

Reaktive Organometall-Verbindungen aus Metallocenen und verwandten Verbindungen**

Von Klaus Jonas*

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Der Teil- oder Totalabbau von Metallocenen und verwandten Verbindungen unter milden Bedingungen eröffnet einen effizienten Zugang zu Organoübergangsmetall-Komplexen. Diese Komplexe, die hochreaktiv sein können, lassen sich vielfältig für Synthesen nutzen. Beispiele sind katalytische Reaktionen wie die Cobalt-katalysierte Benzolhydrierung oder die Mangan-katalysierte Butadiencyclotrimerisation, aber auch stöchiometrische Synthesen ein- und mehrkerniger Übergangsmetallkomplexe, die sich zum Teil durch neuartige Strukturmerkmale auszeichnen.

1. Einleitung

Aus Metallocenen, Alkalimetall und Olefinen können Übergangsmetall-Olefin- oder Alkalimetall-Übergangsmetall-Olefin-Komplexe hergestellt werden^[1]. Durch dieses Synthesekonzept sind Entwicklungen in Gang gekommen, die sich auch auf andere Teilbereiche der Organometall-Chemie auswirken und mit denen sich der vorliegende Fortschrittsbericht ebenfalls befaßt.

Gegliedert ist diese Übersicht in zwei Hauptteile. Schwerpunkt des ersten Teiles sind die im Mülheimer Institut studierten Reaktionswege, auf denen Metallocene und andere Verbindungen mit Fünfringliganden abgebaut werden können. Der zweite Teil soll dann belegen, daß diese Abbaureaktionen den Zugang zu breit anwendbaren Organometall-Verbindungen eröffnen.

2. Synthese reaktiver Organometall-Verbindungen durch Teil- oder Totalabbau von Metallocenen und verwandten Verbindungen

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Synthesen sind dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetall-Fünfringligand-Bindungen unter besonders milden Bedingungen gespalten werden. Wir haben zwei Typen von Reaktionen untersucht und für Synthesen genutzt^[2]:

A: Ablösung des Fünfringliganden durch Reaktionen mit Alkalimetall und Olefinen und/oder anderen Komplexbildnern (Teil- oder Totalabbau)

B: Austausch des Fünfringliganden durch metathetische Reaktionen mit Organometall-Verbindungen oder mit Hydriden von Hauptgruppenmetallen, insbesondere von Alkalimetallen, in An- oder Abwesenheit von Komplexbildnern (Teil- oder Totalabbau)

Überdies lassen sich Reaktionstyp A und B auch kombinieren, indem man den einen Fünfringliganden gemäß A

und den anderen gemäß B vom Übergangsmetallatom entfernt. Zweistufige Abbaureaktionen dieses Typs werden in diesem Beitrag mit C bezeichnet.

C: Kombination von A und B (Totalabbau)

2.1. Abbau von Metallocenen und verwandten Verbindungen durch Reaktion mit Alkalimetall und Olefinen und/oder anderen Komplexbildnern

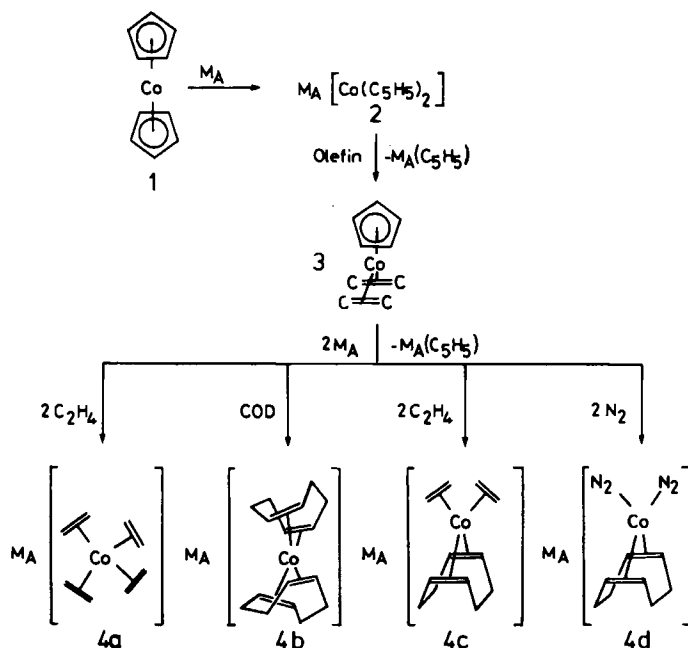
2.1.1. Reaktive Olefinkomplexe von Cobalt und Eisen

1973 berichteten wir über Synthese und Eigenschaften von Tris(ethen)nickel^[3], des ersten Metall-Olefin-Komplexes, der einzig aus Ethenmolekülen und einem Metallatom aufgebaut ist. Die Entdeckung dieses Nickelkomplexes, der „nacktes Nickel“^[4] auf besonders schöne Weise repräsentiert, war Anstoß und Herausforderung zugleich: Es galt herauszufinden, ob Metallkomplexe mit einer ähnlichen Anhäufung von Ethenliganden auch von Übergangselementen erhalten werden können, die weiter links im Periodensystem der Elemente stehen. Der Leistungsfähigkeit des Metallocenabbaus gemäß A ist es zuzuschreiben, daß heute auch von Cobalt und Eisen solche hochreaktiven Ethenkomplexe bekannt sind^[1,2]. Schema 1 faßt Synthesen von Cobalt-Ethen- und anderen Cobalt-Olefin-Komplexen aus Cobaltocen 1 zusammen.

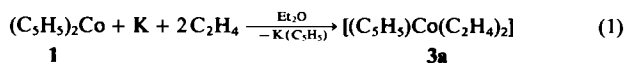
Der reduktive Abbau von Cobaltocen beginnt mit der Anlagerung von Alkalimetall M_A ($M_A = Li, K$) zu 1:1-Addukten 2 und endet mit der Bildung fünfringfreier Alkalimetallcobaltate(–1) 4, die leicht verdrängbare Olefinliganden enthalten, z. B. vier Ethenliganden (4a). Weitere Zwischenstufen sind die Halbsandwich-Komplexe 3, von denen 3a mit zwei komplexgebundenen Ethenmolekülen wiederum am reaktivsten ist. In praxi geht man zur Herstellung von 3a und 4a so vor, daß man Cobaltocen 1 in einem Reaktionsgefäß, das an eine mit Ethen gefüllte Gasflasche angeschlossen ist, unter Rühren mit Alkalimetall umsetzt. Verwendet man Diethylether als Lösungsmittel, so wird auch mit Kalium im Überschuß nur ein Ringligand abgelöst; in Tetrahydrofuran werden dagegen beide Ringliganden abgespalten^[5] [Gl. (1) und (2)].

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Jonas
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Nach Arbeiten von G. Burkart, K. Cibura, E. Deffense, A. Duff, D. Habermann, K. Jonas, J. Klocke, G. Koepe, H. Priemer, L. Schieferstein und V. Wiskamp. Der Autor dankt den genannten Mitarbeitern herzlich für ihre wertvollen Beiträge.



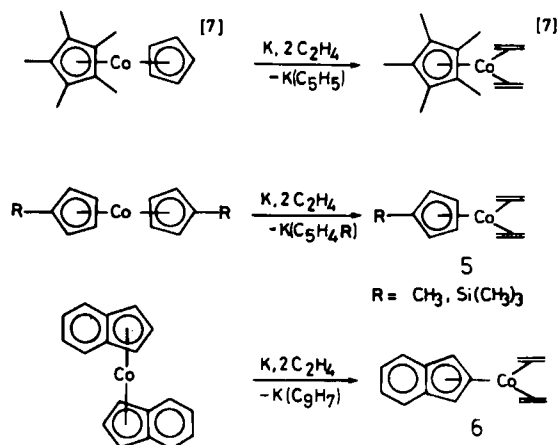
Schema 1. Wahlweise Herstellung von Cobalt-Ethen- und anderen Cobalt-Olefin-Komplexen aus Cobaltocen 1. Die an die Alkalimetallatome (M_A) gebundenen n-Donorliganden Tetrahydrofuran (THF), Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) oder Diethylether sind in diesem Schema sowie in den anderen Schemata und allen Gleichungen der Übersichtlichkeit halber weggelassen. - Olefin = Ethen, Butadien, Cyclohexadien, Cyclooctadien etc.



Alle Abbaureaktionen, d. h. auch die mit Alkalimetall in Gegenwart anderer Komplexbildner (Schema 1), laufen praktisch ohne Nebenreaktionen quantitativ ab, und die Abtrennung der Alkalimetallcyclopentadienide von den so in hohen Ausbeuten (> 90%) gebildeten Cobaltkomplexen 3 und 4 bereitet keine Schwierigkeiten^[7].

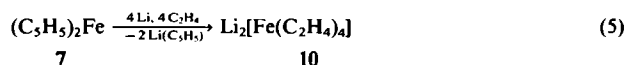
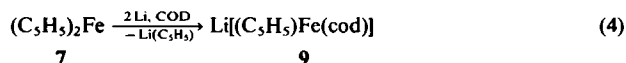
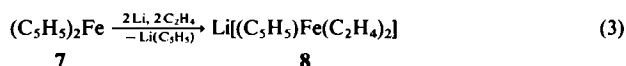
Mit dem Ziel, Ethenkomplexe von Cobalt(I) auch mit substituierten C_5H_5 -Liganden allgemein zugänglich zu machen, wurde unlängst das Syntheseprinzip des reduktiven Metallocenabbaus auf Cobaltocen-Derivate übertragen (Schema 2). Als Variante zur Synthese von 3a [Gl. (1)] besonders hervorzuheben ist die Synthese der neuen Indenylcobalt-Verbindung 6^[6], die nur unterhalb 0°C stabil ist und von der man erwarten kann, daß sie in ihrer Reaktivität die bei Raumtemperatur stabile Stammverbindung 3a noch übertrifft. Von Halbsandwich-Komplexen mit Carbonylliganden sind derartige Reaktivitätsunterschiede bekannt^[8].

Es spricht für den reduktiven Metallocenabbau, daß nicht nur Cobaltocen 1 und Nickelocen 23^[1,9] (Metall-

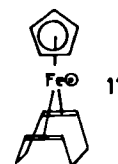


Schema 2. Cobalt(I)-Ethen-Komplexe durch reduktive Ablösung von Fünfringliganden.

ocene mit Elektronenüberschuß) abgebaut werden können, sondern daß sich auch das so stabile, die 18-Elektronenregel erfüllende Ferrocen 7 als Ausgangsstoff für die Synthese reaktiver Eisen-Olefin-Komplexe eignet [Gl. (3) bis (5)]. Mit Lithium und Ethen reagiert Ferrocen zu den Eisen-Ethen-Komplexen 8^[10a] und 10^[10b], und aus 7, Lithium und 1,5-Cyclooctadien (COD) erhält man 9^[10a].



Mit Tritylchlorid läßt sich 9 delithieren^[10a]. Es entsteht 11 (Schema 3), ein einkerniger Eisen(I)-Olefin-Komplex mit einem ungepaarten Elektron, der von Krüger et al.^[11] durch vollständige Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert wurde.



Schema 3. Cyclooctadien(cyclopentadienyl)eisen(I) 11, ein Eisen-Olefin-Komplex mit einem ungepaarten Elektron.

2.1.2. Umsetzung von Mangan(II)-cyclopentadienid mit Alkalimetall und Olefinen sowie Folgereaktionen

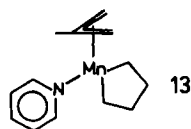
Setzt man Mangan(II)-cyclopentadienid 12 bei -60 bis -20°C in Ether oder THF unter Rühren mit Kalium um, so überzieht sich die Oberfläche des Kaliums schon sehr bald mit Mangan. Gleiches beobachtet man in Anwesenheit von Ethen oder anderen Olefinen, d. h. die zur Dissoziation in Ionen^[12] neigende Verbindung 12 kann so für metallorganische Synthesen nicht genutzt werden. Als Alkalimetallträger ist sie ebenfalls ungeeignet, da ein stabiles Anion $[(C_5H_5)_2Mn]^-$ offenbar nicht existiert. Für die Me-

[*] Das nach Schema 1 und Gleichung (2) gebildete $K(C_5H_5)$ ist im Unterschied zu den Kaliumcobaltaten 4a und 4b in THF (-78°C) nur wenig löslich. Zudem fällt es in einer Form an, wie man sie sich für eine Abtrennung durch Filtration nur wünschen kann. Einengen des THF-Filtrats führt zu festem 4a bzw. 4b, die beide durch Waschen mit Et_2O von letzten Spuren $K(C_5H_5)$ befreit werden können, da nach Schema 1 oder Gleichung (2) gebildetes $K(C_5H_5)$ in Et_2O bei 20°C besser löslich ist als in THF und für die Cobaltkomplexe genau das Umgekehrte gilt.

tallocene mit $\text{Ni}^{[13]}$, $\text{Co}^{[13-15]}$, $\text{Fe}^{[16]}$, Cr und $\text{V}^{[13]}$ ist die reversible Einelektronenreduktion zum Anion durch Cyclovoltammetrie gesichert; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ **1** (Schema 1), $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ **14** und $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)$ **15** (Abschnitt 2.1.3) sowie $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mn}^{[17]}$ bilden 1:1-Addukte mit Alkalimetall.



Man hat daher, um die Manganabscheidung zu unterbinden, typische Alkalimetallträger zugesetzt und ist damit unlängst einen entscheidenden Schritt weitergekommen^[18]. Die Umsetzung von **12** in THF mit Naphthalinkalium $[\text{K}(\text{C}_{10}\text{H}_8) : \text{Mn} = 3 : 1]$ und Ethen bei -60 bis -40°C führt zur berechneten Menge an in THF schwerlöslichem $\text{K}(\text{C}_5\text{H}_5)[\text{K}(\text{C}_5\text{H}_5) : \text{Mn} = 2 : 1]$ sowie zu einem Filtrat, das Kalium und Mangan im Molverhältnis 1:1 enthält. Gibt man zu diesem Filtrat Methallylchlorid und setzt anschließend Pyridin zu, so kann der neue metallacyclische Einkernkomplex **13** isoliert werden (Schema 4).

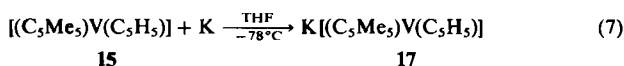
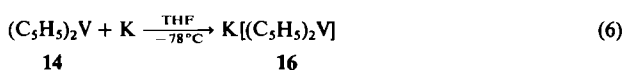


Schema 4. Strukturvorschlag für η^3 -Methallyl(pyridin)manganacyclopentan **13**.

Wenn man das Filtrat nicht mit Methallylchlorid, sondern zuerst mit Iod ($\text{K} : \text{Mn} : \text{I}_2 = 1 : 1 : 1$) und anschließend mit $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5)$ oder $\text{Li}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ versetzt, lassen sich neuartige Zweikernkomplexe isolieren, die an den Manganatomen jeweils einen Fünfringliganden enthalten. Auch diese Verbindungen sind keine Mangan-Ethen-Komplexe, sondern Komplexe mit Manganatomen, an die wiederum aus zwei Ethenmolekülen aufgebaute $(\text{CH}_2)_4$ -Liganden koordiniert sind.

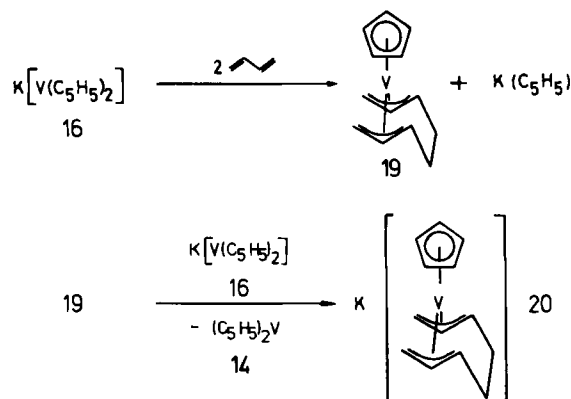
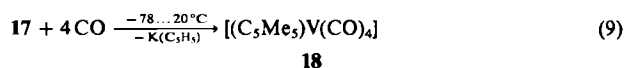
2.1.3. Olefin- und Allylkomplexe von Vanadium aus Vanadocen

Wird Vanadocen **14** oder Pentamethylvanadocen **15** (Abschnitt 3.3.2) in THF bei -78°C mit Kalium reduziert, so entsteht jeweils eine tiefrote Lösung, aus der **16** bzw. **17** mit Ether oder Pentan ausgefällt werden kann [Gl. (6) bzw. (7)].



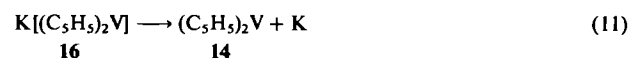
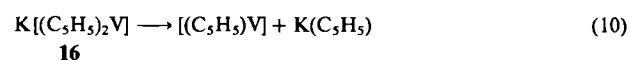
Die neuen Kalium-Vanadium-Komplexe **16**^[19] und **17** sind neben **2** und $\text{Na}[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mn}]^{[17]}$ weitere Beispiele für isolierte, durch Alkalimetall reduzierte Metallocene und Metallocen-Derivate. Zudem sind **16** und **17** Edukte für metallorganische Synthesen. Diese Edukte eignen sich wie die Cobaltverbindungen **2** im besonderen Maße für die Herstellung von Halbsandwich-Komplexen.

Mit Kohlenmonoxid reagieren **16** und **17** bereits bei -78 bis 20°C nach Gleichung (8) und (9) zu $\text{K}(\text{C}_5\text{H}_5)$ sowie zu $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4]^{[20]}$ bzw. **18**.

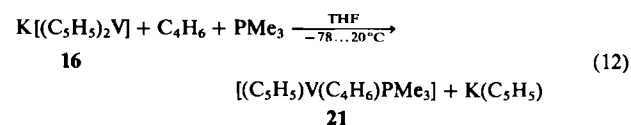


Schema 5. Zur Bildung von **20** aus **16** und Butadien.

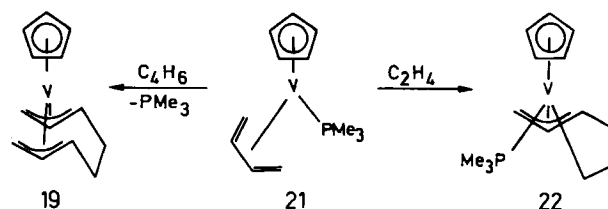
Setzt man **16** in THF bei -78 bis 20°C mit Butadien um, so läßt sich nach entsprechender Aufarbeitung das Kaliumvanadat **20** isolieren^[19] (Schema 5). Wir nehmen an, daß aus **16** und Butadien zunächst der kaliumfreie Vanadium(III)-Komplex **19** entsteht. Sodann wird **19** zu **20** reduziert, und zwar durch **16**. Daraus geht hervor, daß **16** nicht nur als Quelle für $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{V}$ -Einheiten zu fungieren vermag [Gl. (10)], sondern auch eine besondere Art von löslichem Kalium abgeben kann [Gl. (11)].



Von der Reaktion des Komplexes **16** mit Butadien zu unterscheiden ist die Umsetzung von **16** mit einer Mischung aus Butadien und Trimethylphosphan. Nunmehr fungiert **16** gemäß Gleichung (10) ausschließlich als Quelle für $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{V}$ -Einheiten mit dem Ergebnis, daß der Olefinvanadium-Komplex **21** gebildet wird [Gl. (12)], der alkalimetallfrei ist [Vgl. hierzu auch Gl. (25) in Abschnitt 3.3.2].



Von besonderem Interesse sind die Reaktionen von **21** mit Butadien oder Ethen (Schema 6): Sie führen unter CC-

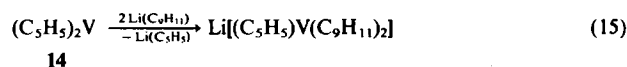
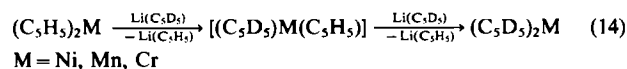
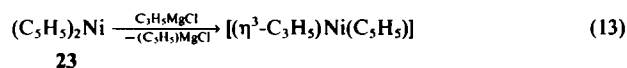


Schema 6. Allylvanadium(III)-Komplexe **19** und **22** durch Umsetzung des Olefinvanadium(I)-Komplexes **21** mit Olefinen.

Verknüpfung der Olefinliganden^[21] zu **19** und freiem Trimethylphosphan bzw. unter Erhaltung der V–P-Bindung zu **22**^[19]. Die Strukturen von **21** und **22** wurden röntgenographisch aufgeklärt^[22].

2.2. Abbau von Metallocenen und verwandten Verbindungen durch metathetische Reaktionen

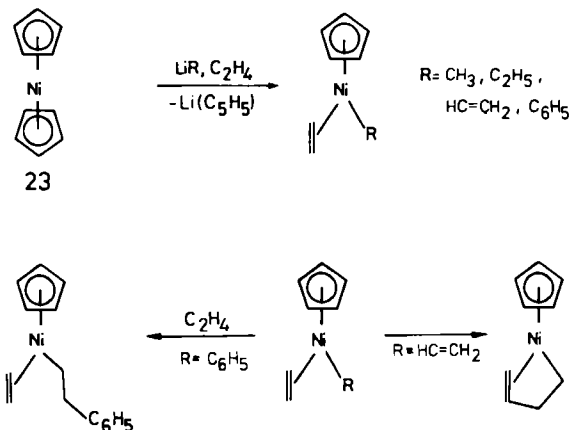
Metathetische Reaktionen der Metallocene mit Organoverbindungen von Hauptgruppenmetallen sind lange Zeit auffällig wenig für Synthesen genutzt worden. 1961 wurde durch *Muetterties* et al. bekannt, daß Nickelocen **23** mit Allylmagnesiumchlorid zum Allynickel-Komplex $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ reagiert [Gl. (13)]^[23]. Etwa zehn Jahre später berichteten zwei russische Arbeitsgruppen^[24,25] über Reaktionen von Nickelocen und Vanadocen mit Benzylmagnesiumchlorid bzw. Phenyllithium, und 1972 beschrieben *Switzer* und *Rettig* den sukzessiven Austausch von C_5H_5 -Liganden gegen C_5D_5 -Liganden an Nickel, Chrom und Mangan [Gl. (14)]^[26]. 1978 schließlich teilten *Seidel* und *Scholz* mit, daß aus Vanadocen **14** und Mesityllithium ein Lithiumvanadat(II) erhältlich ist [Gl. (15)]^[27].



2.2.1. Halbsandwich-Komplexe und andere Einkernkomplexe von Nickel(II) aus Nickelocen

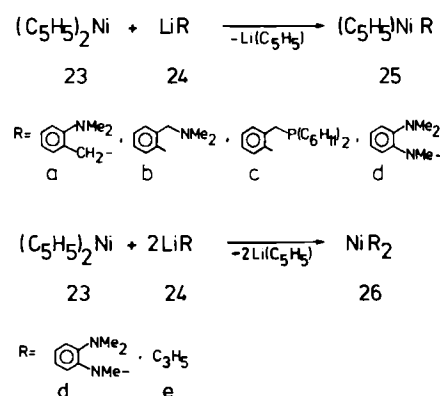
Zu Halbsandwich-Komplexen führende Reaktionen von Nickelocen mit Organoverbindungen von Hauptgruppenmetallen haben zwei wesentliche Triebkräfte: Der C_5H_5 -Ligand wird als das stärker stabilisierte Anion bevorzugt am stärker elektropositiven Hauptgruppenmetall gebunden^[28]; hinzu kommt, daß als Edukt eine Sandwich-Verbindung mit Elektronenüberschuß (20e-Komplex) fungiert, als Produkt dagegen stets ein Nickel(II)-Komplex erhalten wird, der die Edelgasregel erfüllt [vgl. Gl. (13)]. Beide Gegebenheiten haben *Lehmkuhl* et al. in den letzten Jahren vielfältig für Synthesen genutzt^[29] und auf dieser Basis auch Nickelkomplexe zugänglich machen können, die Modellverbindungen für Zwischenstufen Metall-katalysierter Olefinumwandlungen sind. Schema 7 zeigt die Insertion von Ethen in Ni–C- σ -Bindungen zweier Nickelkomplexe, die aus Nickelocen **23**, einer Organolithium-Verbindung und Ethen hergestellt wurden^[30].

Unlängst wurde berichtet, daß der Austausch eines Fünfringliganden bei Nickelocen **23** sogar durch Reaktion mit wasserfreiem Lithiumiodid gelingt. Allerdings bedarf es dazu des Zusatzes starker Nucleophile wie R_3P ^[31]. Schließlich sei noch angemerkt, daß Reaktionen von Nickelocen mit speziellen Organolithium-Verbindungen **24a–c** oder mit dem Lithiumamid **24d** zu den neuen 18e-Halbsandwich-Komplexen **25a–d** führen^[6] und daß außerdem auch der Austausch beider C_5H_5 -Liganden möglich ist.



Schema 7. Insertion von Ethen in Ni–C- σ -Bindungen.

Man setzt dazu **23** entweder mit **24d** oder mit **24e** im Molverhältnis 1 : 2 um (Schema 8)^[6,30c].

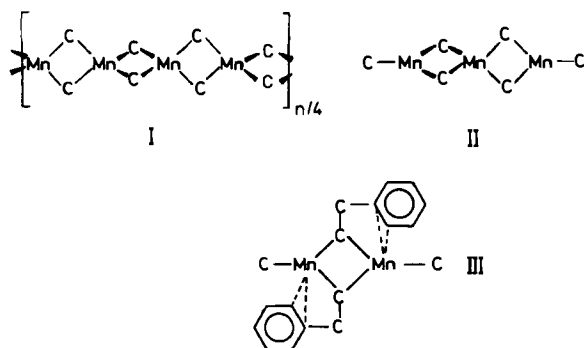


Schema 8. Austausch eines oder beider Fünfringliganden in Nickelocen **23**.

2.2.2. Organomangan(II)-Verbindungen aus Mangan(II)-cyclopentadienid

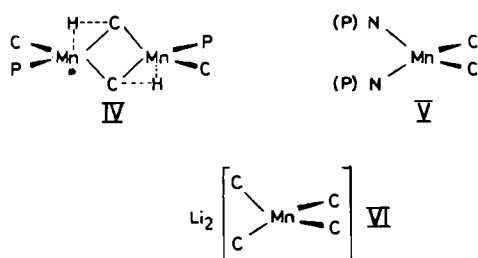
Die ersten Dialkylmangan-Verbindungen, deren Strukturen röntgenographisch aufgeklärt werden konnten, sind die 1976 von *Wilkinson* et al.^[32] aus MnCl_2 und Grignard-Reagentien bzw. Dialkylmagnesium-Verbindungen erhaltenen Mangankomplexe $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_n$ und $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2]_2$. Während in der polymeren Manganverbindung die organischen Gruppen ausschließlich Brückenpositionen einnehmen, woraus sich für Mangan eine tetraedrische Vierfachkoordination ergibt (**I** in Schema 9), sind im zweikernigen Komplex zwei der Neophylgruppen als Brückenliganden und die anderen beiden terminal gebunden. Dennoch scheint aber auch in diesem Zweikernkomplex das Mangan vierfach koordiniert zu sein, denn es werden zusätzliche Wechselwirkungen der Manganatome mit Phenylgruppen gemäß **III** in Schema 9 beobachtet. Keinen Zweifel an der Dreifachkoordination kann es dagegen für zwei Manganatome geben, die zusammen mit einem vierfach koordinierten Manganatom als Zentralatome des dreikernigen Mesitylmangan(II)-Komplexes $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2]_3$ fungieren, über den 1983 *Floriani* et al.^[33] berichteten (**II** in Schema 9).

Homoleptische Alkyl(Aryl)mangan(II)-Komplexe sind Elektronenmangelverbindungen. Sie addieren tertiäre



Schema 9. Stark vereinfacht wiedergegebene Strukturen homoleptischer Alkyl(Aryl)mangan(II)-Komplexe. I bis III siehe Text.

Amine^[32] oder tertiäre Phosphane^[34,35] und reagieren mit Organolithium-Verbindungen zu at-Komplexen^[32]. Aus $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_n$ und PMe_3 erhielt man den zentrosymmetrischen Zweikernkomplex $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{PMe}_3]_2$. Die Manganatome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die vier Koordinationsstellen jedes Mn-Atoms von PMe_3 , einer endständigen Me_3SiCH_2 -Gruppe sowie von zwei verbrückenden Me_3SiCH_2 -Gruppen besetzt werden. Ein Wasserstoffatom einer jeden Methylenbrücke, die beide unsymmetrisch gebunden sind, hat Bindungskontakt zu einem nächsten Manganatom (siehe IV in Schema 10). Mit TMEDA reagiert polymeres $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_n$ zum Einkernkomplex $[(\text{tmeda})\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (ein Beispiel für Typ V in Schema 10)^[32], mit $\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2$ zu $[(\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2)\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (ebenfalls ein Beispiel für Typ V)^[35] und mit $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ zum at-Komplex $\text{Li}_2[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ (VI in Schema 10)^[32]. In allen drei high-spin- d^5 -Komplexen ist Mangan tetraedrisch koordiniert.

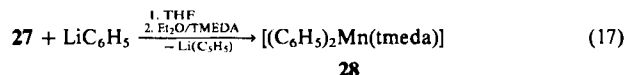
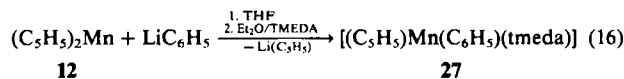


Schema 10. Stark vereinfacht wiedergegebene Strukturen eines Manganat(II)-Komplexes (VI) sowie von Alkylmangan(II)-Verbindungen (IV, V) mit Phosphan oder Amin als Coliganden. IV bis VI siehe Text.

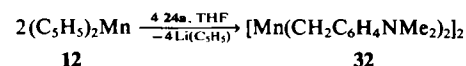
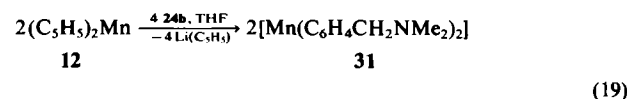
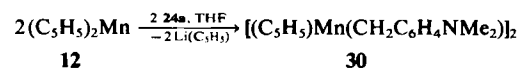
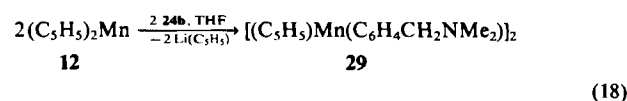
Alkyl- oder Arylmangan(II)-Komplexe mit C_5H_5 -Liganden waren bisher unbekannt. Auch sind noch keine Mangan(II)-Verbindungen beschrieben worden, in denen die Koordinationsstellen der Manganatome von ungleichen σ -gebundenen organischen Gruppen besetzt werden (Gemischliganden-Komplexe).

Der Austausch der C_5H_5 - gegen Phenylgruppen gelingt bei Mangan(II)-cyclopentadienid 12 mit Phenyllithium in zwei Stufen, wobei Tetramethylethendiamin, das in dieser Reaktionsfolge [Gl. (16) und (17)] als komplexbildendes Diamin eingesetzt wird, eine Doppelrolle in beiden Stufen zukommt^[18]. Engt man eine THF-Lösung, in der zuvor 12 mit LiC_6H_5 umgesetzt wurde (Molverhältnis 1:1), zur Trockne ein und gibt anschließend bei Raumtemperatur

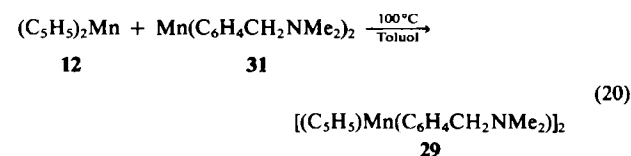
eine Et_2O /TMEDA-Mischung zu, so fällt der durch TMEDA stabilisierte Mangankomplex 27 unmittelbar in reiner Form an, da $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5)$ in einer Et_2O /TMEDA-Mischung gut löslich ist. Gleich günstige Löslichkeitsverhältnisse findet man, wenn aus 27 der Komplex 28 hergestellt wird. Für 28 ist eine Struktur vom Typ V in Schema 10 wahrscheinlich; die Strukturen von 27 wie auch von $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PMn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ^[36] sind noch unbekannt.



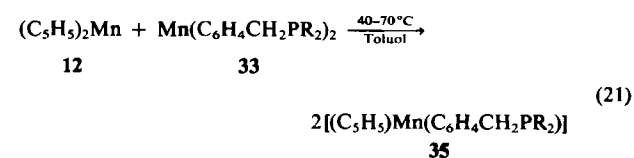
Mit 24b oder 24a anstelle von Phenyllithium zum Austausch der C_5H_5 -Ringe entstehen je nach Molverhältnis entweder die neuen Zweikernkomplexe 29 bzw. 30 [Gl. (18)] oder die bereits bekannten Komplexe 31 bzw. 32^[37] [Gl. (19)]; nur 31 ist einkernig.

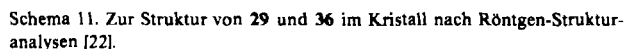


Besonders hervorzuheben ist, daß sich die neuen Zweikernkomplexe 29 und 30 auch durch Komplex-Synproportionierung („scrambling-reaction“) herstellen lassen, indem man 12 zusammen mit 31 bzw. 32 so lange in Toluol erhitzt, bis klare Lösungen entstanden sind. Beim Abkühlen kristallisieren 29 bzw. 30 hochrein aus [z. B. Gl. (20)].



Nach dem gleichen Verfahren lassen sich weiterhin die neuen Einkernkomplexe 35 (kryoskopisch in Benzol) und der Zweikernkomplex 36 herstellen [Gl. (21) und (22)]. Die dafür benötigten Mangankomplexe 33 und 34 wurden in Analogie zu 31 und 32 [Gl. (19)] aus 12 und $\text{LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PR}_2$ [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ (24c), C_6H_5] bzw. aus 12 und 24d hergestellt (Molverhältnis 1:2)^[18].

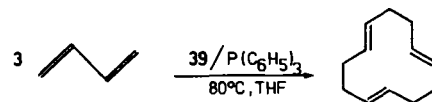




Für die Manganatome der beiden zentrosymmetrischen Zweikernkomplexe **29** und **36** kann eine pseudo-tetraedrische Koordinationsgeometrie angenommen werden (Schema 11). Die vier Koordinationsstellen des Mangans werden in **29** jeweils von einem C₅H₅-Ring, zwei Brückenkohlenstoffatomen (unsymmetrische Brücken) und Stickstoff besetzt und in **36** von einem C₅H₅-Ring, zwei vierfach koordinierten Brückennickelatomen (unsymmetrische Brücken) und einem endständigen N-Atom. Die Mn-Mn-Abstände in **29** bzw. **36** betragen 3.027(1) Å bzw. 3.009(1) Å, und die Mn-C-Abstände zu den C₅H₅-Ringern liegen zwischen 2.428(6) und 2.632(7) Å bzw. zwischen 2.440(3) und 2.579(3) Å. Sie sind damit deutlich länger als die Abstände des Manganatoms zu den C-Atomen des zentrisch



Mit LiR ($R=CH_3$, C_6H_5) reagiert **29** (Molverhältnis 1:4) zu den at-Komplexen **37** und mit **24a** oder LiC_6H_5 (Molverhältnis 1:2) zu **38** bzw. zum Zweikernkomplex **39**^[18]. Diese Verbindung wie auch **29** lassen sich mit Pyridin in einkernige Mangankomplexe, **41** bzw. **40**, überführen. Freilich noch interessanter ist, daß **39** bei 0°C mit Butadien zu **42** reagiert (Schema 12), das rot ist und sich wie **39** in besonderem Maße als Katalysator für die Cyclotrimerisation von Butadien eignet (Schema 13).

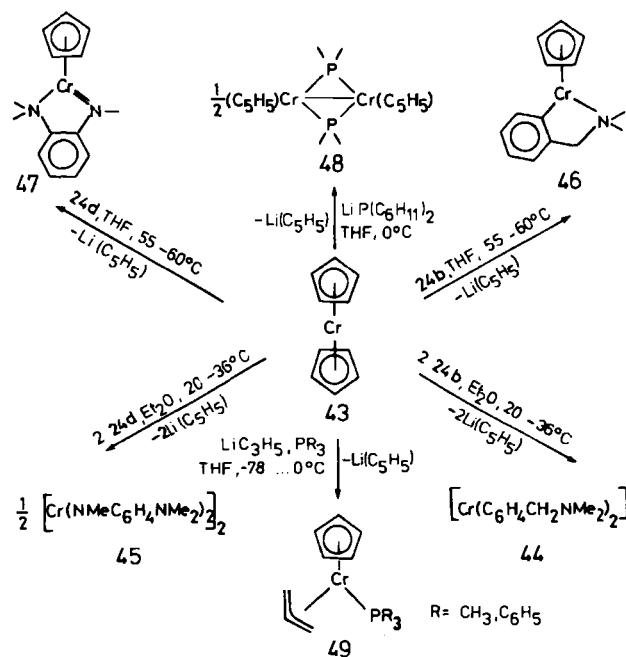


Schema 13. Hochselektive Mangan-katalysierte Cyclotrimerisation von Butadien zu *ttt*-Cyclododecatrien.

Bei 80°C und in Anwesenheit von **39** und (C₆H₅)₃P im Molverhältnis 1 : 1 erzielte man in 2.5 h einen Umsatz von ca. 5000 C₄H₆/Mn. Reaktionsprodukt war ein Gemisch, das zu mehr als 95% aus *ttt*-Cyclododecatrien bestand (Ausbeute 85%). Mangankatalysatoren auf der Basis von Mn(acac)₃/AlR₃^[39] oder Mn/Et₂AlCl^[40] sind weitaus weniger aktiv und selektiv.

2.2.3. Halbsandwich-Komplexe und andere Chrom(II)-Komplexe aus Chromocen

Der Austausch von Fünfringliganden unter Erhaltung der Oxidationszahl des Übergangsmetalls gelingt auch mit Chromocen **43** als Ausgangsstoff. Als Reaktanten haben sich wiederum Organoalkalimetall-Verbindungen bewährt^[41, 42], aber auch Lithiumamide oder -phosphide können zum Abbau herangezogen werden^[41]. Man muß nur wissen, daß für die bestmögliche Nutzung dieser Abbaure-

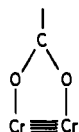


Schema 14. Halbsandwich-Komplexe und andere neue Chrom(II)-Komplexe aus Chromocen 43 [41]. In 46 und 47 sind die Chromatome laut Röntgen-Strukturanalysen [22] pseudo-trigonal-planar koordiniert.

aktionen für Synthesen – das heißt hier die Vermeidung von Produktgemischen – die Reaktionsbedingungen genau einzuhalten sind. Ob nämlich nur ein einziger C_5H_5 -Ligand oder beide Liganden ausgetauscht werden oder gar beide Reaktionen nebeneinander ablaufen, hängt nicht nur vom jeweiligen Reaktionspartner und dessen Molverhältnis zu Chromocen ab, sondern ist entscheidend auch eine Frage des Lösungsmittels und der Temperatur (Schema 14).

Während der Austausch beider Fünfringliganden gegen $Me_2NCH_2C_6H_4$ - oder $Me_2NC_6H_4NMe$ -Gruppen in Ether bei Raumtemperatur gelingt und einheitlich zu **44**^[37] bzw. **45** führt, sind für die Synthese der neuen Halbsandwich-Komplexe **46** und **47** verschärfte Bedingungen erforderlich (Ausbeuten 70–85%). Unterhalb 0°C entsteht in THF nur wenig **46**. Hauptprodukt ist überraschenderweise $Cr(C_6H_4CH_2NMe_2)_3$, ein Chrom(III)-Komplex also, der bereits von Manzer^[43] aus $CrCl_3$ und **24b** hergestellt wurde und der auch eines der Produkte bei der Umsetzung von Dichromtetraacetat mit **24b** ist^[44].

Höchst bemerkenswert ist, daß beide d^4 -Chromkomplexe **46** und **47** einkernig sind. Sie fügen sich damit nicht in die lange Reihe der bekannten Chrom(II)-Komplexe ein, die als Dimere mit zum Teil extrem kurzen Cr-Cr-Bindungen vorliegen^[45]. Die überwiegende Mehrzahl dieser Verbindungen, für die Cotton CrCr-Vierfachbindungen vorschlug, enthält Brückenliganden (z. B. HCO_2 , RCO_2 , MeC_6H_3OMe), mit denen die Chromatome zu Dimetallafünfringen verknüpft sind (Schema 15).

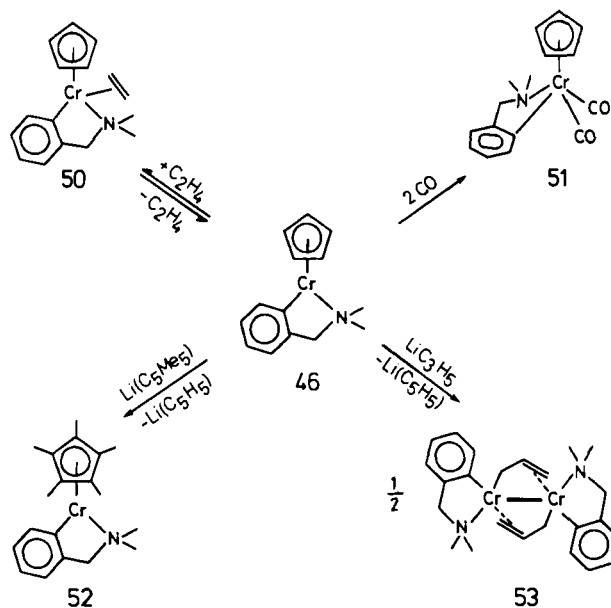


Schema 15. Beispiel für eine dreigliedrige Brücke in einem zweikernigen Chrom(II)-Komplex.

Die Brücken in diesen Systemen sind fast^[1] immer dreigliedrig, wohingegen die o - $Me_2NCH_2C_6H_4$ - und die o - $Me_2NC_6H_4NMe$ -Gruppe viergliedrige Chelatliganden sind. Dies ist zwar ein entscheidender Unterschied, reicht aber für eine Erklärung, warum **46** und **47** Einkernkomplexe sind, nicht aus. Mit der Strukturaufklärung der beiden d^5 -Mangankomplexe **29** und **36** (Schema 11), die mit den d^4 -Chromkomplexen **46** und **47** jeweils übereinstimmende Ligandensätze aufweisen, sowie mit der Charakterisierung einiger Kupferkomplexe durch *van Koten* und *Noltes*^[47] wurde nämlich gezeigt, daß Liganden wie die $Me_2NCH_2C_6H_4$ - oder $Me_2NC_6H_4NMe$ -Gruppe durchaus auch die Funktion von Brückenliganden übernehmen können. Auch sind zwei durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisierte Zweikernkomplexe, $[V_2(C_6H_3(OMe)_2)_4(thf)_2]$ ^[48] und $[Cr_2(CH_2SiMe_3)_4(PMe_3)_2]$ ^[49], mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen bekannt, bei denen eine zusätzliche Verknüpfung der Zentralatome über M–C–M-Dreizentrenbindungen beobachtet wird.

Der neue 14e-Komplex **46** reagiert mit Ethen zum tiefgrünen Ethen-Komplex **50**, in dem das Ethen nur sehr locker am Chrom koordiniert ist. Wesentlich stabiler ist der diamagnetische 18e-Komplex **51**, den NMR- und IR-

Spektren als Komplex mit Chrom als Chiralitätszentrum ausweisen. Zum Austausch des Fünfringliganden kommt es, wenn **46** mit $Li(C_5Me_5)$ oder Allyllithium umgesetzt wird. **52** ist wie **46** ein Einkernkomplex, **53** liegt dagegen als diamagnetischer Zweikernkomplex vor^[41] (Schema 16).



Schema 16. Einige Reaktionen von **46**.

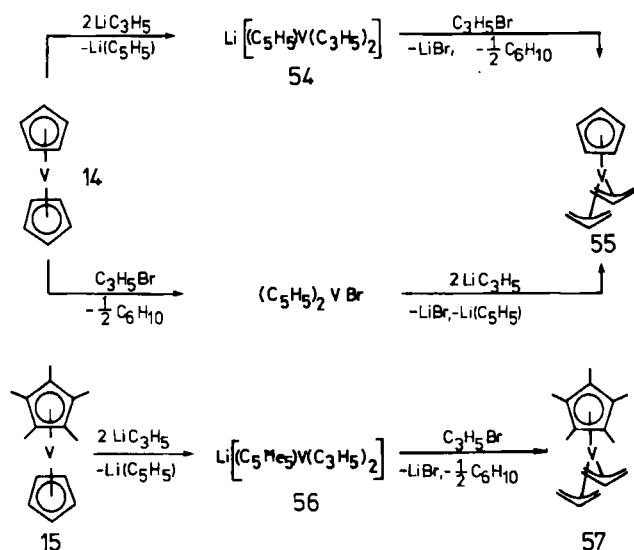
Charakteristisch für diesen Zweikernkomplex, der in seinem Aufbau an Tetraallyldichrom $[(\eta^3-C_3H_5)Cr(\mu-C_3H_5)]_2$ ^[50] erinnert, sind der sehr kurze Cr-Cr-Abstand von 1.973(1) Å sowie unsymmetrische Allylbrücken. Man beobachtet sowohl unterschiedliche C-C-Abstände innerhalb der Allylgruppen als auch ungleiche Abstände zwischen den terminalen C-Atomen und den Chromatomen^[22].

2.2.4. Allylvanadium-Komplexe aus Vanadocen und Pentamethylvanadocen

Als man sich 1980 darum bemühte, die Verbindungen **54** und **55** herzustellen, waren bereits Derivate bekannt: die Komplexe **19** und **20**. Schema 17 macht deutlich, wie einfach auch die Synthese der Stammverbindungen **54** und **55** wird, wenn Vanadocen **14** als Ausgangsstoff dient^[19].

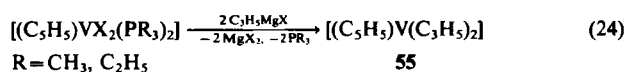
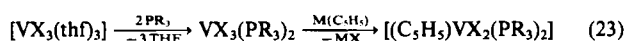
Allyllithium **24e**, zu dessen Synthese im größeren Maßstab die Reaktion von C_3H_5MgCl mit Lithium die Methode der Wahl ist^[51], setzt sich mit Vanadocen **14** sowohl unter C_3H_5 - C_3H_5 -Austausch als auch unter Addition an Vanadium zum at-Komplex **54** um. Mit Allylbromid läßt sich dieser at-Komplex zu Bis(allyl)cyclopentadienylvanadium **55** delithieren. Zieht man es vor, Vanadium in der ersten Stufe zu oxidieren, und setzt dazu **14** mit Allylbromid um, so erhält man $(C_3H_5)_2VBr$ ^[52] als Zwischenprodukt. Austausch des Bromatoms und eines C_3H_5 -Liganden gegen Allylgruppen führen ebenfalls zu **55**. Beide Abbaureaktionen wie auch die dritte Reaktionsfolge in Schema 17, die Bis(allyl)pentamethylcyclopentadienylvanadium **57** erstmals zugänglich macht^[53], können als Eintopf-Synthesen realisiert werden.

[*] Dimetallasechsringe zusammen mit Dimetallafünfringen beobachtet man in $[M_2(O_2CCH_3)_2(o-NMe_2C_6H_4CH_2)_2]$, M = Cr, Mo [46].



Schema 17. Eintopf-Synthesen von Allylvanadium(III)-Komplexen.

1984 berichteten *Teuben et al.*^[54] über die Herstellung von **55** durch klassischen Halogenid-Organogruppen-Austausch [Gl. (23) und (24)].

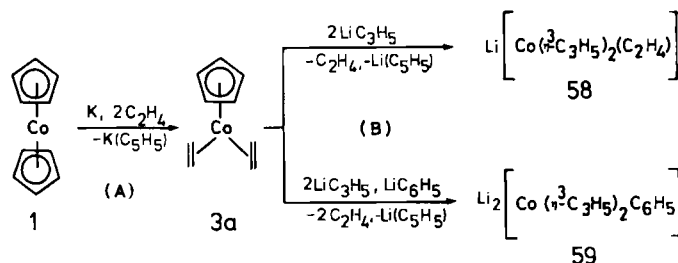


Vergleichsweise unvorteilhaft an dieser Reaktionsfolge ist, daß Zwischenstufen $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{VX}_2(\text{PR}_3)_2]$ synthetisiert werden müssen. Diese sind durch Trialkylphosphan-Liganden stabilisiert, die anschließend wieder freigesetzt werden. Auch gelingt es nach diesem Verfahren offenbar nicht, **57** herzustellen.

2.3. Metallocenabbau durch Kombination von metathetischer Reaktion und Reaktion mit Alkalimetall und Olefinen

Für die Kombination einer C_5H_5 -Ablösung gemäß A mit einer metathetischen Reaktion B kommen grundsätzlich die beiden Möglichkeiten A, B und B, A in Frage. Beispiele für Reaktionssequenzen C gemäß A, B sind die von Cobaltocen **1** ausgehenden Synthesen der neuen Lithiumcobaltate(I) **58** und **59** (Schema 18)^[55].

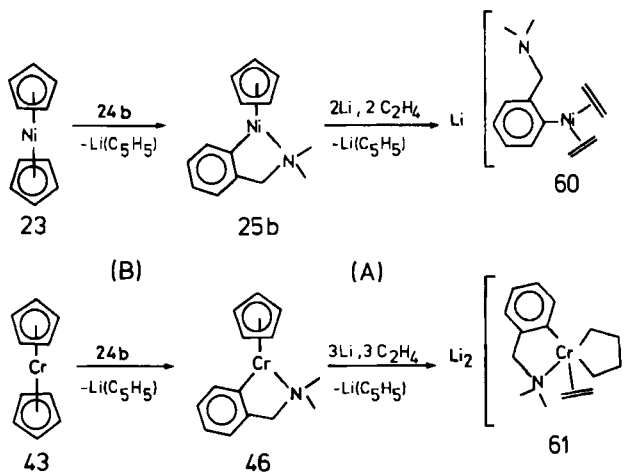
Während in der ersten Stufe (Typ A) ein C_5H_5 -Ligand unter Reduktion von Cobalt(II) (d^7) im 19e-Komplex **1** zu



Schema 18. Synthese von Lithiumcobaltaten(I) aus Cobaltocen **1** mit Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt **3a** als Zwischenstufe.

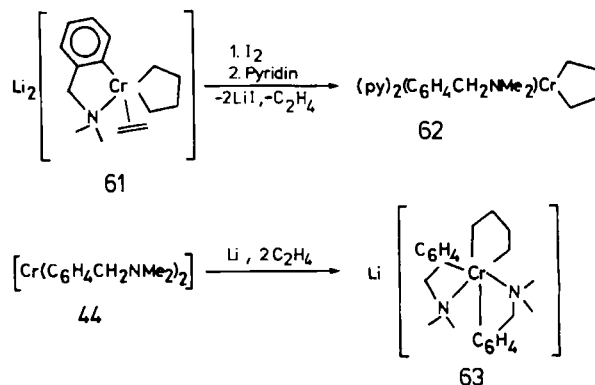
Cobalt(I) (d^8) in **3a** abgespalten wird, verlaufen in beiden Stufen vom Typ B der Austausch der Fünfringliganden, die Verdrängung des Ethens sowie die at-Komplexbildung unter Erhaltung der formalen Oxidationszahl. Die anionischen Einheiten der at-Komplexe **58** und **59** sind isoelektronisch mit Tris(allyl)cobalt^[56].

Zwei Abbaureaktionen mit Sequenzen gemäß B, A und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ **23** bzw. $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$ **43** als Ausgangsstoff sind in Schema 19 einander gegenübergestellt. Es handelt sich um zwei Reaktionsfolgen, in denen nicht nur die Edukte isostrukturell sind und gleiche Ligandensätze aufweisen, sondern auch die Zwischenprodukte **25b** bzw. **46**. Mit Lithium und Ethen reagieren diese aber zu den strukturell verschiedenen Produkten **60** bzw. **61**.



Schema 19. Synthese von **60** und **61**.

Der Ethennickel-Komplex **60**^[6] ist salzartig aufgebaut; Komplexe dieses Typs sind bekannt^[1]. Der durch Röntgen-Strukturanalyse^[22] charakterisierte Chromkomplex **61** und seine Entstehungsweise sind hingegen neu^[41]. Zwei Ethenmoleküle und Chrom sind in **61** zu einem Chromacyclopentanring verknüpft, während das dritte vom Chrom aufgenommene Ethenmolekül π -gebunden wird. Auffällig ist, daß Metallacyclus und koordiniertes Ethen zu den Lithiumatomen ebenfalls in engem Bindungskontakt stehen.



Schema 20. Synthese von **62** und **63**.

Mit Iod läßt sich **61** delithieren; die dabei entstehende lithiumfreie metallacyclische Chromverbindung kann mit Pyridin zu **62** stabilisiert werden (Schema 20). Der neue

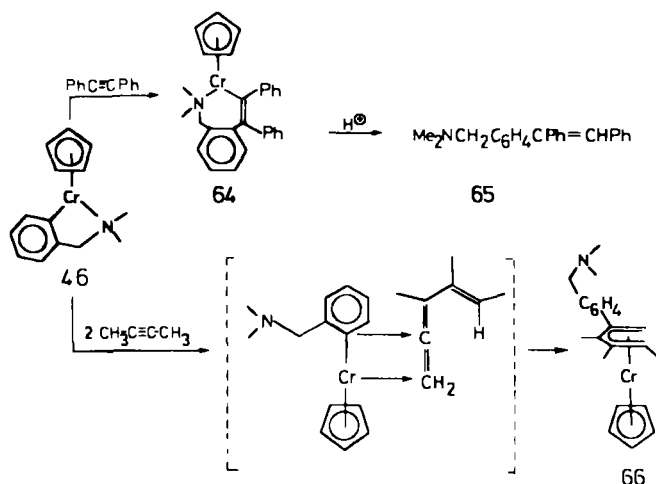
Chrom(III)-Komplex **63** schließlich ist das dritte^[41] Beispiel einer Chromverbindung, in der die metallacyclische $\text{Cr}(\text{CH}_2)_4$ -Einheit durch Ringschluß von Chrom mit Ethenmolekülen zustande gekommen ist^[41, 22].

Aus Schema 19 und 20 sowie aus den in Abschnitt 2.1.2 geschilderten ersten Ergebnissen mit Organomangan-Verbindungen geht folgendes hervor: Zu Metallacyclopentanen führende Ringschlußreaktionen von Metallatomen mit einfachen Monoolefinen (Ethen) kann man vor allem von Systemen mit Übergangselementen erwarten, die im Periodensystem links der VIII. Nebengruppe stehen. Die in diesem Zusammenhang gleichermaßen relevanten metallacyclischen Komplexe von Ta^[58, 59], Zr^[21c, 60] und Hf^[21e], die durch die Arbeiten von *Schrock*, *Bercaw* und *Erker* schon etwas länger bekannt sind, stützen diese Klassifizierung.

3. Synthesen mit aus Metallocenen hergestellten Organometall-Verbindungen

3.1. Reaktionen von Sandwich- und Halbsandwich-Komplexen mit Alkinen unter milden Bedingungen

Über Reaktionen von Metallkomplexen mit Alkinen oder auch Nitrilen wird nach wie vor intensiv gearbeitet. Einander ergänzende Teilbereiche dieses Forschungsgebietes sind die stöchiometrische Synthese mit ihrem ungemessen breiten Produktspektrum von Metallkomplexen^[61] und die unmittelbar organische Verbindungen erschließende Komplexkatalyse^[62–64]. Setzt man als metallhaltige Komponenten Carbonylkomplexe oder Komplexe mit Phosphanliganden ein, so sind oft höhere Temperaturen oder Photolyse-Bedingungen erforderlich, um diese Reaktionen auszulösen. Bei empfindlichen organischen Substraten kann dies von Nachteil sein. In Schema 21, 22 und 23 sind thermische Reaktionen carbonylfreier Metallkomplexe mit Alkinen zusammengestellt, die bei Raumtemperatur oder noch tieferen Temperaturen ablaufen.



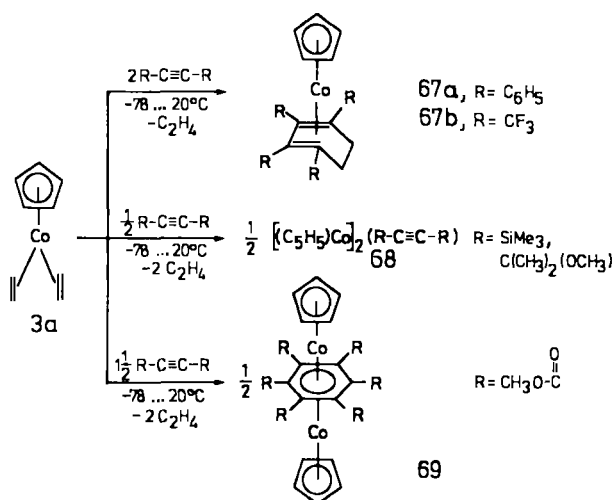
Schema 21. Reaktion von **46** mit Alkinen.

Der aus Chromocen **43** und **24b** erhältliche Einkernkomplex **46** reagiert bei Raumtemperatur mit Tolan zu einem Halbsandwich-Komplex, dem wahrscheinlich die

[*] Zwei schon länger bekannte Chromacyclopentane-Komplexe wurden aus Chromhalogenid und 1,4-Dithiobutan hergestellt [57].

Struktur **64** zukommt. Die Protolyse dieser Chromverbindung liefert jedenfalls das Styrol-Derivat **65**. Mit 2-Butin im Überschuß reagiert **46** zur Chrom(II)-Verbindung **66**, die nach Ausweis der Röntgen-Strukturanalyse^[22] eine an Chromocen erinnernde sandwichartige Anordnung von Cyclopentadienylring, Chromatom und einem zum C_5H_5 -Ring nahezu parallel angeordneten Pentadienylliganden zeigt. Zwischen Stickstoff und Chrom besteht keine Bindungsbeziehung mehr. Die Bildung von **66** kann als Chrom-induzierter Zusammenschluß zweier Butinmoleküle zum Allen-Derivat 3,4-Dimethyl-1,2,4-hexatrien gedeutet werden (vgl. En-Reaktion^[65]), das sich über die Allen-Einheit in die $\text{Cr}-\text{C}-\sigma$ -Bindung einschleibt^[41].

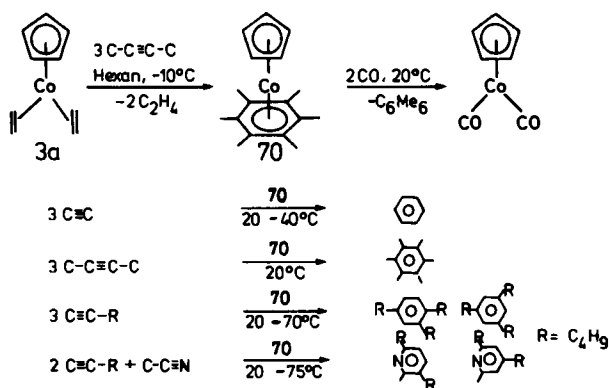
Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt **3a**, das auch in anderen Arbeitsgruppen zunehmend Verwendung als Organocobalt-Ausgangsstoff findet^[66–69], setzt sich mit Alkinen zu Cobaltkomplexen um, die in Entstehungsweise und Struktur außerordentlich stark differieren können.



Schema 22. Reaktion von **3a** mit Alkinen.

So gelingt es beispielsweise mit der Synthese von **67a, b**, schon unterhalb Raumtemperatur Ethen und Alkine wie Tolan oder Hexafluorbutin in Cobalt-koordinierte Cyclohexadien-Derivate zu überführen^[6]. Geht man zur Herstellung von **67a** vom phosphanhaltigen metallacyclischen Cobaltkomplex $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{CoC}_4\text{Ph}_4(\text{PPh}_3)]$ aus, so sind ein Ethendruck von 45 bar und Temperaturen um 150°C erforderlich^[70]. Aus **3a** und Bis(trimethylsilyl)acetylen sowie aus **3a** und 2,5-Dimethoxy-2,5-dimethyl-3-hexin erhielten wir zweikernige Cobaltkomplexe **68** mit Alkinbrücken und aus **3a** und Acetylendicarbonsäure-dimethylester den Cobaltkomplex **69**, dessen spektroskopische Daten mit einer Tripeldecker-Sandwichstruktur in Einklang sind (34e-Komplex)^[6]. Höchst interessant, insbesondere auch im Zusammenhang mit dem Mechanismus Cobalt-katalysierter Acetylcyclisierungen, ist der Befund, daß die Umsetzung von **3a** mit 2-Butin bei -10°C den Arenkomplex **70** liefert^[5], in dem wie im isoelektronischen Kation von $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Co}]\text{PF}_6$ ^[71] die Krypton-Elektronenkonfiguration um zwei Elektronen überschritten wird (Schema 23).

Daß **70** als 20e-Sandwich-Komplex vorliegt, ist sicherlich der Grund dafür, daß sich der Arenligand z. B. durch CO leicht verdrängen läßt. Auch wird so verständlich, warum dieser paramagnetische Cobaltkomplex, der aus



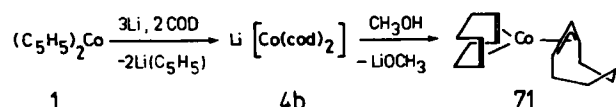
Schema 23. Synthese des 20e-Sandwich-Komplexes **70** sowie Cobalt-katalysierte Acetylencyclisierungen und Cocyclisierung von 1-Hexin und Acetonitril.

siedendem Hexan umkristallisiert werden kann, zusammen mit **3a** der bislang reaktivste Katalysatorkomplex für Cobalt-katalysierte Acetylencyclisierungen und Cocyclisierungen von Alkinen und Nitrilen an (C₅H₅)Co-Einheiten ist. Versetzt man z. B. Mischungen von 1-Hexin und THF oder 1-Hexin und Acetonitril bei Raumtemperatur mit einer katalytischen Menge an **70**, so bedarf es keiner Wärmezufuhr von außen. Die Gemische kommen nach kurzer Zeit von selbst zum Sieden, und die Reaktionsprodukte sind Benzol- bzw. Pyridin-Derivate (Cobalt-katalysierte Pyridinsynthesen siehe [72]).

3.2. Synthesen mit Alkalimetall-Olefin-Cobaltaten(-I)

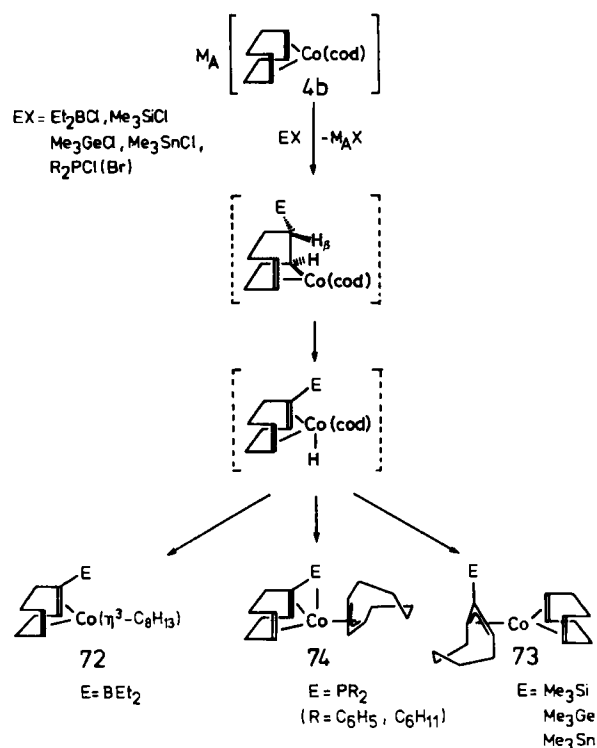
Vielseitig verwendbare Ausgangsstoffe sind weiterhin die aus Cobaltocen **1**, Alkalimetall und Olefin nach Schema 1 und Gleichung (2) zugänglichen Alkalimetallcobaltate **4**. Es handelt sich um Reagentien mit hoher Anionennucleophilie und mit der Besonderheit, daß an den Cobaltatomen anders als z. B. in M_A[Co(CO)₄]^[73] oder M_A[Co{P(OR)₃}]^[74] leicht verdrängbare Olefinliganden koordiniert sind.

Durch Umsetzung von **4b** mit H-aciden Verbindungen wie Methanol gelingt die Synthese von hochreinem **71**, das auch durch Reduktion von Cobalt(II)-chlorid mit Natrium in THF/Pyridin/COD^[75] sowie aus Cobaltacetylacetonat und COD auf elektrochemischem Wege^[76] oder durch Reduktion mit R₂AlH^[77] oder (C₂H₅)₃Al^[63] hergestellt werden konnte. Wägt man dieses neue Verfahren gegen die bekannten ab, muß berücksichtigt werden, daß eine Synthese von **71** nach Schema 24 an die Herstellung von **4b** und damit auch an die von Cobaltocen gebunden ist. Die Herstellung von Cobaltocen ist aber wie die anderer Metallocene nicht besonders schwierig, und die Ausbeute an hochreinem **71** über beide Stufen beträgt mehr als 90%. Überdies ist es nicht erforderlich, **4b** vor der Umsetzung mit Methanol zu isolieren.



Schema 24. Zweistufige Synthese von hochreinem (η⁴-1,5-Cyclooctadien)(η¹-cyclooctenyl)cobalt **71** ausgehend von Cobaltocen **1**.

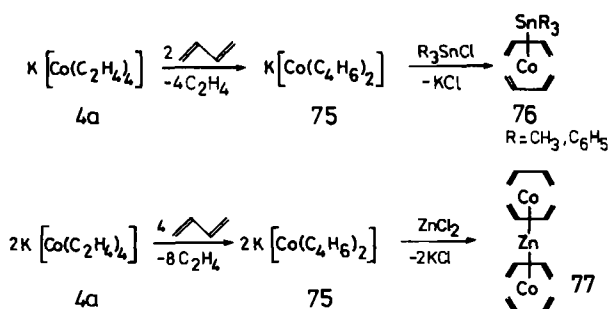
Andere Elektrophile wie Et₂BCl bzw. Me₃SiCl, Me₃GeCl, Me₃SnCl reagieren mit **4b** zu den neuen Cobaltkomplexen **72** bzw. **73**. In diesen 16e-Komplexen sind die Organohauptgruppenelement-Einheiten jeweils an einen der beiden Achtringliganden gebunden. In den beiden 18e-Komplexen **74**, die bei der Umsetzung von **4b** mit R₂PX entstehen, sind die R₂P-Gruppen zusätzlich noch an Cobalt fixiert^[6]. Wahrscheinlich werden alle Reaktionen vom *exo*-Angriff^[78] des Reagens EX an komplexgebundenem Cyclooctadien eingeleitet (Schema 25). Nur so ist nämlich gewährleistet, daß in einem folgenden Schritt durch β-H-Eliminierung eine komplexgebundene Doppelbindung entsteht, an der sich als Substituent die jeweils eingetretene Organoelement-Einheit befindet. Die Bildung von **72**, **73** oder **74** hängt dann nur noch davon ab, auf welchen der beiden Achtringe das an Cobalt gebundene Wasserstoffatom übertragen wird. Isomerisierungen führen in allen Fällen dazu, daß aus 1,4-Enylliganden Achtringliganden mit η³-Allyl-Einheiten entstehen.



Schema 25. *exo*-Angriff von Halogen(organo)element-Verbindungen an komplexgebundenem Cyclooctadien. Die Produkte **72**–**74** wurden eingehend ¹³C-NMR-spektroskopisch [79] untersucht; von **74**, R = C₆H₅, liegt zusätzlich eine Röntgen-Strukturanalyse [22] vor.

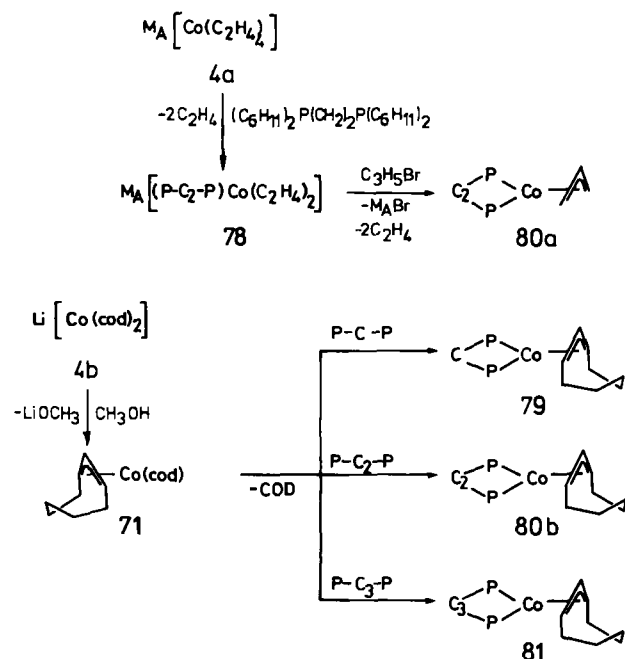
Daß sich der Angriff von Elektrophilen aber auch direkt auf zentrale Cobaltatome richten kann, darauf weisen Reaktionen von R₃SnCl oder ZnCl₂ mit Alkalimetall-Olefin-Cobaltaten hin, die anstelle von Cyclooctadien komplexgebundenes Butadien enthalten (Schema 26)^[1,80]. Beim Zweikernkomplex **76**, R = CH₃, weist das ¹³C-NMR-Spektrum auf Spin-Spin-Kopplung zwischen den terminalen C-Atomen der η⁴-Butadiene und ¹¹⁹Sn hin. Die Kopplungskonstante J(¹¹⁹SnC) = 33 Hz zeigt eine Sn–Co-Bindung an. Ebenfalls hochsymmetrisch aufgebaut ist der Dreikernkomplex **77**, an dessen beiden Cobaltatomen vier äquivalente C₄H₆-Liganden koordiniert sind^[81]. Der ent-

sprechende Dreikernkomplex mit Carbonylliganden, $[\text{Zn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2]$, ist schon lange bekannt^[82].



Schema 26. Alkalimetall-Olefin-Cobaltate als Cobalt-Nucleophile.

Tritylchlorid reagiert mit $\text{K}[\text{Co}(\text{cod})_2]$ unter oxidativer Addition an Cobalt ($-I$) ($d^{10} \rightarrow d^8$) zu Cyclooctadien(trityl)cobalt^[6]. Vom gleichen Reaktionstyp sind Umsetzungen phosphanstabilsierter Olefincobaltate mit Benzylbromid oder Allylhalogeniden^[83]. Als Phosphanliganden führte man Bisphosphane ein, deren Phosphoratome raumerfüllende Cyclohexylgruppen tragen^[1,2,83]. Durch diese Synthesestrategie, die sich schon beim Nickel bewährt hatte^[84], wurde es möglich, bisphosphanhaltige Cobalt(I)-Komplexe wie dunkelblaues **80a**^[2,83] (Schema 27) aufzubauen, die koordinativ ungesättigt sind. Drei weitere in diese Verbindungsklasse gehörende Allylcobalt(I)-Komplexe, die aus **71** und Bisphosphanen hergestellt wurden, sind dunkelgrünes **79**^[85] sowie dunkelblaues **80b**^[2,83] und **81**^[85]. Anzumerken ist, daß sich **71** mit $(\text{CH}_2)_n[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]_2$ ($n = 2, 3$) bei Raumtemperatur sehr viel rascher zu **80b** bzw. zu **81** umsetzt als mit $\text{CH}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]$ zum 16e-Komplex **79**, in dem Cobalt, Kohlenstoff und die beiden Phosphoratome einen Vierring bilden.



Schema 27. Synthese koordinativ ungesättigter Allylcobalt(I)-Komplexe mit Bisphosphanliganden, deren Phosphoratome raumerfüllende Cyclohexylgruppen tragen.

3.3. Neue Entwicklungen in der Arenmetall-Chemie

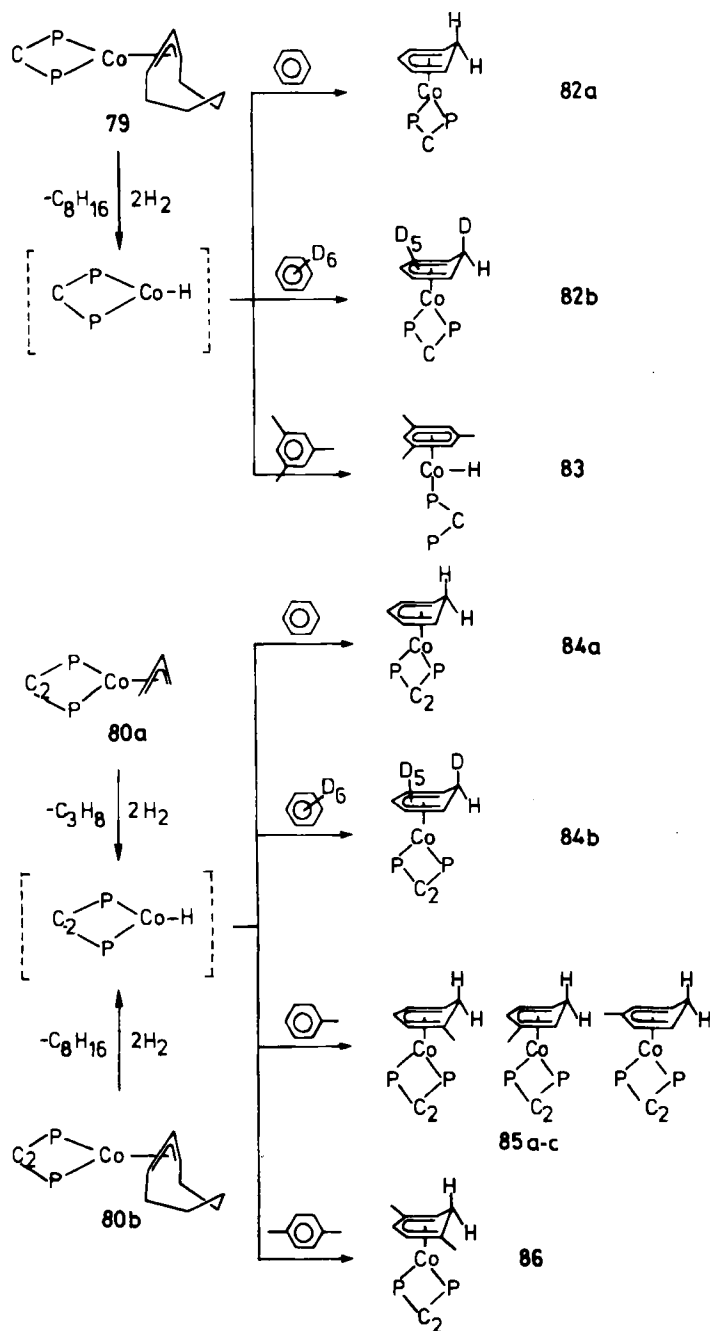
3.3.1. Hydrocobaltierung und Cobalt-katalysierte Hydrierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen

Es sind heute eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen bekannt, die in homogener Lösung die Hydrierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen katalysieren^[2,86–89]. Über Cobalt-katalysierte Arenhydrierungen mit 18e-Katalysatorvorstufen vom Typ $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{P}(\text{OR})_3)_3]$ liegen bisher die meisten Publikationen vor^[86]. Über Jahre nahm man an, daß in diesen Systemen der in der Katalysatorvorstufe an Cobalt fixierte Allylligand hydrierende Bedingungen eine Zeitlang übersteht und so an Cobalt gebunden als stabilisierende Gruppe dafür sorgt, daß der Katalysator aktiv bleibt. Doch 1981 berichteten Muetterties et al.^[90], daß der Allylligand eliminiert wird, noch bevor es zur Arenhydrierung kommt.

Der neue 16e-Allylcobalt(I)-Komplex **81** (Schema 27) kann ebenfalls als Katalysatorvorstufe für die homogenkatalytische Arenhydrierung eingesetzt werden. Darüber hinaus ist **81** aber ebenso wie **79** und **80**^[2] als Schlüsselverbindung in einem System anzusehen, das erstmals detaillierte Einblicke in den Reaktionsablauf metallkatalysierter Arenhydrierungen ermöglicht.

Bei Umsetzung von **79** oder **80** in THF oder Hexan mit H_2 (1 bar) werden die organischen Liganden schon bei -30 bis 20°C als Cyclooctan oder als Propan freigesetzt. Außerdem entstehen Hydridcobalt-Komplexe, z. B. $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{CoH}_2]_3$ ^[2], die nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen Mehrkernkomplexe sind. Wie anders sehen die cobalthaltigen Reaktionsprodukte aus, wenn Lösungen von **79** oder **80** in aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur mit H_2 umgesetzt werden! In diesem Fall können einkernige Cobaltkomplexe mit η^5 -Cyclohexadienylliganden (**82**, **84–86**) in hohen Ausbeuten isoliert werden, ebenso **83**, ein neuartiger Hydridcobalt-Komplex $[\nu(\text{Co-H}) 1890 \text{ cm}^{-1}]$, der einen η^6 -gebundenen Arenliganden trägt und für dessen Bildung der Bruch einer Co–P-Bindung und damit die Öffnung des CoP_2C -Vierrings charakteristisch sind (Schema 28). Die zu den Cyclohexadienylcobalt-Komplexen **82** und **84** führende Hydrocobaltierung von Benzol und Deuteriobenzol verläuft unter *cis*-Addition der Bisphosphanhydridcobalt-Einheiten an diese Arene, d. h. das vom Cobalt eingebrachte Wasserstoffatom wird in *endo*-Stellung gebunden: **82a** und **84a** zeigen IR-Banden bei 2760 bzw. 2735 cm^{-1} , die in Lage und Intensität für Metallkomplexe mit η^5 -Cyclohexadienylliganden charakteristisch sind $[\nu(\text{C-H}_{\text{exo}})]$ ^[91]; in den Spektren von **82b** und **84b** treten stattdessen Banden bei 2015 bzw. 2010 cm^{-1} auf $[\nu(\text{C-D}_{\text{exo}})]$. Wird Toluol hydrocobaltiert, entsteht ein Gemisch aus den drei Stellungsisomeren **85a–c**. Das vierte Isomer mit der Methylgruppe am sp^3 -Kohlenstoffatom wird nicht beobachtet. Dementsprechend verläuft die Hydrocobaltierung von *p*-Xylol einheitlich zu **86**.

Mit den in Schema 28 zusammengestellten Arenhydrocobaltierungen ist ein neuer Weg zu Übergangsmetallkomplexen mit η^5 -Cyclohexadienylliganden aufgezeigt. Die hinreichend bekannte und an zahlreichen Beispielen untersuchte Überführung von Arenmetall-Kationen in Cyclohexadienylkomplexe durch deren Umsetzung mit komplexen

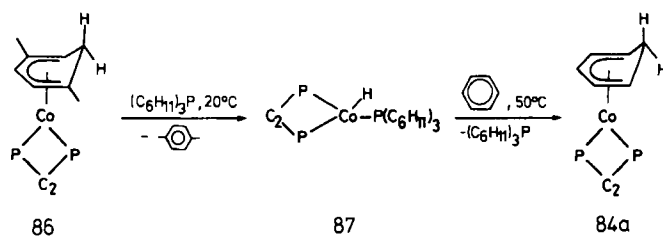


Schema 28. Hydrocobaltierung von Benzol und Alkylbenzolen mit Bisphosphanhydridocobalt-Einheiten.

Hauptgruppenmetallhydriden^[92] ist davon gesondert zu betrachten. Hier greift hydridischer Wasserstoff an einem koordinierten und damit gegenüber nucleophilen Angriffen^{aktivierten} Aren an und wird in *exo*-Stellung am Sechsringliganden gebunden.

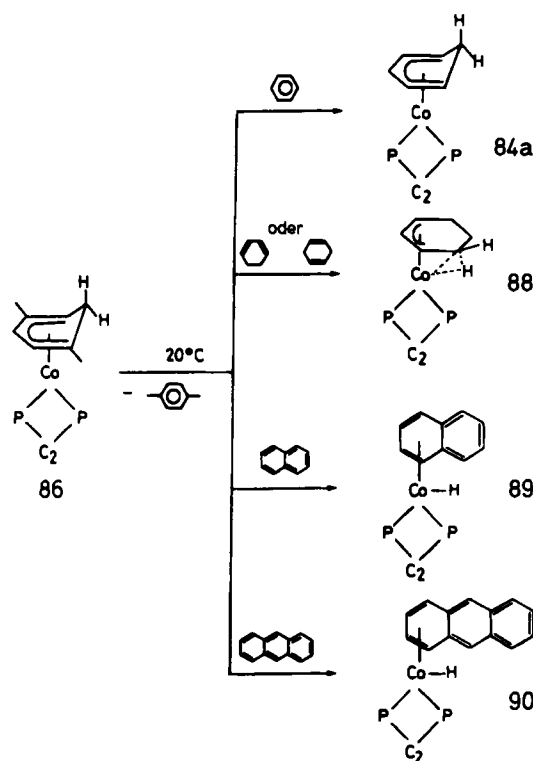
Die aus Bisphosphanhydridocobalt-Einheiten und aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehenden Cyclohexadienylcobalt-Komplexe **82** und **84–86** sind recht labil. Besonders trifft dies für **86** zu. Es tritt leicht „Retro“-Hydrocobaltierung ein, wobei mit der Freisetzung des Arens, das seine Aromatizität zurückgewinnt, entweder die Hydrocobaltierung eines zweiten Stoffes einhergeht oder sich die Bisphosphanhydridocobalt-Einheit auf andere Weise stabilisiert.

Aus hydrocobaltiertem *p*-Xylol **86** und Tricyclohexylphosphan erhielten wir den dunkelblauen 16e-Hydridoco-



Schema 29. Hydrocobaltierung von Benzol mit der stabilen Hydridocobaltverbindung **87**.

baltkomplex **87** [$\nu(\text{Co}-\text{H})$ 1763 cm^{-1}] und aus **87** und Benzol **84a** (Schema 29). Diese Reaktion ist geradezu ein Schulbeispiel für eine Arenhydrometallierung: Nicht nur das durch Arenhydrometallierung entstandene Produkt (**84a**), sondern auch die reagierende Hydridometallverbindung (**87**) ist stabil genug, um isoliert zu werden.



Schema 30. Hydrocobaltiertes *p*-Xylol **86** als Quelle für koordinativ ungesättigte Bisphosphanhydridocobalt-Einheiten.

Mit Benzol reagiert das labile **86** bei Raumtemperatur zu **84a**, und aus **86** und (1,3- oder 1,4-)Cyclohexadien entsteht der Cyclohexenylcobalt-Komplex **88**, der anders als die entsprechenden Cyclooctenylverbindungen **79** (dunkelgrün), **80b** und **81** (dunkelblau) gelb ist. Dies deutet auf unterschiedliche Bindungsverhältnisse zwischen Cobalt und den Achtringliganden einerseits und Cobalt und dem Sechsringliganden andererseits hin, was auch bestätigt werden konnte: NMR-Daten^[79] und Röntgen-Strukturanalyse^[22] weisen **88** als fluktuierendes System mit einem agostischen^[93] Wasserstoffatom aus. An Cobalt terminal gebundener Wasserstoff wird schließlich in den Hydridocobalt-Komplexen **89** [$\nu(\text{Co}-\text{H})$ 1910 cm^{-1}] und **90** [$\nu(\text{Co}-\text{H})$ 1920 cm^{-1}] beobachtet, in denen die Arenliganden wie in $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{Anthracen})$ ^[5] dienartig (η^4) an Cobalt koordiniert sind (Schema 30).

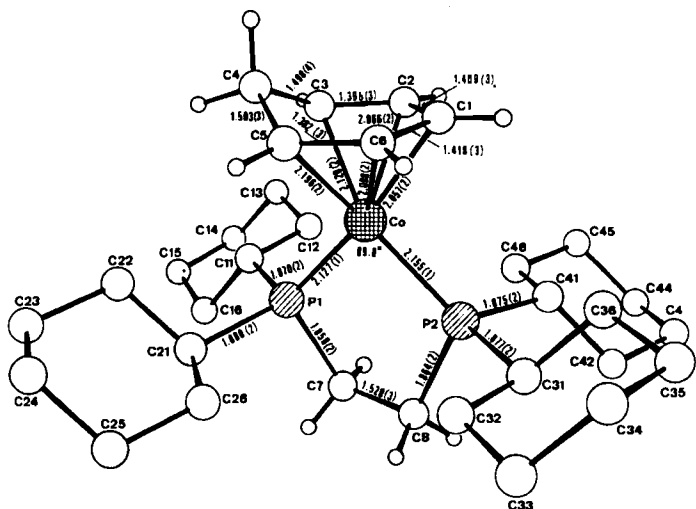


Abb. 1. Struktur des durch Hydrocobaltierung von Benzol entstandenen Cyclohexadienyl[*P,P'*-ethylenbis(dicyclohexylphosphan)]cobalts **84a** im Kristall.

Die ($\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7$)Co-Einheit im 18e-Komplex **84a** (Abb. 1) ist ähnlich wie in anderen strukturell aufgeklärten Cyclohexadienylübergangsmetall-Verbindungen aufgebaut^[94]. Die in einer Ebene liegenden fünf C-Atome C1, C2, C3, C5 und C6 sind an Cobalt gebunden; der Winkel zwischen dieser Ebene und der Ebene C3, C4, C5 beträgt 41° . Die um zwei H-Atome reichere Cyclohexenylverbindung **88** (Abb. 2) muß ebenfalls als 18e-Komplex eingestuft werden, da in **88** wie in strukturverwandten Verbindungen, z. B. von Mn^[95] und Fe^[96], eine Metall-H-C-Dreizentrenbindung beobachtet wird. Vier Koordinationsstellen des fünffach koordinierten Cobalts werden vom Bisphosphan und der Allyl-Einheit des Sechsringliganden eingenommen, die fünfte von einer zu dieser Einheit benachbarten C-H_{endo}-Bindung. Charakteristisch für den (C₆H₇)Co-Teil ist eine relativ lange Bindung zwischen Cobalt und C27 (2.297(2) Å).

Dieser Cyclohexenylcobalt(I)-Komplex **88**, in dem Cobalt und die beiden Phosphoratomteile eines Fünfringes sind, setzt sich ebenso wie die Allylcobalt-Komplexe **79** und **80** (Schema 28) mit Wasserstoff bei Raumtemperatur

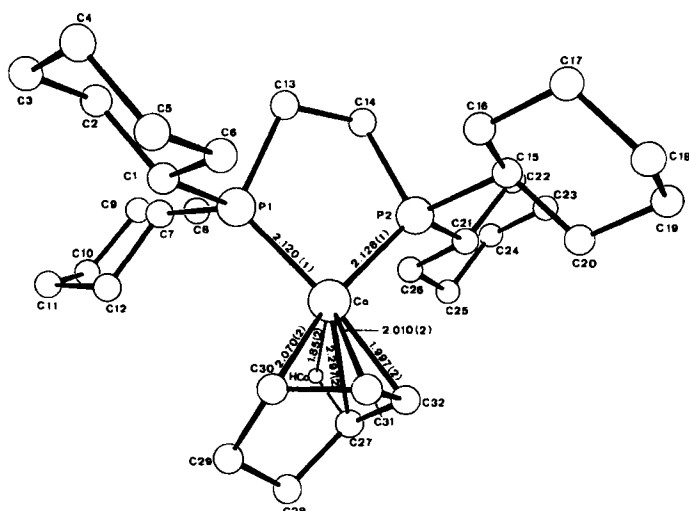
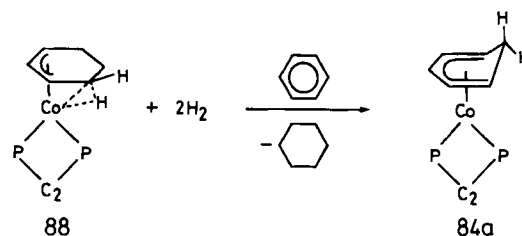


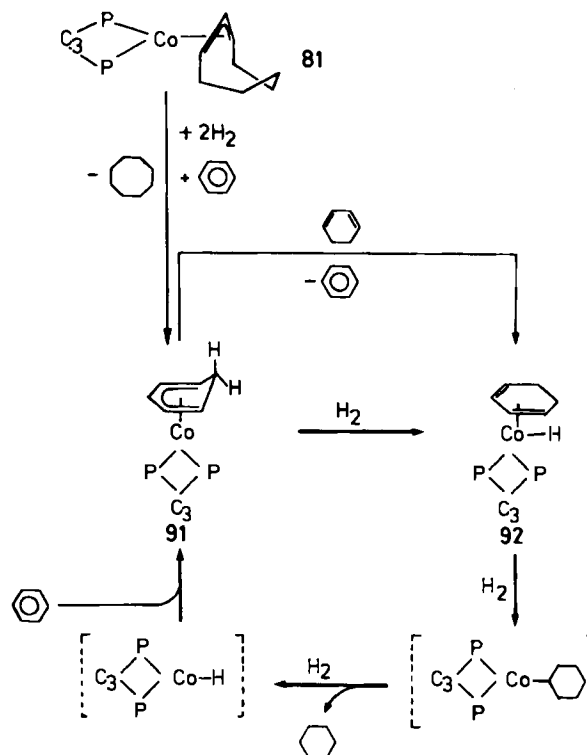
Abb. 2. Struktur des durch Hydrocobaltierung von Cyclohexadien entstandenen Cyclohexenyl[*P,P'*-ethylenbis(dicyclohexylphosphan)]cobalts **88** im Kristall.

rasch um. Daß diese Reaktion in Benzol als Lösungsmittel stöchiometrisch verläuft und zu Cyclohexan und **84a** führt (Schema 31), entspricht ebenfalls den Erwartungen.



Schema 31. Hydrogenolyse von **88** in Benzol.

Überrascht waren wir aber, als sich zeigte, daß die Hydrogenolyse des Cyclooctenylcobalt-Komplexes **81**, in dem sich Cobalt und die beiden Phosphoratomteile in einem weniger starren Sechsring (CoP₂C₃) befinden, in benzolischer Lösung keineswegs auf der Stufe von hydrocobaltiertem Benzol stehenbleibt, sondern daß Benzol Cobalt-katalysiert in Cyclohexan überführt wird (Schema 32). Katalysatorvorstufe für die Benzolhydrierung ist also der Cyclooctenylcobalt-Komplex **81**, aber auch benzolische Lösungen von wenig löslichem **91** [$\nu(\text{C-H}_{\text{exo}})$ 2760 cm⁻¹] oder ebenfalls wenig löslichem **92** [$\nu(\text{Co-H})$ 1875 cm⁻¹] nehmen bei Raumtemperatur innerhalb von 30–40 h Wasserstoff (1 bar) auf (z. B. nehmen $3.6 \cdot 10^{-3}$ M Lösungen von **81** in 6 h 216 H₂/Co auf; das entspricht 0.6 H₂/(Co · min)⁻¹).

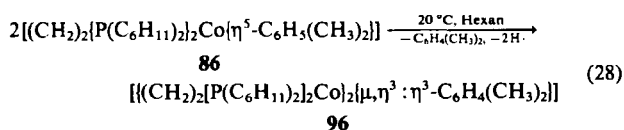
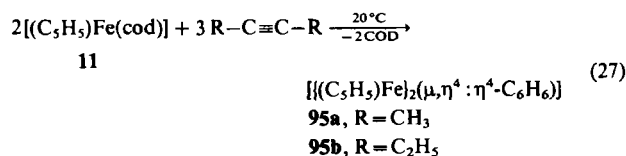
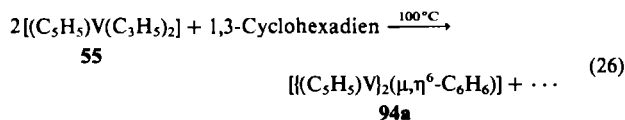
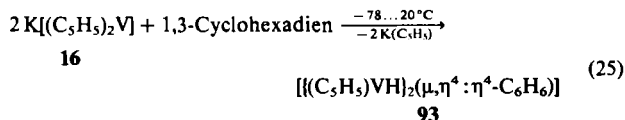


Schema 32. Cobalt-katalysierte Benzolhydrierung an den Einheiten (CH₂)₃[P(C₆H₁₁)₂]₂CoH.

3.3.2. Neuartige Zweikernkomplexe von Cobalt, Eisen und Vanadium mit Benzol oder Alkylbenzolen als Brückenliganden

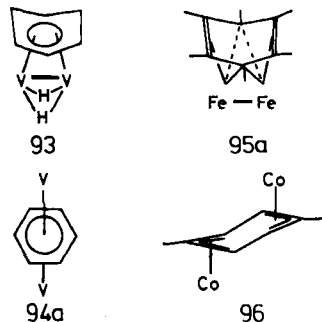
Dreißig Jahre nach Entdeckung von Bis(benzol)chrom^[97] sind einkernige Sandwich- oder Halbsand-

wich-Komplexe mit Arenliganden wohletablierte Verbindungsklassen^[98]. Nicht bekannt dagegen waren noch bis vor kurzem solche Koordinationsverbindungen, in denen Arenliganden über die sechs Ringkohlenstoffatome an zwei Metallzentren gebunden sind. In letzter Zeit konnten im Mülheimer Institut auf verblüffend einfache Weise gleich vier Arten von Zweikernkomplexen dieses neuen Typs hergestellt werden [Gl. (25)–(28)], nachdem die Edukte **16**, **55** bzw. **11** aus Vanadocen bzw. Ferrocen zugänglich waren und das außerordentlich labile hydrocobaltierte *p*-Xylol **86** zur Verfügung stand.



Die Strukturen der Komplexe **93**, **94a**, **95a** und **96**, von denen **93** und **95a** ebenso wie **95b** in Lösung fluktuierende Systeme sind, wurden röntgenographisch aufgeklärt^[99–101]. Schema 33 läßt wesentliche Strukturmerkmale dieser Zweikernkomplexe erkennen, und in Abbildung 3 ist die Struktur von **94a** gezeigt.

Demnach können zwei Metallatome wie in **93** und **95** auf einer Seite eines Arenliganden gebunden sein (synfacial) oder wie in **94a** und **96** dessen beide Seiten besetzen (antifacial). Einzig im zweikernigen Vanadiumkomplex **94a** (siehe Abb. 3), dem ersten Tripeldeckersandwich-Komplex mit Benzol als „Mitteldeck“, zeigt sich die C₆H₆-Brücke im Vergleich zu nichtkoordiniertem Benzol unverändert insofern, als sie bei Raumtemperatur sechs gleiche CC-Bindungslängen aufweist und zudem völlig planar ist. In allen anderen Zweikernkomplexen sind die Arenliganden



Schema 33. Über alle sechs Ringkohlenstoffatome koordiniertes Benzol oder Alkylbenzol als Brückenligand in zweikernigen Übergangsmetallkomplexen.

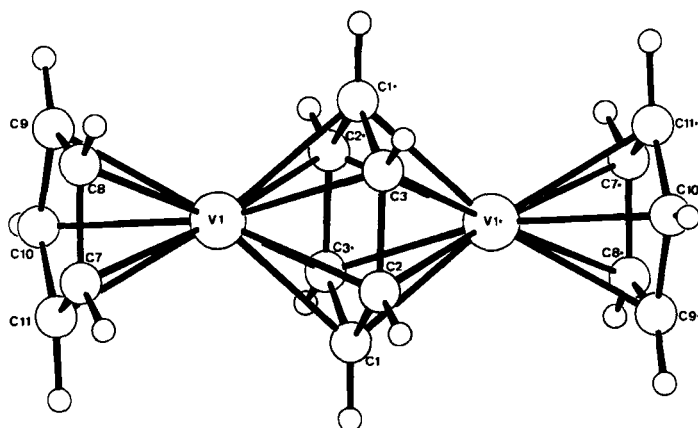
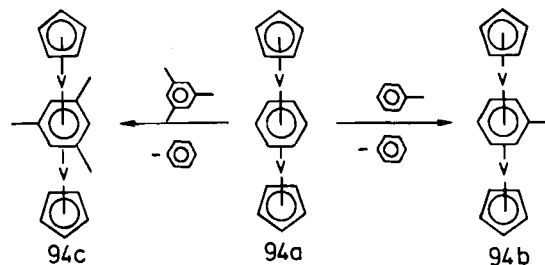


Abb. 3. Struktur des ersten Tripeldeckersandwich-Komplexes μ -Benzoldicyclopentadienyldivanadium **94a** mit komplexgebundenem Benzol als „Mitteldeck“.

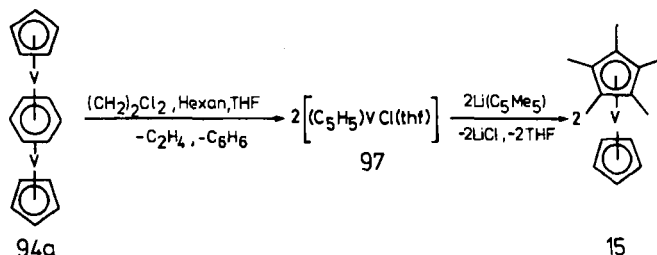
den entweder nicht planar (**93**) oder haben dazu auch noch unterschiedliche CC-Bindungslängen (**95**, **96**).

Höchst bemerkenswert ist der Befund, daß sich bei 110°C das in **94a** gebundene Benzol durch Alkylbenzole verdrängen läßt und daß diese Reaktionen unter Erhaltung der Tripeldeckersandwich-Struktur ablaufen. Erhitzt man das schwerlösliche **94a** z. B. in Toluol oder Mesitylen, so geht es langsam in Lösung, und es entstehen die sehr viel besser löslichen Tripeldeckersandwich-Komplexe **94b** bzw. **94c**, in denen komplexgebundenes Toluol bzw. Mesitylen die neuartigen Brücken bilden. Von **94c** liegt ebenfalls eine Röntgen-Strukturanalyse vor^[100] (Schema 34).



Schema 34. Austausch von komplexgebundenem Benzol in **94a** bei 110°C gegen Toluol oder Mesitylen.

Die Tripeldeckersandwich-Struktur wird aufgegeben, wenn **94a** mit organischen Halogenverbindungen oder Iod umgesetzt wird^[100]. Aus **94a** und Allylchlorid in THF erhielten wir den Vanadium(III)-Komplex $[(C_5H_5)_2V(C_3H_5)Cl]$ und aus **94a** und Dichlorethan den Vanadium(II)-Komplex **97**. Dessen Reaktion mit Lithiumpentamethylcyclopentadienid liefert in hoher Ausbeute Pentamethylvanadocen **15** (Schema 35), das seinerseits als Ausgangsstoff für die Synthese von **17** und **18** (Abschnitt 2.1.3) sowie von **56** und **57** (Abschnitt 2.2.4) dient und als Edukt noch anderweitig von Interesse ist^[102].



Schema 35. Abbau der Tripeldeckersandwich-Struktur von **94a** und Synthese von **15**.

4. Schlußbemerkungen

Die Anbindung von Cyclopentadienylgruppen an Übergangsmetallatome zum Zwecke der Stabilisierung gehört zu den Eckpfeilern der synthetischen Organoübergangsmetall-Chemie. Daran hat sich in den gut drei Jahrzehnten, die seit der Entdeckung der Metallocene vergangen sind, kaum etwas geändert. Im Gegenteil – wie ein Blick in die Literatur erkennen läßt, führt man in neuerer Zeit in zunehmendem Maße auch alkylierte Fünfringliganden ein, oftmals mit dem Ziel, noch stabilere Systeme aufzubauen.

Als mesomeriestabilisierte, anionische Abgangsgruppe hat der C_5H_5 -Rest dagegen viel zu wenig Beachtung gefunden; die sich daraus herleitenden präparativen Möglichkeiten blieben weitgehend unerkannt.

Die im vorliegenden Fortschrittsbericht behandelten Abbaureaktionen, die auf diesem einfachen Konzept beruhen, erweisen sich als ergiebige Synthesen für koordinativ ungesättigte Übergangsmetallkomplexe oder Übergangsmetallkomplexe mit leicht verdrängbaren Liganden. Diese hochreaktiven Verbindungen, von denen viele auf anderen Wegen bisher nicht zugänglich sind, eignen sich als Ausgangsstoffe für eine Vielfalt präparativer Umsetzungen. Wir gehen davon aus, daß hierfür in Zukunft noch zahlreiche weitere Beispiele gefunden werden können. Darüber hinaus bleibt abzuwarten, ob sich die in diesem Beitrag erläuterte Synthesestrategie der Spaltung von Fünfringligand-Metall-Bindungen unter milden Bedingungen mit Erfolg auch auf Fünfringligand-Komplexe der f-Elemente übertragen läßt.

Wir danken herzlich dem Direktor des Max-Planck-Institutes für Kohlenforschung, Professor Dr. G. Wilke, für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten und Professor Dr. C. Krüger, Dr. R. Benn, Dr. R. Mynott, Dr. K. Seevogel, Dr. D. Henneberg und Dr. G. Schomburg sowie deren Mitarbeitern für die Bearbeitung der analytischen Aufgaben und zahlreiche Diskussionen. Der Karl-Winnacker-Stiftung sei für ein Stipendium (K. J.) gedankt.

Eingegangen am 9. November 1984 [A 530]

- [1] a) K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 520; b) K. Jonas, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 97, zit. Lit.
- [2] K. Jonas, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 63.
- [3] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 565.
- [4] G. Wilke et al., *Angew. Chem.* 75 (1963) 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 105.
- [5] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1005.
- [6] a) K. Cibura, K. Jonas, noch unveröffentlicht; b) K. Cibura, Dissertation, Universität Bochum, voraussichtlich 1985.
- [7] U. Koelle, F. Khouzami, B. Fuss, *Angew. Chem.* 94 (1982) 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 131; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 230.
- [8] M. E. Rerek, L.-N. Ji, F. Basolo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1208, zit. Lit.
- [9] M. S. Paquette, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6621.
- [10] a) K. Jonas, L. Schieferstein, *Angew. Chem.* 91 (1979) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 549; b) K. Jonas, L. Schieferstein, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *ibid.* 91 (1979) 590 bzw. 18 (1979) 550.
- [11] K. Angermund, K. H. Claus, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) Nr. 4.
- [12] a) G. Wilkinson, F. A. Cotton, J. M. Birmingham, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 2 (1956) 95; b) W. Strohmeier, H. Landsfeld, F. Gernert, *Z. Elektrochem.* 66 (1962) 823.
- [13] a) W. E. Geiger, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2632; b) J. D. L. Holloway, W. L. Bowden, W. E. Geiger, Jr., *ibid.* 99 (1977) 7089; c) J. D. L. Holloway, W. E. Geiger, Jr., *ibid.* 101 (1979) 2038.
- [14] N. El Murr, R. Dabard, E. Laviron, *J. Organomet. Chem.* 47 (1973) C 13.
- [15] U. Koelle, *J. Organomet. Chem.* 152 (1978) 225.
- [16] Y. Mugnier, C. Moise, J. Tirouflet, E. Laviron, *J. Organomet. Chem.* 186 (1980) C49.
- [17] J. L. Robbins, N. M. Edelstein, S. R. Cooper, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3853.
- [18] G. Burkart, Dissertation, Universität Bochum 1985.
- [19] a) V. Wiskamp, Dissertation, Universität Bochum 1981; b) K. Jonas, V. Wiskamp, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1113.
- [20] a) E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch. B* 9 (1954) 503; b) G. Fachinetti, S. Del Nero, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1046.
- [21] a) P. W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 11, Academic Press, New York 1975; b) H.-J. Kablitz, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* 51 (1973) 241; c) E. G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle, G. Wilke, *ibid.* 97 (1975) 182; d) G. Wilke, *Fundam. Res. Homogeneous Catal.* 3 (1979) 1; e) G. Erker, K. Engel, U. Dorf, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 913; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1974.
- [22] C. Krüger et al., noch unveröffentlicht.
- [23] W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Gripps, E. L. Muetterties, B. W. Howk, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1601.
- [24] T. I. Voyevodskaya, I. M. Pribytkova, Yu. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* 37 (1972) 187.
- [25] G. A. Latyaeva, V. N. Latyaeva, A. N. Lineva, N. N. Spiridonova, *Z. Obshch. Khim.* 41 (1971) 2718.
- [26] M. E. Switzer, M. F. Rettig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 687.
- [27] W. Seidel, P. Scholz, *Z. Chem.* 18 (1978) 106.
- [28] R. E. Dessy, W. Kitching, T. Psarras, R. Salinger, A. Chen, T. Chivers, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 460.
- [29] a) H. Lehmkuhl, A. Ruffńska, K. Mehler, R. Benn, G. Schroth, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 744; b) H. Lehmkuhl, A. Ruffńska, R. Benn, G. Schroth, R. Mynott, *ibid.* 1981, 317.
- [30] a) H. Lehmkuhl, C. Naydowski, M. Bellenbaum, *J. Organomet. Chem.* 246 (1983) C5; b) H. Lehmkuhl, C. Naydowski, R. Benn, A. Ruffńska, G. Schroth, *ibid.* 246 (1983) C9; c) H. Lehmkuhl et al., unveröffentlicht.
- [31] N. Kuhn, M. Winter, *J. Organomet. Chem.* 269 (1984) C47.
- [32] R. A. Andersen, E. Carmona-Guzman, J. F. Gibson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2204.
- [33] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1128.
- [34] a) J. I. Davies, C. G. Howard, A. C. Skapski, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1077; b) C. G. Howard, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2025.
- [35] C. G. Howard, G. S. Girolani, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2631.
- [36] K. Maruyama, T. Ito, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 849.
- [37] L. E. Manzer, L. J. Guggenberger, *J. Organomet. Chem.* 139 (1977) C34.
- [38] W. Bündner, E. Weiss, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 1235.
- [39] A. Carbonaro, *Chim. Ind. (Milan)* 55 (1973) 244.
- [40] V. M. Akhmedov, M. T. Anthony, M. L. H. Green, D. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 1412, zit. Lit.
- [41] J. Klocke, Dissertation, Universität Bochum 1984.
- [42] W. Geibel, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 139.
- [43] L. E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 8068.
- [44] F. A. Cotton, G. N. Mott, *Organometallics* 1 (1982) 38.
- [45] a) F. A. Cotton, M. W. Extrine, G. W. Rice, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 176; F. A. Cotton, M. Millar, *ibid.* 17 (1978) 2014; F. A. Cotton, S. A. Koch, M. Millar, *ibid.* 17 (1978) 2084, 2087; b) F. A. Cotton, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 225; c) J. L. Templeton, *Prog. Inorg. Chem.* 26 (1979) 211.
- [46] F. A. Cotton, G. N. Mott, *Organometallics* 1 (1982) 302.
- [47] G. van Koten, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* 84 (1975) 129.
- [48] F. A. Cotton, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7886.
- [49] a) R. A. Andersen, R. A. Jones, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 446; b) M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, K. D. Sales, *ibid.* 1978, 1314.
- [50] T. Aoki, A. Turnsaki, Y. Tomiie, K. Ono, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42 (1969) 545.
- [51] a) T. E. Londergan, US-Pat. 2734091; *Chem. Absr.* 50 (1956) 15588; b) K. Jonas et al., unveröffentlicht.
- [52] H. J. de Liefde Meijer, M. J. Janssen, G. J. M. van der Kerk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 80 (1961) 831.
- [53] A. Duff, K. Jonas, unveröffentlicht.
- [54] J. Nieman, J. W. Pattiasina, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* 262 (1984) 157.
- [55] G. Koepe, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1980.
- [56] H. Bönneemann, C. Grard, W. Kopp, W. Pump, K. Tanaka, G. Wilke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 964.

- [57] a) E. Kurras, J. Otto, *J. Organomet. Chem.* 3 (1965) 479; b) J. Krausse, G. Schödl, *ibid.* 27 (1971) 59.
- [58] S. J. McLain, C. D. Wood, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4558.
- [59] M. R. Churchill, W. J. Youngs, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3106.
- [60] J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2716.
- [61] a) R. S. Dickson, P. J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* 12 (1974) 323; b) S. Otsuka, A. Nakamura, *ibid.* 14 (1976) 245; c) S. A. R. Knox, R. F. D. Stansfield, F. G. A. Stone, M. J. Winter, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 173; d) S. D. Chappell, D. J. Cole-Hamilton, *Polyhedron* 1 (1982) 750; e) D. Catheline, D. Astruc, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 417.
- [62] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 539, zit. Lit.
- [63] H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, W. Meurers, R. Mynott, W. von Philipsborn, T. Egolf, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 231, zit. Lit.
- [64] G. P. Chiusoli, L. Pallini, G. Terenghi, *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)* 8 (1983) 189.
- [65] H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81 (1969) 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 556.
- [66] a) W. Siebert, J. Edwin, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* 94 (1982) 147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 148; b) J. Edwin, M. C. Böhm, N. Chester, D. M. Hoffman, R. Hoffman, H. Pritzkow, W. Siebert, K. Stumpf, H. Wadepohl, *Organometallics* 2 (1983) 1666.
- [67] a) P. Mues, R. Benn, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Vogel, G. Wilke, *Angew. Chem.* 94 (1982) 879; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 868; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1891; b) P. Binger, T. R. Martin, R. Benn, A. Ruffinska, G. Schroth, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 993.
- [68] W. A. Herrmann, C. E. Barnes, R. Serrano, B. Koumbonsis, *J. Organomet. Chem.* 256 (1983) C30.
- [69] G. Schmidt, W. Höhner, D. Kampmann, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1094.
- [70] H. Yamazaki, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* 21 (1970) 431.
- [71] a) E. O. Fischer, H. H. Lindner, *J. Organomet. Chem.* 1 (1964) 307; b) M. R. Thompson, C. S. Day, V. W. Day, R. I. Mink, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2979.
- [72] H. Bönnemann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) Nr. 4.
- [73] J. E. Ellis, E. A. Flom, *J. Organomet. Chem.* 99 (1975) 263.
- [74] E. L. Muetterties, F. J. Hirsekorn, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5419.
- [75] a) S. Otsuka, M. Rossi, *J. Chem. Soc. A* 1968, 2630; b) L. W. Gosser, M. A. Lushing, *Inorg. Synth.* 17 (1977) 112.
- [76] H. Lehmkuhl, W. Leuchte, E. Janssen, *J. Organomet. Chem.* 30 (1971) 407.
- [77] G. Wilke, *Kagaku Kogyo* 20 (1967) 1308.
- [78] D. A. White, *Organomet. Chem. Rev. A* 3 (1968) 497.
- [79] R. Mynott, unveröffentlicht.
- [80] D. Habermann, Dissertation, Universität Bochum 1980.
- [81] P. W. Jolly, R. Mynott, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 257.
- [82] W. Hieber, V. Teller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 249 (1942) 43.
- [83] G. Koepe, Dissertation, Universität Bochum, voraussichtlich 1985.
- [84] K. Jonas, *J. Organomet. Chem.* 78 (1974) 273, zit. Lit.
- [85] K. Jonas, H. Priemer, unveröffentlicht.
- [86] E. L. Muetterties, J. R. Blecke, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 324, zit. Lit.
- [87] M. J. Russell, C. White, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 427.
- [88] M. A. Bennet, T. N. Huang, T. W. Turney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 312.
- [89] K. J. Klabunde, B. B. Anderson, M. Bader, L. J. Radonovich, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1313.
- [90] J. R. Blecke, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 556.
- [91] a) I. U. Khand, P. L. Pausen, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C* 1968, 2257; 1969, 2024; b) M. R. Churchill, F. R. Scholer, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1950.
- [92] W. E. Watts in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 1030.
- [93] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 395.
- [94] a) P. H. Bird, M. R. Churchill, *Chem. Commun.* 1967, 777; b) S. L. Grundy, A. J. Smith, H. Adams, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 1747.
- [95] M. Brookhart, W. Lamanna, M. B. Humphrey, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2117.
- [96] a) R. L. Harlow, R. J. McKinney, S. D. Ittel, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7496; b) J. M. Williams, R. K. Brown, A. J. Schultz, G. D. Stucky, S. D. Ittel, *ibid.* 100 (1978) 7407; c) R. K. Brown, J. M. Williams, A. J. Schultz, G. D. Stucky, S. D. Ittel, R. L. Harlow, *ibid.* 102 (1980) 981; d) M. Brookhart, T. H. Whitesides, J. M. Crockett, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1550.
- [97] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch. B* 10 (1955) 665.
- [98] E. L. Muetterties, J. R. Blecke, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev.* 82 (1982) 499.
- [99] K. Jonas, G. Koepe, L. Schieferstein, R. Mynott, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 95 (1983) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 620; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 920.
- [100] A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.-J. Krauss, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5479.
- [101] K. Jonas, V. Wiskamp, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5480.
- [102] K. Jonas, W. Rüsseler, unveröffentlicht.