zum Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{PMe}_3)_2]^+$, dessen PF_6^- -Salz **120** außerordentlich stabil ist^[109]. Bei der Umsetzung von **19** mit CH_2Br_2 entsteht (nach Umfällen mit NH_4PF_6) ein Gemisch des Brommethyl-Komplexes **121** und der isomeren Methylenphosphoran-Verbindung **122**, die nach Zugabe von NEt_3 in quantitativer Ausbeute isoliert werden kann. Eine Isomerisierung von **120** ist auch bei längerer Einwirkung von Triethylamin nicht nachweisbar^[39] (Schema 16).



Schema 16. $[\text{Rh}] = \text{C}_5\text{H}_5\text{RhPMe}_3$.

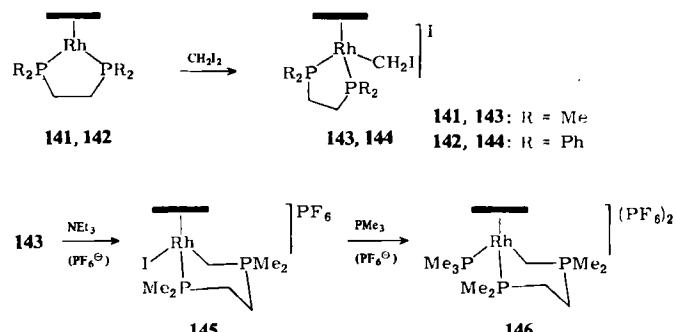
Die Befunde mit den gemischten Bis(phosphan)-Komplexen **123** und **124** und mit den Phosphan(phosphit)-Verbindungen **129–131** sind in Schema 17 zusammengefaßt^[27, 102]. Auffällig ist, daß bei der Umlagerung stets der bessere Donorligand seinen Platz wechselt und daß **132–134** auch ohne Zusatz von NEt_3 oder einer anderen Base isomerisieren. Orientierende kinetische Messungen zeigen^[39], daß die Geschwindigkeit der Reaktion von **132** zu **135** (nach einer Induktionszeit) praktisch unabhängig von der Konzentration des Edukts ist und mit steigender Pola-

rität des Lösungsmittels zunimmt. Da die Zugabe von Iodid-Ionen keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit hat, könnte der Mechanismus mit dem einiger anionotroper Umlagerungen organischer Verbindungen verglichen werden, bei denen ein synchroner Verlauf nach Markierungsexperimenten sehr wahrscheinlich ist^[103]. Die Beobachtung, daß die Isomerisierung von **132** zu **135** durch Zugabe von NEt_3 stark beschleunigt wird und sich der Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_2\text{Br})(\text{PMe}_3)\text{P}(\text{OMe})_3]\text{PF}_6^-$ nicht umlager^[39], ist mit der Vorstellung einer nicht in Etappen verlaufenden 1,2-Verschiebung des Iodids und des Phosphans in Einklang. Ein solcher Mechanismus könnte auch für die Reaktionen anderer Phosphanmetall-Verbindungen wie $\text{Co}(\text{PMe}_3)_4$, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ oder $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ mit Dihalogenmethanen zu Methylenphosphoran-Komplexen^[104–106] zutreffen.



Schema 17.

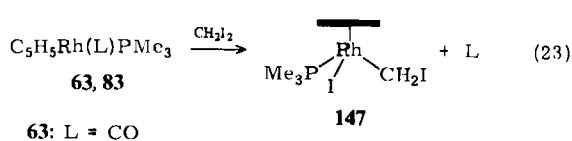
Ebenso wie **19** (Schema 16), **123** und **124** reagieren auch die Chelatkomplexe **141** und **142** mit CH_2I_2 unter oxidativer Addition zu Iodmethyl-Verbindungen **143** bzw. **144**^[27]. Während **144** selbst in Gegenwart von NaOH nicht isomerisiert, führt die Umsetzung von **143** mit NEt_3 unter CH_2 -Insertion in eine der Rh–P-Bindungen quantitativ zum Metalla-heterocyclo¹⁴⁵ (Schema 18). Dessen Rh–I-Bindung ist recht labil, so daß mit PMe_3 bei Raumtemperatur (und nachfolgender Zugabe von NH_4PF_6) der Komplex **146** entsteht. Die relativ breite Kontur der $^1\text{H-NMR}$ -Signale weist darauf hin, daß die beiden möglichen Sesselkonformationen in Lösung vermutlich rasch umklappen^[27]. Eine alternative Herstellung von **146** aus **147** und $\text{C}_2\text{H}_4(\text{PMe}_2)_2$ ließ sich nicht realisieren.



Schema 18.

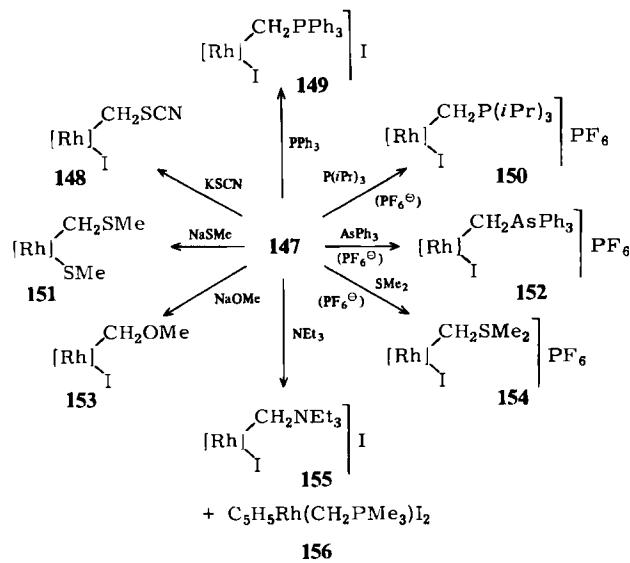
Die Umsetzungen der zu 19, 129 und 141 analogen Cobaltverbindungen mit CH_2Cl_2 , CH_2ClI und CH_2I_2 verlaufen selbst bei -78°C sehr rasch, ergeben jedoch keine Produkte mit $\text{Co}-\text{CH}_2\text{Cl}$ - bzw. $\text{Co}-\text{CH}_2\text{I}$ -Bindung. Aus dem Reaktionsgemisch kann man lediglich (neben paramagnetischen Spezies) die Halogenmetall-Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoXL}_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) isolieren^[102]. Daß dieses Resultat nicht auf die Instabilität von Methylenphosphorancobalt(III)-Verbindungen zurückzuführen ist, haben die Untersuchungen zur Reaktivität von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{PMe}_3$ gegenüber Dihalogenmethanen bewiesen.

Die im Vergleich zu den Bis(phosphan)-Verbindungen $C_5H_5Rh(PMe_3)PR_3$ 19, 123, 124 schwächeren Metall-Basen 63 und 83 reagieren ebenfalls unter sehr milden Bedingungen mit $CH_2I_2^{[107]}$. Dabei entsteht der Neutralkomplex 147. Bemerkenswert ist vor allem die eindeutig verlaufende Umsetzung der Carbonylverbindung 63, bei der auch nicht kurzzeitig die Bildung eines Acyl-Komplexes $C_5H_5Rh(COCH_2I)(PMe_3)I$ (analog zu $C_5H_5Rh(COCH_3)(PMe_3)I^{[108]}$) beobachtet wird. Der Verlauf der Reaktion von 83 mit CH_2I_2 ist vom Lösungsmittel abhängig. Während in Ether nur 147 entsteht, wird in Methanol unter CH_2 -Abspaltung hauptsächlich die Verbindung $C_5H_5RhI_2(PMe_3)$ gebildet^[107].



Die Reaktivität der C—I-Bindung gegenüber Nucleophilen macht den Komplex **147** (ähnlich wie **117**) zu einem sehr geeigneten Edukt für die Synthese zahlreicher neuartiger Organorhodium-Verbindungen (siehe Schema 19). Hervorzuheben ist dabei z. B. die Bildung der Komplexe **152**, **154** und **155**, in denen die in freier Form nicht stabilen Ylide Ph_3AsCH_2 , Me_2SCH_2 bzw. Et_3NCH_2 fixiert sind^[107].

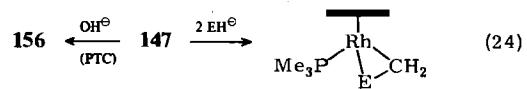
Die Einwirkung von NEt_3 auf 147 führt nicht nur zu 155, sondern auch zu 156, einem Isomer von 147. Bei der



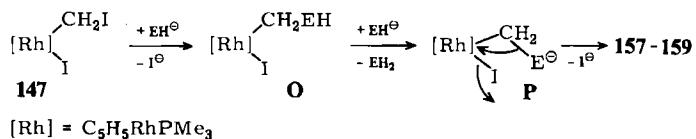
Schema 19. $[\text{Rh}] = \text{C}_5\text{H}_5\text{RhPMe}_3$.

Reaktion von **147** mit NaOH im Zweiphasensystem Benzol/Wasser in Gegenwart von Benzyltriethylammoniumchlorid als Phasentransfer-Katalysator (PTC)^[109] erhält man **156** in *quantitativer* Ausbeute. Die in Analogie zur Entstehung von **153** aus **147** und NaOME erwartete Bildung der Hydroxymethyl-Verbindung $C_5H_5Rh(CH_2OH)(PMe_3)I$, die ein Edukt für die Herstellung von $Rh=CH_2$ -Komplexen sein könnte, bleibt also aus.

Im Unterschied zu OH^- reagieren die weicheren Basen SH^- , SeH^- und TeH^- an der C-I-Bindung von 147 und eröffnen so einen einfachen Weg zu Thio-, Seleno- und Telluroformaldehyd-Rhodiumverbindungen^[110]. Die Struktur von 158 ist röntgenographisch gesichert^[111]. Zum Syntheseverlauf ist anzunehmen, daß die im Überschuß angewendete Base EH^- ein Proton aus der Zwischenstufe O abstrahiert und das nucleophilere Chalcogenatom in P im folgenden Schritt unter Verdrängung von Iodid den Dreiring bildet.

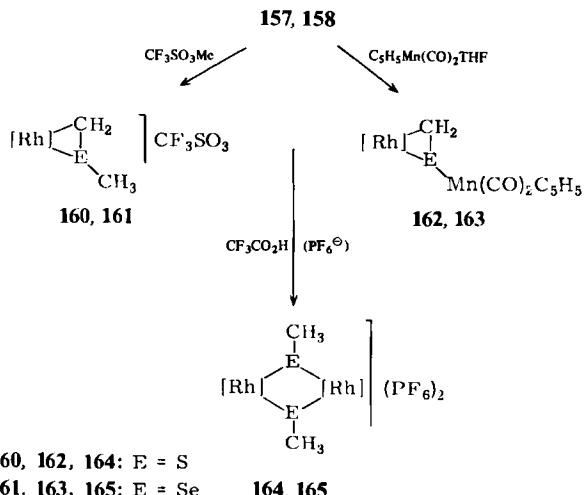


157: E = S; **158:** E = Se;
159: E = Te



Roper et al.^[112] haben unabhängig und – für E=Se und Te – gleichzeitig mit uns Chalcogenoformaldehyd-Osmium-komplexe $\text{Os}(\eta^2\text{-CH}_2\text{E})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ aus Halogenmethyl- bzw. Formaldehyd-Vorstufen erhalten. Darüber hinaus ist in jüngster Zeit Herberhold et al.^[113] sowie Herrmann et al.^[114] die Synthese zweikerniger Manganverbindungen mit CH_2S , CH_2Se und CH_2Te als Brückenliganden durch Umsetzung von $[\text{C}_5\text{R}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{E}_n$ ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}; \text{R}=\text{H}, \text{Me}; n=1$ oder 2) bzw. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_3\text{Te}$ mit CH_2N_2 gelungen.

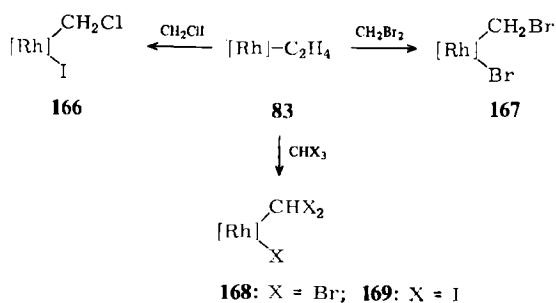
Einige Ergebnisse über die Reaktivität der Komplexe 157 und 158 gegenüber Lewis-aciden Substraten sind in Schema 20 zusammengefaßt. Bei den Umsetzungen mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ findet die elektrophile



Schema 20. $[\text{Rh}] = \text{C}_5\text{H}_5\text{RhPMe}_3$.

Addition offenbar direkt am Chalcogenatom statt, während es bei der Reaktion mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{NH}_4\text{PF}_6$ nicht auszuschließen ist, daß zunächst das Metall protoniert wird und danach eine Wasserstoffverschiebung zum C-Atom der CH_2E -Gruppe erfolgt. 162 und 163 sind die ersten Beispiele von Zweikernverbindungen, in denen ein Thioformaldehyd- bzw. Selenoformaldehyd-Ligand zwei verschiedene Metalle verknüpft^[115].

Der Ethylen(phosphan)-Komplex **83** reagiert nicht nur mit CH_2I_2 [siehe Reaktion (23)], sondern auch mit anderen Di- und Trihalogenmethanen^[116]. Mit CH_2Cl_2 verläuft die Umsetzung praktisch gleich schnell wie mit CH_2I_2 , was insofern plausibel ist, als in beiden Fällen eine C—I-Bindung gespalten wird. Mit CH_2Br_2 ist nur eine sehr langsame Reaktion festzustellen, die bei Raumtemperatur in zwei Tagen, bei 45°C in 15 h (in Ether/Pentan) zu **167** führt (Schema 21). CH_2Cl_2 reagiert unter ähnlichen Bedingungen nicht. Die Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeit reflektiert recht deutlich den Unterschied in der C—X-Bindungsenergie, die von C—I nach C—Cl um ca. 105 kJ/mol zunimmt.

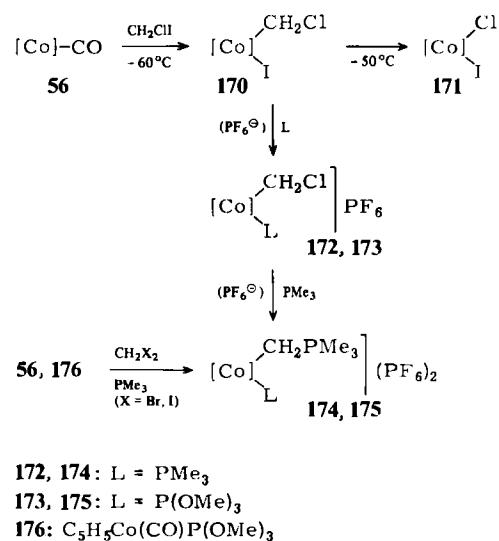


Schema 21. $[\text{Rh}] = \text{C}_5\text{H}_5\text{RhPMe}_3$.

Die mit CHBr_3 und CHI_3 erhaltenen Verbindungen 168 bzw. 169 sind in fester Form gut handhabbar, in Lösung jedoch labil; so ergeben sie z. B. in Nitromethan unter anderem $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhBr}_2(\text{PMe}_3)$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhI}_2(\text{PMe}_3)$. Aus $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ und CHX_3 , ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) entstehen die Komplexe $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CHX}_2)(\text{CO})\text{X}$, die in ihren Eigenschaften 168 und 169 entsprechen^[116]. Bei 169 und seinem C_5Me_5 -Analogon handelt es sich um die ersten isolierbaren Diiodmethyl-Übergangsmetall-Verbindungen, deren Reaktivität vor allem in Anbetracht der in Schema 19 und Reaktion (24) wiedergegebenen Resultate von Interesse ist.

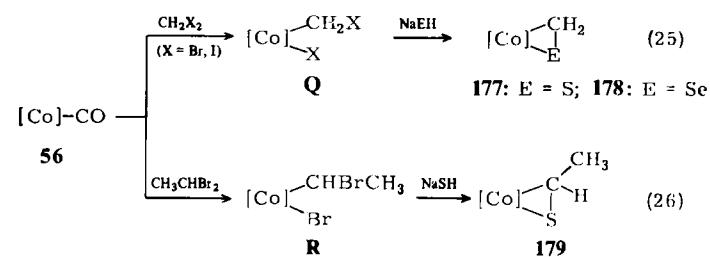
Der Carbonyl(phosphoran)cobalt-Komplex **56** ist gegenüber Dihalogenmethanen wesentlich reaktiver als das Rhodium-Analogon **63**. Bei -60°C erhält man mit CH_2ClI die NMR-spektroskopisch charakterisierte Verbindung **170**, die bereits bei -50°C in Aceton CH_2 eliminiert und **171** bildet. Bei Zugabe einer äquimolaren Menge PMe_3 oder $\text{P}(\text{OMe})_3$ zu **170** entstehen die kationischen Chlormethylcobalt-Komplexe **172** bzw. **173**, die bei Raumtemperatur mit Trimethylphosphan zu **174** bzw. **175** reagieren. Diese Verbindungen sind auch in einer Eintopfsynthese aus **56** oder **176** und $\text{CH}_2\text{X}_2/\text{PMe}_3$ (im Molverhältnis 1:1) zugänglich; außerdem wird $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ gebildet. Wir nehmen an, daß auch hierbei zunächst eine Zwischenstufe analog zu **170** entsteht, in der aber die Cobalt-Halogen-Bindungen so labil sind, daß eine sehr rasche Weiterreaktion mit dem Phosphoran stattfindet. Die Bildung von **174** und **175** ist erstaunlicherweise unabhängig von der Polarität

tät des Solvens; in Toluol, Ether oder Aceton ist weder ein Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit noch in der Zusammensetzung der Produkte festzustellen (Schema 22)^[117].

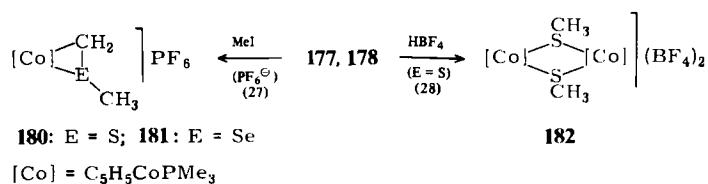


Schema 22. $[\text{Co}] = \text{C}_5\text{H}_5\text{CoPMe}_3$.

Über die aus **56** und CH_2X_2 vermutlich gebildete Zwischenstufe **Q** ist auch die Herstellung der Thioformaldehyd- und Selenoformaldehyd-Cobaltkomplexe **177** bzw. **178** möglich. Zumindes gleichrangig damit ist die Isolierung der ersten *dihapto*-gebundenen Thioacetaldehyd-Metallverbindung zu nennen, die neben wenig $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoBr}_2(\text{PMe}_3)$ gemäß Reaktion (26) entsteht^[117]. Monomerer Thioacetaldehyd ist ebenso wie die Chalcogenoformaldehyde CH_2E extrem instabil und konnte bisher, obwohl er ähnliche Ligandeneigenschaften wie CH_2S aufweist, auch nicht in einem Komplex fixiert werden. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß *Herrmann et al.*^[114] mit ihrer Synthesemethode nicht nur CH_2Se und CH_2Te , sondern auch das in freier Form ebenfalls nicht stabile Dimethylselenoketon Me_2CSe als Brückenliganden zwischen zwei Mn-Atomen erzeugen konnten.



Die Reaktivität der Komplexe 177 und 178 entspricht derjenigen der Rhodiumverbindungen 157 und 158. Die Methylierung gelingt bereits mit Methyliodid, was die hohe Nucleophilie des Schwefel- bzw. Selenatoms im CoCE-Dreiring bestätigt^[117].



3. Metall-Basen mit Sechsringliganden

3.1. d⁸-Systeme

Den Cyclopentadienylmetall-Komplexen $C_5R_5ML_2$ bzw. C_5R_5ML' ($M = Co, Rh, Ir$) sind strukturell und bindungstheoretisch die Arenmetall-Komplexe $C_6R_6ML_2$ bzw. C_6R_6ML' ($M = Fe, Ru, Os$) an die Seite zu stellen. Das Zentralatom liegt hier in der Oxidationsstufe Null vor und ist somit wie Co^I , Rh^I und Ir^I ein d⁸-System. Anders als von den Verbindungen $C_5R_5ML_2$ waren bis vor kurzem von Verbindungen $C_6R_6ML_2$ vorwiegend solche mit L_2 -Diolefin (z. B. C_4H_6 , 1,3- C_6H_8 , 1,3- C_7H_{10} und 1,5- C_8H_{12}) bekannt; die meisten von ihnen wurden nach der „Grignard-Methode“ hergestellt^[118]. Mit einzähnigen Liganden L existierten vor 1978 (als wir unsere Untersuchungen begannen^[119]) nur einige Eisenkomplexe mit $L = PF_3$ ^[120] und CO ^[121], die jedoch wegen der starken π -Acceptoreigenschaften von Trifluorophosphoran bzw. Kohlenmonoxid vermutlich nur schwache Metall-Basen sind.

3.1.1. Herstellungsmethoden

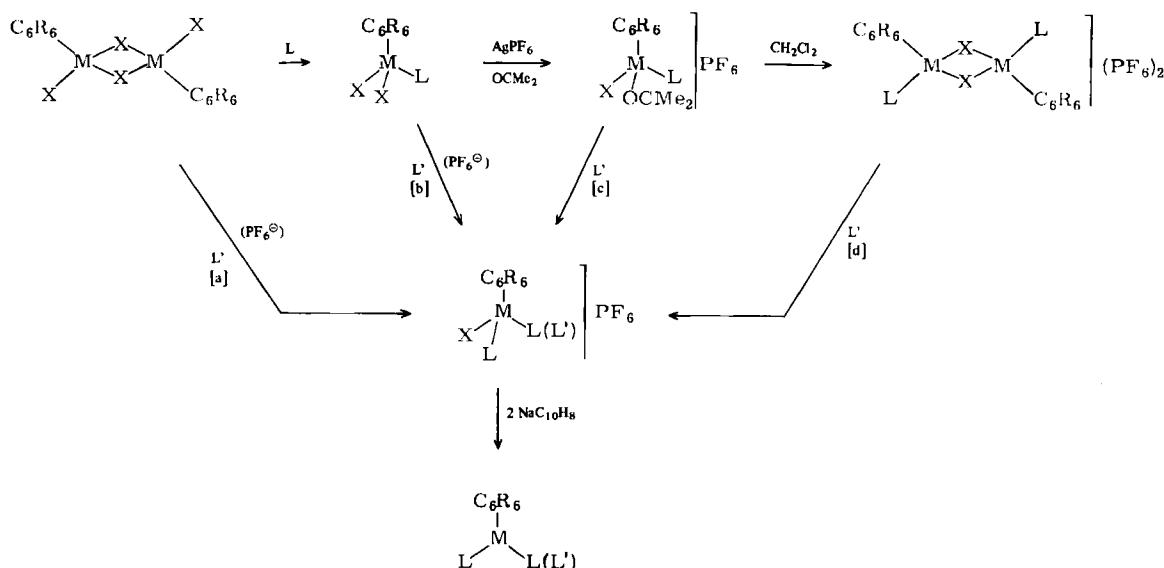
Die Synthese der Bis(trifluorophosphoran)-Komplexe (C_6H_5Me) $Fe(PF_3)_2$ und $C_6H_6Fe(PF_3)_2$ gelingt durch die Metallatom-Verdampfungstechnik^[120]. Auf diesem Wege sind ebenfalls die Phosphitverbindungen $C_6R_6Fe[P(OMe)]_2$ ($C_6R_6 = C_6H_6$, C_6H_5Me , 1,4- $C_6H_4Me_2$, 1,3,5- $C_6H_3Me_3$) und $(C_6H_5Me)Fe[P(OEt)]_2$ sowie der Phosphankomplex $(C_6H_5Me)Fe(PMe_3)_2$ zugänglich^[122]. Bei der Cokondensation der Eisenatome mit den Arenen werden wahrscheinlich zunächst Moleküle wie $Fe(C_6R_6)$ oder $Fe(C_6R_6)_2$ gebildet, die dann mit dem Phosphit oder Phosphoran reagieren. Über den isolierbaren Komplex $Fe(C_6Me_6)_2$ lässt sich $C_6Me_6Fe(CO)_2$ herstellen; dabei wird

vermutlich ein η^4 -gebundener Sechsring durch die CO-Gruppen ersetzt^[121].

Für die Synthese der Ruthenium- und Osmiumverbindungen $C_6R_6ML_2$ ($L = PR_3$, $P(OR)_3$) und C_6R_6ML' ($L = PR_3$; $L' = P(OR)_3$, CO , CNR , C_2H_3R) hat sich ein reduktives Verfahren mit $NaC_{10}H_8$ als Reduktionsmittel gut bewährt^[123]. Als Edukte dienen BF_4 -Salze der Komplexbildungen $[C_6R_6MXL_2]^+$ bzw. $[C_6R_6MXLL']^+$, die aus den halogen-verbrückten Verbindungen $[C_6R_6MX_2]_2$ auf einem der in Schema 23 gezeigten Wege erhältlich sind^[124, 131, 134]. Es hängt dabei in erster Linie von den Liganden L und L' ab, welche Vorstufe sich am besten für die Herstellung dieser Salze eignet. Die Acetonkomplexe können nur mit $M = Ru$ ($R = H$ ^[124], Me ^[125]; $X = Cl$; $L = PMe_3$, PMe_2Ph , $PMePh_2$, PPh_3) isoliert werden; mit $M = Os$ sind lediglich die zweikernigen Dikationen $[(C_6H_6OsL)_2(\mu-X)_2]^{2+}$ stabil. Die Synthese der Rutheniumverbindungen $[C_6H_6RuCl(PR_3)_2]PF_6$ ($PR_3 = PMe_2Ph$, $PMePh_2$, PPh_3) ist auch aus $[(C_6H_6Ru)_2(\mu-Cl)_3]PF_6$ und dem entsprechenden Phosphoran gelungen^[126].

Als Reduktionsmittel wurden außer $NaC_{10}H_8$ auch Na, Na/Hg , NaH , $NaNH_2$, Li_2CH_2 , $Li_2C_8H_8$, Mg, $Co(C_5H_5)_2$ und Diphenylketyl-Natrium getestet, jedoch ohne befriedigendes Ergebnis. Der Erfolg der Synthese der Metall(0)-Komplexe $C_6R_6ML_2$ und C_6R_6ML' mit $NaC_{10}H_8$ wird dadurch etwas beeinträchtigt, daß es sehr schwierig ist, das bei der Reduktion entstehende Naphthalin vollständig von den ebenfalls leicht flüchtigen und gut löslichen Produkten zu trennen. Bei thermisch relativ stabilen Verbindungen (z. B. $M = Os$, $L = PMe_3$, $L' = C_2H_4$, C_3H_6) ist dies über die Hydridometall-Kationen und deren Deprotonierung mit NaH möglich^[127].

Erstaunlicherweise gelingt es nicht, durch Reduktion von $[C_6H_6OsI(PMe_3)_2]PF_6$ mit $NaC_{10}H_8$ den Komplex $C_6H_6Os(PMe_3)_2$ zu erhalten. Auch der Versuch des Aus-

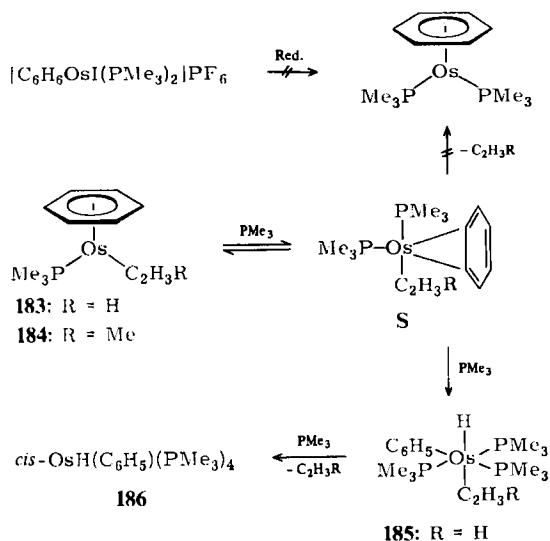


Schema 23. Möglichkeiten zur Synthese der Salze $[C_6R_6MXLL']PF_6$.

- [a] $C_6R_6 = C_6H_6$; $M = Os$; $X = I$; $L = PMe_3$
 $C_6R_6 = C_6H_6$; $M = Ru$; $X = Br, I$; $L' = PMe_3$
 $C_6R_6 = C_6H_6$; $M = Ru$; $X = Cl$; $L' = PMe_2Ph$, $PMePh_2$, PPh_3
 $C_6R_6 = C_6H_6$; $M = Os$; $X = I$; $L' = PMe_3$
- [b] $C_6R_6 = C_6H_6$; $M = Ru$; $X = Cl$; $L = PMe_2Ph$, PPh_3 , $P(OMe)_3$; $L' = PMe_3$
 $C_6R_6 = C_6H_6$; $M = Ru$; $X = Cl$; $L = PPh_3$; $L' = PMe_2Ph$, $PMePh_2$
 $C_6R_6 = 1,4-C_6H_4(Me)Pr$, C_6Me_6 ; $M = Ru$; $X = Cl$; $L = CO$; $L' = PMe_3$
 $C_6R_6 = C_6H_6$; $M = Os$; $X = I$; $L = PPh_3$, $P(OMe)_3$, CNR ($R = Me, tBu, p-Tolyl, Ph$); $L' = PMe_3$

- $C_6R_6 = C_6H_6$; $M = Os$; $X = I$; $L = PMe_3$; $L' = PMe_2Ph$
 $C_6R_6 = C_6H_6$; $M = Os$; $X = I$; $L = PMe_3$, PPh_3 ; $L' = CO$
- [c] $C_6R_6 = C_6H_6$; $M = Ru$; $X = Cl$; $L = PMe_3$; $L' = PMe_2Ph$, PPh_3 , $P(OMe)_3$
 $C_6R_6 = C_6H_6$; $M = Ru$; $X = Cl$; $L = PPh_3$; $L' = PMe_2Ph$, $PMePh_2$, $P(OMe)_3$, $P(OPh)_3$
- [d] $C_6R_6 = C_6H_6$; $M = Ru$; $X = I$; $L = PMe_3$; $L' = CO$
 $C_6R_6 = C_6H_6$; $M = Os$; $X = I$; $L = PPh_3$; $L' = PMe_3$, PPh_3
 $C_6R_6 = C_6H_6$; $M = Os$; $X = I$; $L = P(OMe)_3$; $L' = PMe_3$, $P(OMe)_3$

tausches des olefinischen Liganden in **183** und **184** durch Trimethylphosphan führt nicht zum Ziel. Vielmehr entsteht durch oxidative Addition einer (sp^2)C–H-Bindung an das elektronenreiche Metallzentrum die Hydrido(phenyl)osmium(II)-Verbindung **186**; wenn R = H, kann auch die Zwischenstufe **185** gefasst werden. Die Umwandlung der C_6H_6Os -in die $OsH(C_6H_5)$ -Gruppe verläuft streng intramolekular, wie die quantitative Bildung von **186** in C_6D_6 als Lösungsmittel belegt^[128]. Es könnte sein, daß im Primärschritt nach Angriff des Trimethylphosphans am Metall eine Umorientierung des Benzols von einer η^6 -in eine η^4 -Koordination stattfindet, wie es z. B. auch Muettterties et al. bei der katalytischen Hydrierung mit Arenruthenium-Komplexen postulierten^[129]. Kinetische Messungen sind mit dem in Schema 24 gezeigten Vorschlag für den Reaktionsablauf in Einklang^[130].



Schema 24.

3.1.2. Reaktionen mit Elektrophilen

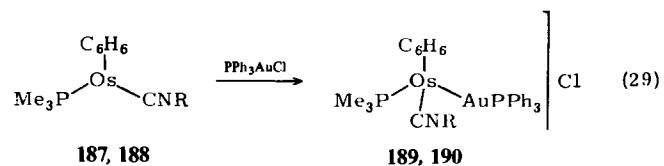
Die Komplexe $C_6R_6ML_2$ und $C_6R_6ML'L'$ reagieren erwartungsgemäß mit Brønsted-Säuren sowie mit Methyliodid oder $[OMe_3]BF_4$ zu Salzen der Kationen $[C_6R_6MEL_2]^+$ bzw. $[C_6R_6MELL']^+$. Diese sind wesentlich stabiler (thermisch und gegen Oxidationsmittel) als die Metall(0)-Verbindungen. Die Metall-Basizität hängt auch hier sehr deutlich von der Donorstärke der Liganden L und L' ab. Während z. B. die Bis(trimethylphosphan)-Komplexe $C_6R_6Ru(PMe_3)_2$ ($C_6R_6 = C_6H_6$, $1,4-C_6H_4(Me)iPr$, C_6Me_6) bereits bei -78°C mit NH_4PF_6 in Methanol zu $[C_6R_6RuH(PMe_3)_2]PF_6$ reagieren, bilden sich die $PMePh_2$ -und PPh_3 -Analoga erst bei Raumtemperatur^[123]. Für die Synthese von $[C_6Me_6RuH(PMe_3)CO]PF_6$, $[C_6H_6RuH-(PMe_3)C_2H_4]BF_4$ und $[(C_6H_5Me)FeH(P(OMe)_3)_2]BF_4$ ist es darüber hinaus notwendig, stärkere Säuren als NH_4^+ , z. B. CF_3CO_2H oder HBF_4 , zu verwenden^[122a, 123, 127]. Allgemein zeigt sich, daß 1) ein guter π -Acceptorligand wie CO oder C_2H_4 die Metall-Basizität schwächt und 2) die Osmium(0)-Verbindungen reaktiver als die homologen Eisen- und Ruthenium-Komplexe sind.

Die Methylierung verläuft ähnlich glatt wie die Prototierung. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt auch hier charakteristisch vom Metall und den Liganden ab. So rea-

giert z. B. $C_6H_6Os[P(OMe)_3]_2$ bereits mit Methyliodid zu $[C_6H_6OsCH_3(P(OMe)_3)_2]I^{[123]}$, während für die Bildung des entsprechenden kationischen Eisenkomplexes $[OMe_3]BF_4$ erforderlich ist^[122a]. Im Fall der Bis(phosphan)ruthenium-Verbindungen $C_6R_6Ru(PR_3)_2$ ist eine Abstufung der Methylierungsgeschwindigkeit gemäß $PMe_3 > PMe_2Ph > PMePh_2 > PPh_3$ (für $C_6R_6 = C_6H_6$) und $C_6H_6 > 1,4-C_6H_4(Me)iPr > C_6Me_6$ (für $PR_3 = PMe_3$) festzustellen^[123]. Die letztere Reihenfolge deutet an, daß neben elektronischen auch sterische Einflüsse für den Angriff des Elektrophils am Metallatom der Komplexe $C_6R_6ML_2$ maßgebend sind.

Mit Ethyliodid ist nur bei $C_6H_6Ru(PMe_3)_2$ **191** eine glatte Reaktion zur Ethylverbindung $[C_6H_6RuC_2H_5(PMe_3)_2]^+$ (die als PF_6^- -Salz **192** isoliert wurde^[123]) zu erreichen. Bei den Umsetzungen von **191** mit *n*-Propyl- und *n*-Butylbromid oder -iodid werden neben den erwarteten Produkten $[C_6H_6RuR(PMe_3)_2]X$ auch die Halogenometall-Komplexe $[C_6H_6RuX(PMe_3)_2]X$ gebildet, was wie bei den analogen Reaktionen der Cyclopentadienyl-Verbindungen $C_5R_5M(PMe_3)_2$ (siehe Abschnitt 2.2.3) auf die Beteiligung radikalischer Zwischenstufen hinweist. Von den Lewis-aciden Trimethylelementalogeniden Me_3ECI (E = Si, Ge, Sn) ergibt nur die Zinnverbindung mit $C_6H_6Ru(PMe_3)_2$ ein Produkt vom Typ $[C_6H_6RuEMe_3(PMe_3)_2]X^{[123]}$. Mit Me_3SiCl und Me_3GeCl entstehen unter gleichen Bedingungen Gemische, in denen lediglich das Hydridoruthenium-Kation $[C_6H_6RuH(PMe_3)_2]^+$ nachweisbar ist.

Die Herstellung von zwei Komplexen mit Osmium-Gold-Bindung ist in jüngster Zeit durch oxidative Addition von PPh_3AuCl an **187** und **188** gelungen^[131]. Aufgrund der IR-Daten von **189** und **190** kann man ausschließen, daß das Isocyanid als Brücke zwischen den Metallatomen fungiert. Das Kation PPh_3Au^+ verhält sich also gegenüber **187** und **188** analog wie das Proton, wie es auch nach der Isolobal-Beziehung^[132] zu erwarten ist.

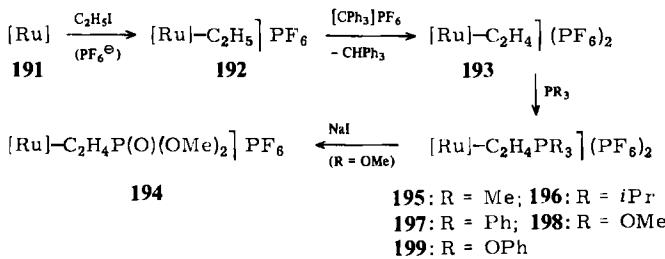


187, 189: R = Me
188, 190: R = *p*-Tolyl

Insgesamt scheint die Metall-Basizität der Arenmetall-Komplexe $C_6R_6ML_2$ diejenige der Cyclopentadienylmetall-Komplexe $C_5R_5ML_2$ noch zu übertreffen. Während die PF_6^- -Salze der Kationen $[C_5H_5MH(PMe_3)_2]^+$ (**16**, **17**) mit NaH leicht zu den Neutralkomplexen $C_5H_5M(PMe_3)_2$ (**18**, **19**) reagieren, findet unter gleichen Bedingungen keine Deprotonierung der analogen Benzolruthenium- und -osmium-Verbindungen $[C_6H_6RuH(PMe_3)_2]^+$ und $[C_6H_6OsH(PPh_3)_2]^+$ statt^[123]. Diese Kationen setzen sich selbst mit MeLi oder *t*BuLi nur sehr langsam zu **191** bzw. $C_6H_6Os(PPh_3)_2$ um. MS- und PES-Messungen der Ionisierungspotentiale sollen Aufschluß darüber geben, wie weit sich diese Werte bei typischen Beispielen der Komplexreihen $C_5R_5ML_2$ und $C_6R_6ML_2$ unterscheiden und wie sich diese Unterschiede mit der Abstufung der Metall-Basizität korrelieren lassen.

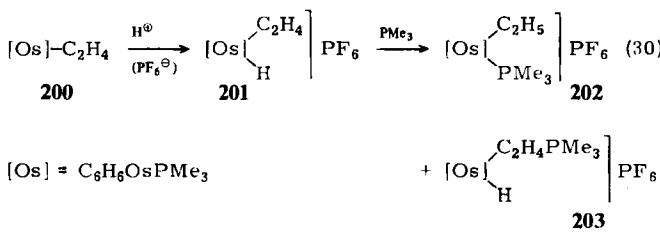
3.1.3. Folgereaktionen der Primärprodukte

Die aus 191 entstehende Ethylverbindung $[C_6H_6RuC_2H_5(PMe_3)_2]^+$ reagiert mit $[CPh_3]PF_6$ zum Dikation $[C_6H_6Ru(PMe_3)_2C_2H_4]^{2+}$, das elektrophil ist und bereits bei Raumtemperatur Phosphane oder Phosphite addiert. Dabei werden unter Umwandlung der Ru— $C_2H_4\pi$ -Bindung in eine Ru— $C_2H_4PR_3\sigma$ -Bindung die Komplexe 195–199 gebildet (Schema 25)^[133]. Eine Hydrideliminierung aus der Methylverbindung $[C_6H_6RuCH_3(PMe_3)_2]^+$ ist nicht nachweisbar. Bei der Reaktion des Hydridokomplexes $[C_6H_6RuH(PMe_3)_2]PF_6$ mit $[CPh_3]PF_6$ in Aceton entsteht das PF_6^- -Salz des Dikations $[C_6H_6Ru(PMe_3)_2(OCMe_2)]^{2+}$, das eine erstaunlich stabile Ru— $OCMe_2$ -Bindung enthält und daher kein geeignetes Edukt für die Herstellung oktaedrischer Ruthenium(II)-Komplexe des Typs $[C_6H_6Ru(PMe_3)_2L]^{2+}$ ($L = PR_3, P(OR)_3, CO$ etc.) ist^[134].



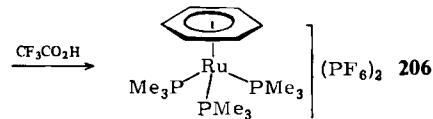
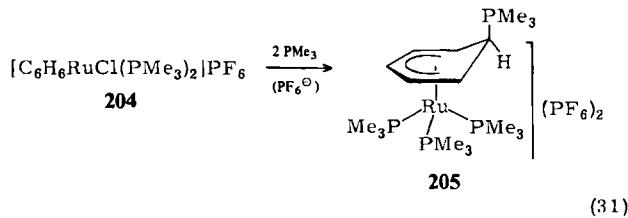
Schema 25. $[\text{Ru}] = \text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2$.

Eine nucleophile Addition des Phosphans an koordiniertes Ethylen wird auch bei den Umsetzungen von $[C_6H_6MCH_3(PMe_3)C_2H_4]PF_6$ ($M = Ru, Os$) sowie von **201** mit PM_3 beobachtet^[127]. Im letzteren Fall entsteht gemäß Reaktion (30) ein Gemisch aus **202** und **203** (ca. 3 : 2). Der zu **201** homologe Rutheniumkomplex ergibt mit Trimethylphosphan ausschließlich die Ethylverbindung **192**. Die unterschiedliche Mobilität der Liganden in den Kationen $[C_6H_6RuH(PMe_3)C_2H_4]^+$ und $[C_6H_6OsH(PMe_3)C_2H_4]^+$ spiegelt sich auch in den NMR-Spektren wider: Nur das des Rutheniumkomplexes ist temperaturabhängig, was mit einem Gleichgewicht zwischen dem Ethylen(hydrido)- und dem Ethyl-Tautomer in Einklang ist^[127].

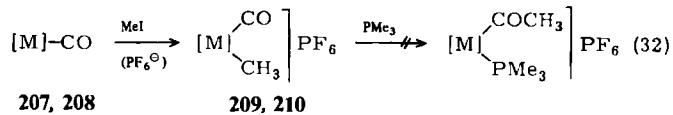


Neben den aus $C_6H_6Ru(PMe_3)C_2H_4$ und aus **200** erhaltenen Kationen $[C_6H_6MR(PMe_3)C_2H_4]^+$ sind auch die strukturell ähnlichen Kationen $[C_6H_6RuCl(PR_3)PR'_3]^+$ zur Addition eines Phosphans befähigt. Nach Reaktion (31) erhält man z. B. aus **204** und PMe_3 die (η^5 -6-Phosphonio-cyclohexadienyl)ruthenium(II)-Verbindung **205**, wobei sehr wahrscheinlich zuerst die Addition am Ring und danach der Austausch des Chlorids erfolgt^[135]. Bei den Kationen $[(6-C_6H_6PMe_3)Ru(PMe_3)_2PR'_3]^{2+}$ mit $R = Ph$ oder NMe_2 ist bei tiefer Temperatur die Rotation um die Metall-Ring-Bindung so stark behindert, daß starre Konformere nach-

weisbar sind. Die C-PMe₃-Bindung in **205** lässt sich sehr leicht mit Trifluoressigsäure spalten; dies ermöglicht die Synthese von Halbsandwich-Komplexen des Typs [C₆H₆Ru(PR₃)₂]L²⁺, z. B. **206**, die anders nicht zugänglich sind^[135].



Überraschenderweise sind die nach Reaktion (32) hergestellten Carbonyl(methyl)-Komplexe **209**, **210** sehr reaktionsfähig und setzen sich weder mit PMe_3 noch mit Iodid-Ionen unter CO-Insertion (oder Methylgruppenwanderung) zu den Acetyl-Verbindungen $[\text{C}_6\text{R}_6\text{M}(\text{COCH}_3)(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ bzw. $\text{C}_6\text{R}_6\text{M}(\text{COCH}_3)(\text{PMe}_3)\text{I}$ um^[123, 136]. Eine solche Immobilität benachbarter CO- und CH_3 -Gruppen ist recht ungewöhnlich und findet lediglich im Verhalten von $\text{OsCH}_3(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{I}$ eine Parallele^[137]. Eine kationische Acetylruhenium-Verbindung der Zusammensetzung $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Ru}(\text{COCH}_3)(\text{PMe}_3)_2]^+$ ist auch nicht durch Reaktion von **191** mit CH_3COCl erhältlich; selbst bei -78°C wird nur Zersetzung beobachtet^[123].

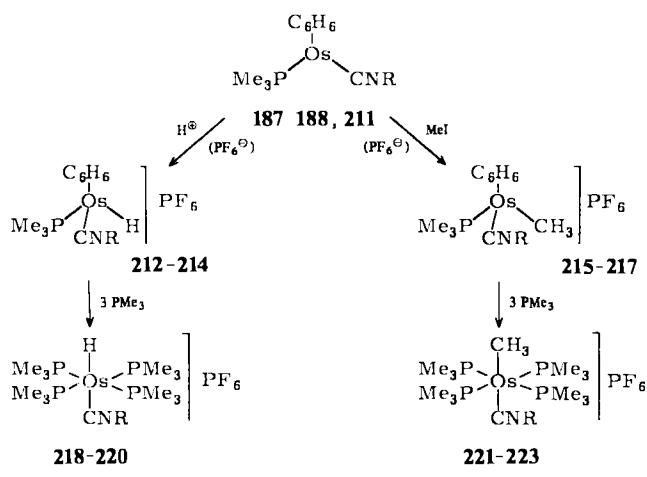


207, 209: $[M] = C_6NMe_6RuPMe_3$; **208, 210:** $M = C_6H_6OsPMe_3$

Ähnlich inert wie **209** und **210** sind die Isocyanid(methyl)-Verbindungen **215–217**, die sich anders als die Cobaltkomplexe $[C_5H_5CoCH_3(PMe_3)CNRJX]$ (siehe Schema 9) weder in Aceton noch in Acetonitril – selbst nicht in Gegenwart eines größeren Überschusses an Iodid-Ionen – zu einer Acetimidoyl-Verbindung umlagern oder zu einem Metalla-heterocyclus umsetzen^[131a]. Mit Trimethylphosphoran entstehen in Aceton unter Verdrängung des Sechsringes die Komplexe **221–223** mit der CH₃- und CNR-Gruppe in *trans*-Position (Schema 26); die Hydrido(isocyanid)-Verbindungen **212–214** reagieren analog^[131b]. Die Stabilität der Os–CH₃-Bindung in **221–223** sowie der Os–H-Bindung in **218–220** verhindert offenbar eine Methyl- bzw. H-Wanderung zum Isocyanidliganden, so daß sich auch in Gegenwart eines Überschusses an PMe₃ (oder CNR) keine Imidoosmium-Kationen bilden.

3.2. d⁶-Systeme

Im Gegensatz zu den Cyclopentadienyl-Verbindungen $C_5H_5Co(CO)_2$ und $C_5H_5Rh(CO)_2$, die - wie in der Einlei-

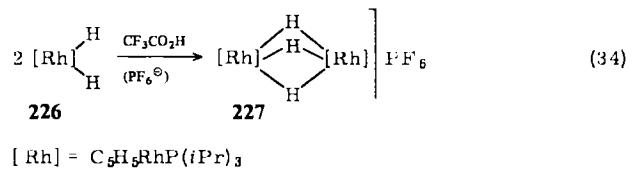
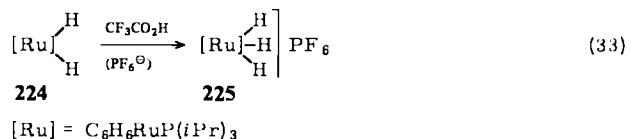


187, 212, 215, 218, 221: R = Me
 188, 213, 216, 219, 222: R = *p*-Tolyl
 211, 214, 217, 220, 223: R = *t*Bu

Schema 26.

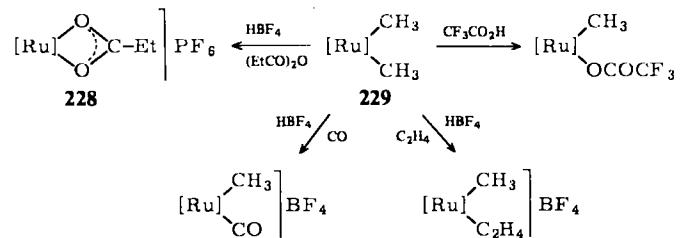
tung erwähnt – sich in H_2SO_4 oder $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rasch zersetzen, sind Aren(tricarbonyl)chrom-Verbindungen $\text{C}_6\text{R}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ in stark saurem Medium (z. B. HSO_3F in SO_2 ^[138] oder $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1/1$ ^[139]) kurzzeitig beständig und bilden IR- und NMR-spektroskopisch nachweisbare Hydridometall-Kationen $[\text{C}_6\text{R}_6\text{CrH}(\text{CO})_3]^+$. Bei Ersatz einer CO-Gruppe in $\text{C}_6\text{R}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ durch ein Phosphor wie PPPh_3 und der damit verbundenen Erhöhung der Elektronendichte am Metall gelingt die Protonierung bereits mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ in Toluol (Verhältnis 1:10)^[140]. Mit $\text{C}_6\text{R}_6\text{M}(\text{CO})_2\text{PMMe}_2\text{Ph}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) als Edukt ist es gelungen, die Bildung von zwei Isomeren $[\text{C}_6\text{R}_6\text{MH}(\text{CO})_2\text{PMMe}_2\text{Ph}]^+$ (mit H und PMMe_2Ph in *cis*- bzw. *trans*-Position) NMR-spektroskopisch nachzuweisen und ihre Umlagerung zu studieren^[141]. Für die Isolierung stabiler Salze des Typs $[\text{C}_6\text{R}_6\text{MHL}_3]\text{X}$ muß man allerdings von Tris(phosphan)-Komplexen wie $\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{PMPh}_2)_3$ oder $\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{PMMe}_2\text{Ph})_3$ ausgehen, die mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ oder HCl in Ethanol zu den Hydridomolybdän-Kationen reagieren^[142]. Überraschenderweise zersetzen sich die zu $\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{PR}_3)_3$ strukturanalogen Manganverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{PR}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{OMe}, \text{OEt}$)^[143] rasch bei Zugabe von Säure, so daß über die Existenz von Hydridokomplexen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MnH}(\text{PR}_3)_3]^+$ noch nichts gesagt werden kann.

Von den bisher bekannten Arenruthenium- und -osmium-Verbindungen mit d⁶-Elektronenkonfiguration sind die Dihydridokomplexe $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuH}_2(\text{P}(i\text{Pr})_3)_2$, $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}_2(\text{PR}_3)$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) und $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}_2(\text{P}(i\text{Pr})_3)_2$ Metall-Basen^[144]. Sie reagieren bereits bei -78°C mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{NH}_4\text{PF}_6$ oder HBF_4 in Ether zu den Kationen $[\text{C}_6\text{R}_6\text{MH}_3(\text{PR}_3)]^+$, die bei Raumtemperatur in Lösung eine fluktuierende Struktur haben. Dieses Verhalten entspricht dem der Kationen $[\text{MH}_3(\text{PMMe}_3)_4]^+$, in denen das Metall ebenfalls die Oxidationszahl +4 hat und die aus $\text{MH}_2(\text{PMMe}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) und NH_4PF_6 entstehen^[145]. Besonders anzumerken ist, daß der 224 entsprechende Komplex 226 bei der Protonierung kein einkerniges, sondern ein zweikerniges Kation ergibt^[146]; die geringe Tendenz des Rhodiums, Verbindungen mit der Oxidationszahl +5 zu bilden (wie sie in einem Kation des Typs



$[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}_3(\text{PR}_3)]^+$ vorliegen würde), macht sich hier offensichtlich bemerkbar.

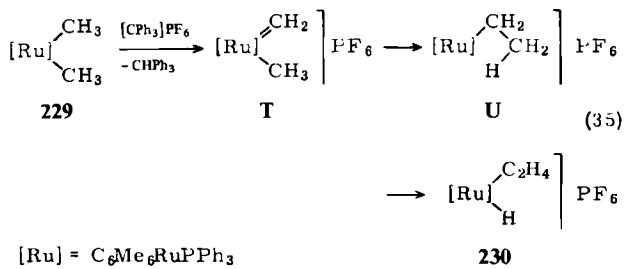
Neben den Dihydrido- reagieren auch die analogen Dimethylruthenium(II)-Komplexe mit Brønsted-Säuren. Die bisher bekannten Reaktionen von 229 sind in Schema 27 zusammengefaßt^[144b, 147]. Der Befund, daß die Liganden H^- und CH_3^- in ihrem σ -Donorvermögen vergleichbar sind, läßt vermuten, daß auch 229 primär am Metall protoniert wird und danach eine reduktive Eliminierung (unter CH_4 -Abspaltung) eintritt. Die Cyclopentadienyl-(dimethyl)cobalt-Verbindungen ($\text{C}_5\text{H}_4\text{R}'\text{Co}(\text{CH}_3)_2\text{PMMe}_3$ ($\text{R}' = \text{H}, i\text{Pr}, t\text{Bu}$) verhalten sich analog^[148]. Die aus diesen und Trifluoressigsäure im Überschuß erhaltenen Bis(trifluoracetato)-Komplexe ($\text{C}_5\text{H}_4\text{R}'\text{Co}(\text{OCOCF}_3)_2\text{PMMe}_3$ liefern mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ in einer Reihe von Folgeschritten die in Schema 3 aufgeführten Phosphonat-Verbindungen, womit sich der Kreis zum Ausgangspunkt unserer Untersuchungen über elektronenreiche Halbsandwich-Komplexe schließt.



Schema 27. $[\text{Ru}] = \text{C}_6\text{Me}_6\text{RuPPh}_3$.

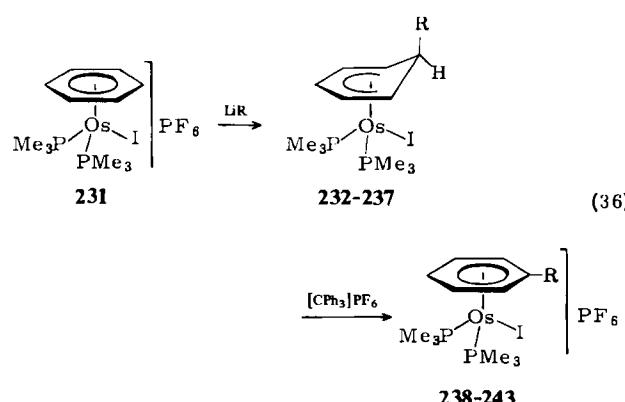
Verbindung 229 setzt sich nicht nur mit HBF_4 oder $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, sondern auch mit Lewis-Säuren wie $[\text{CPh}_3]^+$ sehr leicht um. Dabei entsteht in hoher Ausbeute der Ethylen(hydrido)-Komplex 230, dessen Struktur röntgenographisch gesichert ist^[149]. Das Solvens nimmt an dieser Reaktion nicht teil, wie aus Markierungsexperimenten hervorgeht. Zum Mechanismus der CC-Verknüpfung ist anzunehmen, daß primär durch Angriff des Trityl-Kations an einer Ru–CH₃-Bindung ein Hydrid-Ion eliminiert wird und sich aus der Zwischenstufe T durch intramolekulare Umlagerung die koordinativ ungesättigte Ethylverbindung U bildet. Diese stabilisiert sich unter β -H-Verschiebung zu 230.

Cooper et al. haben eine analoge Umwandlung einer $\text{M}(\text{CH}_3)_2^-$ in eine $\text{MH}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ -Gruppe für $\text{M} = (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}$ gefunden^[150]. In diesem Fall ließ sich zeigen, daß im Primärschritt ein Elektronentransfer von der Dimethylverbindung zum Trityl-Kation stattfindet und das Trityl-Radikal mit der paramagnetischen Spezies $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{CH}_3)_2]^+$ rea-



giert. Für einen entsprechenden radikalischen Verlauf gibt es bei der Bildung von **230** (wie auch bei der des homologen Osmiumkomplexes^[144b]) keine Hinweise. Die CC-Verknüpfung bei der Umwandlung von T in U [siehe Reaktion (35)] ist im übrigen ein Modellfall für einen Elementarschritt der heterogenen Fischer-Tropsch-Synthese. Die heute weitgehend akzeptierte Vorstellung zum Mechanismus dieses Prozesses geht davon aus, daß sich an der Oberfläche des Katalysators CH₂- und CH₃-Gruppen bilden und sich die Kette durch sukzessive Insertion von Methyleneinheiten in Metall-Alkyl-Bindungen aufbaut^[151]. Durch β-H-Eliminierung (analog wie bei der Umwandlung von U zu **230**) bilden sich dann α-Olefine, die Primärprodukte der Fischer-Tropsch-Synthese sind.

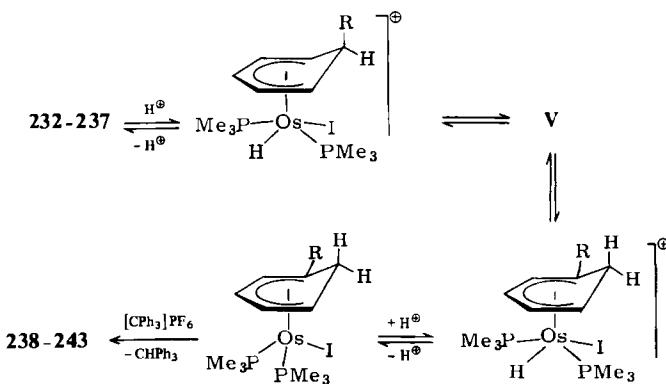
Ein Metall-d⁶-System, das protonierbar ist und im Zusammenhang mit den Versuchen zur Synthese der Metall-Base C₆H₆Os(PMe₃)₂ gefunden wurde, sei abschließend erwähnt. Verbindung 231, die – wie in Schema 24 angedeutet – mit NaC₁₀H₈ nicht zu C₆H₆Os(PMe₃)₂ reduziert werden kann, reagiert mit Organolithium-Verbindungen LiR unter *exo*-Addition des Carbanions an den aromatischen Ring zu den Cyclohexadienyl-Komplexen 232–237^[152]. Deren Umsetzungen mit [CPh₃]PF₆ ergeben unter Bildung von CPh₃ die ringsubstituierten Arenosmium(II)-Verbindungen 238–243. Dieses Ergebnis überrascht insofern, als es bisher nur wenige Beispiele dafür gibt, daß Cyclohexadienylmetall-Komplexe (η^5 -C₆H₆R)ML_n, in denen der Rest R in *exo*-Position ist, mit Tritylsalzen unter Hydrideliminierung reagieren^[153].



232, 238: R = Me **235, 241:** R = *n*Bu
233, 239: R = Et **236, 242:** R = *t*Bu
234, 240: R = *n*Pr **237, 243:** R = Ph

Mechanistische Untersuchungen über die Umwandlung von 232–237 in 238–243 zeigen, daß die Hydridabstraktion nicht direkt und nur in Gegenwart von Protonen (z. B. aus $[CPh_3]^+$ in Aceton gebildet) stattfindet^[154]. Im Primär-schritt entsteht durch Säure/Base-Reaktion ein Hydrido-

osmium(IV)-Kation, das mit $R = t\text{Bu}$ als PF_6^- -Salz isolierbar ist, in den anderen Fällen jedoch sehr rasch intramolekular isomerisiert, so daß der Rest R sich im olefinischen Teil des Rings befindet. In der Zwischenstufe V könnte ein Cyclohexadienligand (entstanden durch H-Verschiebung vom Metall zum Atom C¹) oder eine OsCH_2 -Dreizentrenbindung – wie in ähnlichen Mangankomplexen^[155] – vorliegen. Die Deprotonierung des aus V gebildeten Hydridometall-Kations (das mit R = Me und $n\text{Bu}$ ebenfalls als PF_6^- -Salz isoliert wurde) liefert eine Cyclohexadienyl-Verbindung mit einer CH_2 -Gruppe im Ring, die dann mit $[\text{CPh}_3]^+$ unter Hydrideliminierung reagiert.



Schema 28.

Die in Schema 28 zusammengefaßte Reaktionsfolge beweist, daß auch die Komplexe 232-237 metall-basisch sind. Die beiden Trimethylphosphan-Liganden verleihen dem Metallatom offenbar eine relativ hohe Elektronendichte, so daß es ein Proton addieren kann. Analog zu 232-237 verhalten sich die von *Bruce* et al. kürzlich synthetisierten Cyclopentadienylruthenium(II)- und -osmium(II)-Verbindungen $C_5H_5MX(PMe_3)_2$ ($M = Ru$, $X = Cl$; $M = Os$, $X = Br$), die mit HPF_6 ebenfalls stabile Hydridometall-Kationen bilden^[156]. Es mehren sich somit die Beispiele, daß nicht nur Halbsandwich-Komplexe mit d^8 -, sondern auch mit d^6 -Elektronenkonfiguration zu oxidativen Additionsreaktionen befähigt sind.

4. Resümee und Ausblick

Nach den quadratisch-planaren Verbindungen des Vaska-Typs (einschließlich des Wilkinson-Katalysators) haben sich in den letzten zehn Jahren durch die hier zusammengefaßten Untersuchungen die Halbsandwich-Komplexe $C_5R_5ML_2$ und $C_6R_6ML_2$ als eine weitere Gruppe von *Metall-Basen* mit d^8 -Zentralatom in der Koordinationschemie etabliert. Die Nucleophilie dieser Metall-Basen wird – wie zahlreiche Beispiele dokumentieren – in erster Linie vom Donorvermögen der Liganden C_nR_n und L bestimmt. Je höher dieses ist und je mehr Elektronendichte dadurch auf das Metall übertragen wird, desto leichter ist der Angriff eines Elektrophils möglich. Daß dabei zwischen den Cyclopentadienyl- und den Arenmetall-Verbindungen nur graduelle Unterschiede bestehen, zeigen die bisher durchgeföhrten Untersuchungen und machen auch MO-Rechnungen von Hoffmann und Albright verständlich^[157]. Aus den MO-Rechnungen geht hervor, daß die Halbsandwich-Komplexe C_nR_nML , ($n=5$ oder 6) ein energetisch relativ

hochliegendes Molekülorbital enthalten, welches bezüglich der Metall-Ligand-Bindungen nicht-bindenden Charakter hat und dessen Elektronendichtevertteilung wie in Figur 2 veranschaulicht werden kann.

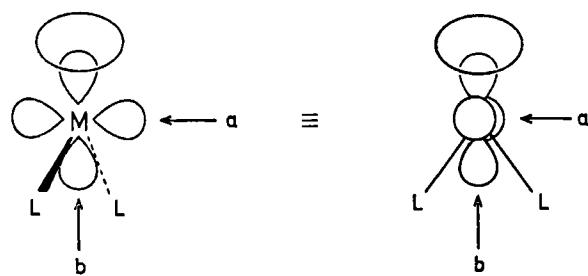


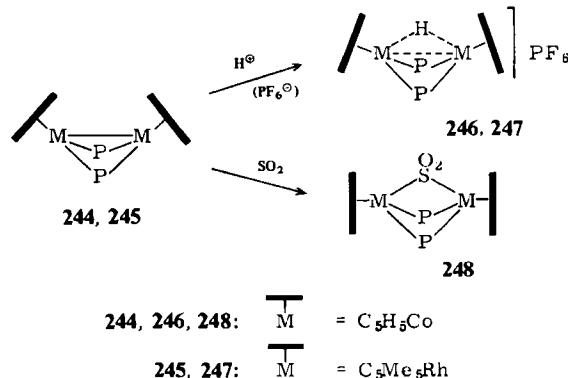
Fig. 2. Elektronendichtevertteilung in einem besetzten MO von $C_5R_5ML_2$ oder $C_6R_6ML_2$ [157].

Dieses MO (das in seiner „Form“ dem d_{z^2} -Orbital des Metallatoms in einem planaren d^8 -System sehr stark ähnelt) ist – um Roald Hoffmann zu zitieren^[158] – „the spearhead of nucleophilic activity of the compounds $C_nR_nML_2$ “. Diese „Speerspitze“ übertrifft in ihrer Nucleophilie offensichtlich noch das Phosphoratom eines Phosphans, wie die Reaktion von $C_5Me_5Rh(CO)(PMe_2PMe_2)$ mit Methyliodid (die über das Kation $[C_5Me_5RhCH_3(CO)(PMe_2PMe_2)]^+$ zu $C_5Me_5Rh(COCH_3)(PMe_2PMe_2)I$ führt) zeigt^[38]. In Einklang damit ergibt sich aus kinetischen Messungen von Pearson und Figdore^[159], daß die Komplexe $C_5H_5M(CO)PPh_3$ ($M=Co, Rh, Ir$) bei Raumtemperatur etwa 10- bis 100mal schneller methyliert werden als PPh_3 .

Neben den elektronischen Ursachen, die den metall-basischen Charakter der Halbsandwich-Komplexe $C_5R_5ML_2$ und $C_6R_6ML_2$ bedingen, dürfen für das Verständnis der Reaktivität jedoch auch die sterischen Gegebenheiten nicht ganz außer acht gelassen werden. Die bisherigen Ergebnisse belegen zwar, daß eine beachtlich große Zahl von Elektrophilen zu einer Addition am Metall unter Knüpfung einer Metall-Element-Bindung fähig ist, sie zeigen aber auch, daß bei Verwendung sperriger (raumerfüllender) Lewis-Säuren häufig Radikalreaktionen, nicht selten von Zersetzung begleitet, eintreten. Zur Erklärung dieses Verhaltens muß man darauf hinweisen, daß das Metall in den Fünfring- und Sechsring-ML₂-Komplexen – wie es auch Figur 2 veranschaulicht – recht gut durch die Liganden abgeschirmt ist und ein größeres Elektrophil nicht so leicht seinen Weg zum nucleophilen Zentrum findet. Die Reaktivität geht in einigen Fällen direkt mit der Raumerfüllung von L (ausgedrückt durch den Tolmanschen Ketgenwinkel^[160]) parallel; z.B. nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion von $C_5H_5CoL_2$ mit Methyliodid mit zunehmender Größe der Liganden L (gemäß $PMe_3 < PMe_2Ph < PEt_3 < PMePh_2 < PPh_3$) ab^[161].

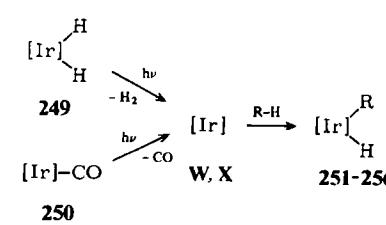
Interessanterweise ist die Metall-Basizität von Cyclopentadienylcobalt- und -rhodium-Verbindungen nicht nur auf Verbindungen mit *einem* Zentralatom beschränkt. Die Zweikernkomplexe 244^[162] und 245^[163] (in denen die beiden Metallatome *formal* ähnlich wie in $C_5R_5M(PMe_3)_2$ koordiniert sind, zusätzlich aber noch eine Metall-Metall-Bindung bilden) reagieren z.B. mit Brønsted-Säuren und mit SO_2 ebenfalls unter elektrophiler Addition^[162-164]. Die bei der Protonierung entstehende Hydridobrücke läßt sich

mit Lewis-Basen öffnen und ermöglicht so die Herstellung zweikerniger Cobalt(III)- und Rhodium(III)-Hydridokomplexe. Diese sind potentielle Reduktionsmittel und können intramolekular z.B. einen Isocyanid- in einen Formimidoyl- und einen Alkin- in einen Vinylliganden umwandeln^[165]. Ein Brückenschlag zur Reaktivität von Metallclustern (und vielleicht auch von Metallooberflächen) deutet sich damit an.



Schema 29. $P = PMe_2$.

Wie geht es weiter? Ein außerordentlich aktuelles Thema – mit der Chemie der Metall-Basen $C_nR_nML_2$ zu mindest indirekt verknüpft – ist die durch Metalle bewirkte „Aktivierung“ (konkreter: Spaltung) von C–H-Bindungen^[166]. Obwohl es noch keine konkreten Hinweise dafür gibt, daß Verbindungen des Typs $C_5R_5ML_2$ oder $C_6R_6ML_2$ direkt mit aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen reagieren, sind die Fragmente $[C_5R_5ML]$ und $[C_6R_6ML]$ offensichtlich dazu imstande. So haben Janowicz und Bergman^[167] sowie unabhängig davon Hoyano und Graham^[168] kürzlich gefunden (siehe Schema 30), daß bei UV-Bestrahlung sowohl von 249 als auch von 250 in Benzol, Cyclohexan oder Neopantan eine oxidative Addition unter Bildung der entsprechenden Aryl(hydrido)- bzw. Alkyl(hydrido)iridium-Komplexe $C_5Me_5IrH(R)L$ ($R = Ph, C_6H_{11}, CH_2CMe_3$) stattfindet. Die Autoren nehmen an, daß bei diesen Umsetzungen zunächst eine 16-Elektronen-Spezies $[C_5Me_5IrL] (W, X)$ gebildet wird, welche dann mit einer C–H-Bindung des Kohlenwasserstoffs reagiert.

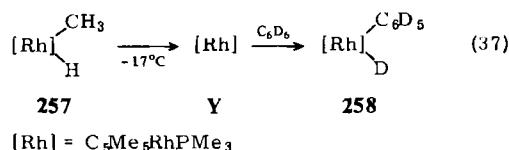


249, 251-253, W : $[Ir] = C_5Me_5IrPMes_3$
250, 254-256, X : $[Ir] = C_5Me_5IrCO$

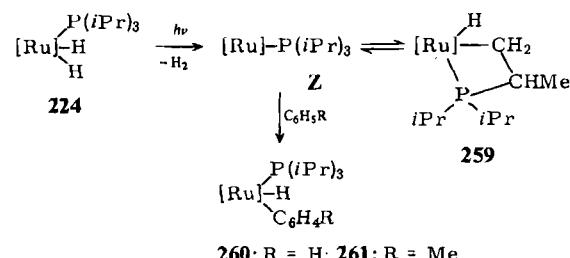
Schema 30.

In den letzten Monaten bekannt gewordene Resultate zeigen, daß nicht nur Iridium-, sondern auch analoge Rhodium- und Ruthenium-Verbindungen eine solche C–H-Bindungsspaltung bewirken können. Die Tieftemperaturphotolyse von $C_5Me_5RhH_2(PMe_3)$ in reinem Propan ergibt den spektroskopisch nachweisbaren Komplex $C_5Me_5RhH-(nPr)PMe_3$, der bei $-15^\circ C$ unter reduktiver Eliminierung

von C_3H_8 zerfällt, mit $CHBr_3$ jedoch das stabile Produkt $C_5Me_5Rh(nPr)(PMe_3)Br$ bildet^[169]. Die aus $C_5Me_5RhCH_3(PMe_3)Cl$ hergestellte Hydrido(methyl)-Verbindung 257 ist ebenfalls äußerst labil und ergibt in C_6D_6 sehr rasch den Komplex 258^[169].



Mit anderen Phosphanliganden als PMe_3 ist die Stabilisierung einer Zwischenstufe wie W oder Y [siehe Schema 30 und Reaktion (37)] auch durch intramolekulare C–H-Addition möglich^[170]. So gelingt es z. B., durch Photolyse von 224 bei Raumtemperatur in C_6H_{12} oder C_6D_{12} die Verbindung 259 zu erzeugen und sowohl elementaranalytisch als auch NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. Beim Lösen von 259 in Benzol oder Toluol bildet sich in einer Dunkelreaktion der entsprechende Aryl(hydrido)-Komplex 260 bzw. 261, wobei vermutlich die Zwischenstufe Z die eigentlich reagierende Spezies ist. Diese C–H-Bindungsspaltung ohne gleichzeitige Bestrahlung bietet möglicherweise eine Chance, auch noch andere, empfindlichere Kohlenwasserstoffe mit Übergangsmetallen umzusetzen und damit dem Studium der „C–H-Aktivierung“ einen weiteren Impuls zu geben.



Schema 31. $[\text{Ru}] = C_6H_6\text{Ru}$.

Shriner schrieb in seinem 1970 erschienenen Aufsatz, der den Begriff der *Metall-Basizität* populär machte, „it can be anticipated that metal basicity will become an increasingly important concept because current vigorous activity in the synthesis of new low oxidation-state complexes will lead to new metal bases and because available spectroscopic tools allow convenient recognition of metal base interaction with Lewis acids“^[5]. Diese Erwartung hat sich, nicht zuletzt durch die Untersuchungen zum Verhalten elektronenreicher Halbsandwich-Komplexe, durchaus erfüllt. Vielleicht gelingt es, den d^8 -Systemen des Typs $C_nR_nML_2$ bzw. C_nR_nML' mit $M = Fe^0, Ru^0$ und Os^0 sowie Co^I, Rh^I und Ir^I als Zentralatomen demnächst auch solche mit Ni^{II} , Pd^{II} und Pt^{II} an die Seite zu stellen und damit die Palette der nucleophilen Übergangsmetall-Verbindungen noch einmal zu bereichern.

Mein Dank gilt zuallererst meinen Mitarbeitern, die an den angeführten eigenen Arbeiten beteiligt waren und deren Namen in den Literaturzitaten angegeben sind. Ohne ihr Engagement und ihre Begeisterungsfähigkeit wäre die Erschließung des hier behandelten Gebietes nicht gelungen. Zu-

danken habe ich weiterhin den Kollegen, die durch zahlreiche Röntgen-Strukturanalysen zum Gelingen der Untersuchungen beigetragen haben. Es sind dies Dr. C. Burschka, Dr. G. Evrard, Prof. Dr. C. Krüger, Prof. Dr. U. Schubert sowie Prof. Dr. M. L. Ziegler und ihre Mitarbeiter. Zum erreichten Erfolg trug schließlich auch in hohem Maße die Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie sowie die Firmen BASF, Bayer und Degussa bei, für die auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei. Ein aufrichtiges Wort des Dankes gebührt – last but not least – Professor Sir Jack Lewis, Cambridge (U. K.), der es durch seine Einladung ermöglichte, daß dieser Aufsatz in der stimulierenden Atmosphäre des Chemical Laboratory an der Lensfield Road und im Robinson College entstand.

Eingegangen am 7. Juli 1983 [A 478]

- [1] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch. B9* (1954) 503.
- [2] E. O. Fischer, H. P. Fritz, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1 (1959) 56.
- [3] G. Wilkinson, F. A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.* 1 (1959) 1.
- [4] G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade: *Organometallic Compounds. Vol. II*, Chapman and Hall, London 1968.
- [5] D. F. Shriner, *Acc. Chem. Res.* 3 (1970) 231.
- [6] a) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 335; b) J. P. Collman, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* 7 (1968) 53; c) J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* 3 (1970) 386.
- [7] A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1962, 3653.
- [8] D. J. Cook, J. L. Dawes, R. D. W. Kemmitt, *J. Chem. Soc. A* 1967, 1547.
- [9] I. N. Nowell, D. R. Russell, *Chem. Commun.* 1967, 817.
- [10] J. L. Dawes, R. D. W. Kemmitt, *J. Chem. Soc. A* 1968, 1072.
- [11] a) A. J. Oliver, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 243; b) A. J. Oliver, W. A. G. Graham, *ibid.* 9 (1970) 2653; c) A. J. Hart-Davis, W. A. G. Graham, *ibid.* 9 (1970) 2658; d) A. J. Oliver, W. A. G. Graham, *ibid.* 10 (1971) 1165; e) A. J. Hart-Davis, W. A. G. Graham, *ibid.* 10 (1971) 1653.
- [12] T. Kruck, W. Hieber, W. Lang, *Angew. Chem.* 78 (1966) 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 247.
- [13] V. Harder, J. Müller, H. Werner, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1.
- [14] B. Juthani, Dissertation, Universität Würzburg 1980.
- [15] H. Yamazaki, N. Hagiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 2260.
- [16] B. Klingert, H. Werner, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1450.
- [17] H. Werner, W. Hofmann, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3481.
- [18] H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.* 139 (1977) 157.
- [19] H. Werner, W. Hofmann, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2681.
- [20] H. Werner, B. Heiser, B. Klingert, R. Dölfel, *J. Organomet. Chem.* 240 (1982) 179.
- [21] P. V. Rinze, J. Lorberth, H. Nöth, B. Stutte, *J. Organomet. Chem.* 19 (1969) 399.
- [22] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* 64 (1974) 393.
- [23] F. Faraone, G. Tresoldi, G. A. Loprete, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 933.
- [24] H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) C 63.
- [25] H. Werner, A. Höhn, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe A. Höhn, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1983.
- [26] H. Neukomm, H. Werner, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 1067.
- [27] H. Werner, L. Hofmann, W. Paul, *J. Organomet. Chem.* 236 (1982) C 65.
- [28] H. Werner, R. Feser, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 351.
- [29] H. Werner, R. Feser, W. Buchner, *Chem. Ber.* 112 (1979) 834.
- [30] R. A. Jones, F. M. Real, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 126.
- [31] H. Werner, R. Feser, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 689.
- [32] R. A. Jones, F. M. Real, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 511.
- [33] R. Feser, Dissertation, Universität Würzburg 1981; R. Feser, L. Hofmann, H. Werner, noch unveröffentlicht.
- [34] H. G. Schuster-Woldan, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1657.
- [35] A. Spencer, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 171 (1979) 219.
- [36] T. Aviles, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1116.
- [37] R. Feser, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 233 (1982) 193.
- [38] H. Werner, B. Klingert, *J. Organomet. Chem.* 218 (1981) 395.
- [39] L. Hofmann, H. Werner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [40] R. Cramer, L. P. Seiwel, *J. Organomet. Chem.* 92 (1975) 245.
- [41] W. Hofmann, Dissertation, Universität Würzburg 1980.

- [42] H. Werner, S. Lotz, B. Heiser, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) 197.
- [43] P. M. Maitlis, *Chem. Soc. Rev.* 10 (1981) 1.
- [44] J. W. Kang, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* 26 (1971) 393.
- [45] a) F. Calderazzo, *Angew. Chem.* 89 (1977) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 299; J. Plank, D. Riedel, W. A. Herrmann, *ibid.* 92 (1980) 961 bzw. 19 (1980) 937.
- [46] R. D. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4717.
- [47] L. P. Scowell, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2560.
- [48] H. Werner, *Angew. Chem.* 89 (1977) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 1.
- [49] V. Harder, E. Dubler, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 71 (1974) 427.
- [50] W. Kläui, K. Dehnische, *Chem. Ber.* 111 (1978) 451.
- [51] D. K. Towle, S. J. Landon, T. B. Brill, T. H. Tulip, *Organometallics* 1 (1982) 295.
- [52] H. Neukomm, Dissertation, Universität Zürich 1976.
- [53] Zur kürzlich gelungenen Synthese von Dreikernkomplexen der Zusammensetzung $[C_3MeRh(\mu-P(OMe)_2O)_3M(\mu-P(OMe)_2O)_3RhC_3Me_3]$ siehe: W. Kläui, H. Otto, W. Eberspach, E. Buchholz, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1922.
- [54] H. Neukomm, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 108 (1976) C26.
- [55] H. Werner, H. Neukomm, W. Kläui, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 326.
- [56] H. Werner, R. Feser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 458 (1979) 301.
- [57] H. Werner, Tri Ngo-Khac, R. Feser, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe auch: H. Werner, Tri Ngo-Khac, D. Friebel, P. Köhler, D. Reinen, *Z. Naturforsch.* B36 (1981) 322.
- [58] H. Werner, W. Hofmann, *Chem. Ber.* 115 (1982) 127.
- [59] U. Schubert, R. Werner, L. Zinner, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 253 (1983) 363.
- [60] K. Dey, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 137 (1977) C28; *Chem. Ber.* 112 (1979) 823.
- [61] K. Dey, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [62] W. Hofmann, W. Buchner, H. Werner, *Angew. Chem.* 89 (1977) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 795.
- [63] T. A. Albright, R. Hoffmann, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1578.
- [64] R. K. Pomeroy, D. J. Harrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 661.
- [65] D. L. Morse, M. S. Wrighton, *J. Organomet. Chem.* 125 (1977) 71.
- [66] a) R. J. McKinney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 603; b) *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2051.
- [67] R. Eisenberg, D. E. Hendriksen, *Adv. Catal.* 28 (1979) 119.
- [68] M. C. Baird, G. Wilkinson, *Chem. Commun.* 1966, 514; *J. Chem. Soc. A* 1967, 865.
- [69] M. C. Baird, G. Wilkinson, *Chem. Commun.* 1966, 267.
- [70] H. Werner, K. Leonhard, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 291.
- [71] H. Werner, O. Kolb, *Angew. Chem.* 91 (1979) 930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 865.
- [72] H. Werner, O. Kolb, U. Schubert, K. Ackermann, *Angew. Chem.* 93 (1981) 583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 593.
- [73] O. Kolb, Dissertation, Universität Würzburg 1983.
- [74] H. Werner, M. Ebner, W. Bertleff, U. Schubert, *Organometallics* 2 (1983) 891.
- [75] H. Werner, O. Kolb, R. Feser, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 283.
- [76] G. R. Clark, T. J. Collins, K. Marsden, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* 157 (1978) C23.
- [77] B. D. Domeck, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2397.
- [78] H. Werner, O. Kolb, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* 240 (1982) 421.
- [79] a) W. Strohmeier, *Angew. Chem.* 76 (1964) 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 730; b) E. O. Fischer, M. Herberhold: *Essays in Coordination Chemistry, Exper. Suppl. IX*, Birkhäuser, Basel 1964, S. 259.
- [80] H. Werner, B. Juthani, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) 211.
- [81] O. Kolb, H. Werner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 202.
- [82] G. Evrard, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [83] H. Werner, O. Kolb, U. Schubert, noch unveröffentlicht.
- [84] H. Werner, B. Heiser, A. Kühn, *Angew. Chem.* 93 (1981) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 301.
- [85] H. Werner, B. Heiser, U. Schubert, noch unveröffentlicht; siehe: B. Heiser, Dissertation, Universität Würzburg 1983.
- [86] H. Werner, B. Heiser, C. Burschka, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3069.
- [87] B. Heiser, H. Werner, M. L. Ziegler, noch unveröffentlicht.
- [88] a) J. Fortune, A. R. Manning, *J. Organomet. Chem.* 190 (1980) C95; b) A. R. Manning, persönliche Mitteilung.
- [89] a) K. Stanley, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6598; b) H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 186.
- [90] Weitere Arbeiten hierzu siehe: a) J. W. Byrne, H. V. Blaser, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3871; b) J. W. Byrne, J. R. Kress, J. A. Osborn, L. Picard, R. E. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 662; c) H. F. Klein, R. Hammer, J. Groß, U. Schubert, *Angew. Chem.* 92 (1980) 835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 809; d) R. B. A. Pardy, M. J. Taylor, E. C. Constable, J. D. Mersh, J. M. K. Sanders, *J. Organomet. Chem.* 231 (1982) C25.
- [91] S. Otsuka, A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 245.
- [92] U. Schubert, P. Erk, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [93] K. Leonhard, H. Werner, *Angew. Chem.* 89 (1977) 656; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 649.
- [94] H. Werner, J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1022; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) Nr. 12.
- [95] J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 95 (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 414.
- [96] a) B. A. Antonova, N. E. Kolobova, P. V. Petrovsky, B. V. Lokshin, N. S. Obezuk, *J. Organomet. Chem.* 137 (1977) 55; b) M. I. Bruce, R. C. Wallis, *Aust. J. Chem.* 32 (1979) 1471; c) A. Davison, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2455.
- [97] J. Wolf, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [98] a) U. Behrens, F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* 118 (1976) C41; b) D. Wormsbächer, F. Edelmann, U. Behrens, *Chem. Ber.* 114 (1981) 153; 115 (1982) 1332.
- [99] M. Green, R. B. L. Osborn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* 1970, 944.
- [100] H. Schmidbaur, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 27 (1979) 620.
- [101] R. Feser, H. Werner, *Angew. Chem.* 92 (1980) 960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 940.
- [102] L. Hoffmann, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1981.
- [103] H. R. Christen: *Grundlagen der organischen Chemie*, Verlag Sauerländer-Diesterweg-Salle, Aarau-Frankfurt/Main 1970, Kap. 18.
- [104] H. F. Klein, R. Hammer, *Angew. Chem.* 88 (1976) 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 42.
- [105] J. R. Moss, J. C. Spiers, *J. Organomet. Chem.* 182 (1979) C20.
- [106] N. J. Kermode, M. F. Lappert, B. W. Skelton, A. H. White, J. Holton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 698.
- [107] H. Werner, R. Feser, W. Paul, L. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* 219 (1981) C29.
- [108] B. Heiser, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1980.
- [109] W. Paul, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1981.
- [110] W. Paul, H. Werner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 316; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 396.
- [111] G. Müller, C. Krüger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [112] a) T. J. Collins, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 901; b) C. E. L. Headford, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* 244 (1983) C53.
- [113] M. Herberhold, W. Ehrenreich, W. Bühlmeyer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 315.
- [114] W. A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 95 (1983) 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 314; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 363.
- [115] H. Werner, W. Paul, G. Müller, C. Krüger, noch unveröffentlicht.
- [116] H. Werner, W. Paul, *J. Organomet. Chem.* 236 (1982) C71.
- [117] L. Hofmann, H. Werner, noch unveröffentlicht.
- [118] a) E. O. Fischer, H. Werner: *Metal π-Complexes, Vol. 1* (Complexes with Di- and Oligo-olefinic Ligands), Elsevier, Amsterdam 1966; b) J. Müller, C. G. Kreiter, B. Mertschenk, S. Schmitt, *Chem. Ber.* 108 (1975) 273; c) P. Pertici, G. Vitulli, M. Paci, L. Porri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1961, zit. Lit.
- [119] H. Werner, R. Werner, *Angew. Chem.* 90 (1978) 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 683.
- [120] a) D. L. William-Smith, L. R. Wolf, P. S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4042; b) R. Middleton, J. R. Hull, S. R. Simpson, C. H. Tomlinson, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 120.
- [121] S. R. Weber, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* 127 (1977) 45.
- [122] a) S. D. Ittel, C. A. Tolman, *J. Organomet. Chem.* 172 (1979) C47; b) S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3874; c) S. D. Ittel, C. A. Tolman, *Organometallics* 1 (1982) 1432.
- [123] R. Werner, H. Werner, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3781.
- [124] H. Werner, R. Werner, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3766.
- [125] H. Kletzin, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1981.
- [126] D. R. Robertson, T. A. Stephenson, T. Arthur, *J. Organomet. Chem.* 162 (1978) 121.
- [127] R. Werner, H. Werner, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2074.
- [128] R. Werner, H. Werner, *Angew. Chem.* 93 (1981) 826; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 793.
- [129] E. L. Muettterties, J. R. Bleke, A. C. Sievert, *J. Organomet. Chem.* 178 (1979) 197.
- [130] K. Zenkert, H. Werner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [131] a) R. Weinand, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1982; b) H. Werner, R. Weinand, *Z. Naturforsch.* B38 (1983), im Druck.
- [132] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.
- [133] H. Werner, R. Feser, R. Werner, *J. Organomet. Chem.* 181 (1979) C7.
- [134] R. Werner, Dissertation, Universität Würzburg 1982.
- [135] a) R. Werner, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 210 (1981) C11; b) H. Werner, R. Werner, *Chem. Ber.* 116 (1983), im Druck.
- [136] H. Werner, R. Werner, *J. Organomet. Chem.* 174 (1979) C67.
- [137] K. R. Grundy, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* 216 (1981) 255.
- [138] C. P. Lillya, R. A. Sahatjian, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 889.
- [139] B. V. Lokshin, V. I. Zdanovich, N. K. Baranetskaya, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* 37 (1972) 331, 339.

- [140] L. A. Fedorov, P. V. Petrovskii, E. I. Fedin, N. K. Baranetskaya, V. I. Zdanovich, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* 99 (1975) 297.
- [141] T. C. Flood, E. Rosenberg, A. Sarhangi, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4334.
- [142] M. L. H. Green, L. C. Mitchard, W. E. Silverthorn, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2929.
- [143] H. Werner, B. Juthani, *J. Organomet. Chem.* 129 (1977) C 39.
- [144] a) H. Werner, H. Kletzin, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) C 59; b) H. Kletzin, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe H. Kletzin, Dissertation, Universität Würzburg, in Vorbereitung.
- [145] a) H. Werner, J. Gotzig, *Organometallics* 2 (1983) 547; b) J. Gotzig, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [146] H. Werner, J. Wolf, *Angew. Chem.* 94 (1982) 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 296.
- [147] H. Werner, H. Kletzin, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) 289.
- [148] W. Hofmann, H. Werner, *Chem. Ber.* 115 (1982) 119.
- [149] H. Kletzin, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 95 (1983) 49; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1983) 46.
- [150] J. C. Hayes, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5570.
- [151] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117.
- [152] H. Werner, R. Werner, C. Burschka, *Chem. Ber.* 116 (1983), im Druck.
- [153] a) I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C* 1969, 2024; b) A. N. Nesmeyanov, N. A. Volkenau, L. S. Shilovtseva, V. A. Petrakova, *J. Organomet. Chem.* 85 (1975) 365.
- [154] R. Werner, H. Werner, *Chem. Ber.* 116 (1983), im Druck.
- [155] M. Brookhart, W. Lamanna, W. R. Pinhas, *Organometallics* 2 (1983) 638.
- [156] M. I. Bruce, I. B. Tomkins, F. S. Wong, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 687.
- [157] T. A. Albright, R. Hoffmann, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe auch: P. Hofmann, *Angew. Chem.* 89 (1977) 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 536.
- [158] R. Hoffmann, persönliche Mitteilung (7. Juni 1976).
- [159] R. G. Pearson, P. E. Figgore, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1541.
- [160] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* 77 (1977) 313.
- [161] W. Hofmann, Dissertation, Universität Würzburg 1980.
- [162] a) H. Werner, W. Hofmann, *Angew. Chem.* 91 (1979) 172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 158; b) H. Werner, W. Hofmann, R. Zolk, L. F. Dahl, J. Kocal, A. Kühn, *Organometallics*, im Druck.
- [163] B. Klingert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 252 (1983) C 47.
- [164] W. Hofmann, H. Werner, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1088; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1014.
- [165] a) R. Zolk, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 252 (1983) C 53; b) H. Werner, B. Klingert, R. Zolk, noch unveröffentlicht.
- [166] a) G. W. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley-Interscience, New York 1980; b) F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982, Kap. 29; *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York 1980.
- [167] A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 352.
- [168] J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3723.
- [169] W. D. Jones, F. J. Feher, *Organometallics* 2 (1983) 562.
- [170] a) H. Werner, Hauptvortrag XII. Sheffield-Leeds International Symposium on Organometallic, Inorganic and Catalytic Chemistry, Sheffield 28. März 1983; b) H. Kletzin, H. Werner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 873.

Elektrochemie schwarzer Kohlenstoffe

Von Jürgen O. Besenhard* und Heinz P. Fritz

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Kohlenstoff-„Modifikationen“ zeigen – sofern sie überwiegend die Schichtstruktur des Graphits aufweisen – 1) elektronische Leitfähigkeit, 2) die Fähigkeit, Ionen oder Moleküle zwischen die Schichten des Gitters einzulagern, und 3) die Fähigkeit, über funktionelle Gruppen ihrer Oberflächen (im wesentlichen der Schichtränder) zu reagieren. Dem ersten Aspekt verdanken sie ihre Anwendung als „inertes“ Elektrodenmaterial; darauf sei hier nicht näher eingegangen. Die Kombination der Punkte 1) und 2) eröffnet die Möglichkeit der elektrochemischen Intercalation, deren Grundlagen, Methodik und Anwendungen vorgestellt werden. Neben der Bildung von Graphitsalzen wird auch die von Graphitoxid beschrieben; weiterhin werden die Methoden zur Untersuchung solcher Produkte referiert. Auch die funktionellen Gruppen – nach 3) – lassen sich elektrochemisch umsetzen. Aktuelle Untersuchungen betreffen Elektroden aus chemisch modifiziertem Kohlenstoff, Oberflächenoxide und -fluoride sowie die Oberflächenoxidation von Kohlenstoff-Fasern im Hinblick auf den technischen Einsatz in Verbundwerkstoffen. Eine Fülle weiterer Anwendungsmöglichkeiten zeichnet sich ab.

1. Vorbemerkungen

„Schwarze Kohlenstoffe“ klingt für Molekülchemiker, die an präzis differenzierende Nomenklatur gewöhnt sind, wohl reichlich alchimistisch. Diese trivial-phänomenologische Bezeichnungsweise ist aber der kleinste gemeinsame Nenner für all jene vielfältigen Erscheinungsformen des

elementaren Kohlenstoffs, die zumindest überwiegend graphitartige *Schichtstruktur* und damit auch eine gewisse elektrische Leitfähigkeit aufweisen – Kohlenstoff ist ja wie kein anderes Element in nahezu beliebiger Abstufung der strukturellen Ordnung und der Morphologie verfügbar, etwa von streng dreidimensional geordnetem Graphit bis hin zu röntgenamorphem Glaskohlenstoff^[1–4].

Ziel dieses Beitrags ist es, die Chemie von und nicht an Kohlenstoff-Elektroden vorzustellen – Reaktionen an „inerten“ Kohlenstoff-Elektroden bleiben somit ausgeklammert.

* Priv.-Doz. Dr. J. O. Besenhard, Prof. Dr. H. P. Fritz
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching