

# Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallen und „nackten“ Hauptgruppenelementen: Brücken zwischen der anorganischen Festkörperchemie und der Organometallchemie

Von Wolfgang A. Herrmann\*

*In memoriam Wilhelm Klemm*

Die Chemie der Metall-Metall-Mehrfachbindung hat in den vergangenen beiden Jahrzehnten eine stürmische Entwicklung erlebt, wobei insbesondere die Organometallchemie große Erfolge zu verzeichnen hatte. Die Entwicklung zielgerichteter Synthesen neuer Übergangsmetallkomplexe mit Einfach-, Doppel-, Dreifach- und Vierfachbindungen zwischen den Metallatomen sowie die Untersuchung von deren Reaktivität sind derzeit prominente Arbeitsgebiete. Die Hoffnung auf Verallgemeinerungs- und Ordnungsprinzipien ist eine Triebfeder dieser Aktivitäten, doch darf auch das weitergesteckte Ziel, Metall-Metall-Mehrfachbindungssysteme als Katalysatoren zu nutzen, nicht aus dem Auge verloren werden. Alle Aspekte, unter denen man bisher Metall-Metall-Mehrfachbindungen untersucht und beurteilt hat, interessieren auch bei der Verbindungsklasse, die bisher ein Schattendasein geführt hat: Komplexverbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallatomen und substituentenfreien („nackten“) Hauptgruppenelementatomen. Ursprünglich Zufallsentdeckungen, lassen die wenigen derzeit namhaft zu machenden Beispiele ausbaufähige Synthesekonzepte erkennen. Wenn, was zu erwarten ist, weitere Strukturtypen dieser Verbindungsklasse bekannt werden, dürfte dieser Zweig der präparativen Organometallchemie beispielsweise bei der Komplexstabilisierung und der Aktivierung kleiner Moleküle große Bedeutung erlangen. Um die Thematik umfassend zu beleuchten, wird die Komplexchemie nackter Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffliganden hier nur soweit berücksichtigt, wie dadurch präparative und strukturchemische Beziehungen zu den Komplexverbindungen ihrer höheren Homologen sichtbar werden.

## 1. Einleitung

Monumental und reich ausgestattet präsentiert sich das Gebäude der Organometallchemie nach 40jähriger Arbeit. Die Metallgerüste sind häufig üppig verziert und mitunter kaum mehr erkennbar<sup>[1,2]</sup>. Ausgeschöpft ist die Reichhaltigkeit an Strukturen noch lange nicht, denn erst in jüngerer Zeit wurden die Baupläne bekannt, die ausbaufähige Konzepte sowie Verwandtschaftsbeziehungen zu anderen Teilbereichen der Chemie erkennen lassen<sup>[3,4]</sup>. Offenbart die Vielfalt kohlenstoffhaltiger Ligandsysteme den nahtlosen Übergang zur Organischen Chemie, so ist die Gerüstarchitektur polynuclearer Clustermoleküle den Strukturen anorganischer Festkörper nicht fremd und wie dort durch Synthesebedingungen und Atomradienverhältnisse miteinander verknüpfter Elemente sowie deren Elektronenhaushalt geprägt. Der anorganischen Festkörperchemie nicht unähnlich, umfasst die bunte Substanzpalette der Organometallchemie den weiten Bereich von kleinen Elementensembles über mittelgroße Cluster bis zu metallartigen Multiatomverbänden, wie sie uns etwa die Gold- und Palladiumchemie in der kubisch-dichten gepackten „Riesenkugel“  $\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$  – Vorstufe einer neuen Goldmodifikation mit  $\text{Au}_{13}$ -Kuboktaedern! – bzw. in einem wasserlöslichen  $\text{Pd}_{570 \pm 30}$ -Giganten ( $240 \pm 13$  Liganden) vorführen<sup>[5-8]</sup>.

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Polyatomare Clusterstrukturen dürfen nicht aus dem Auge verloren werden, wenn im vorliegenden Aufsatz Übergangsmetalle und substituentenfreie Hauptgruppenelemente vorwiegend unter dem Aspekt der zwischen ihnen vorliegenden Mehrfachbindungen besprochen werden sollen. Buchhalterische Präzision ist hier nicht angestrebt, vielmehr sollen Zusammenhänge zwischen Genese und Struktur solcher Komplexverbindungen einerseits sowie zwischen niedrig- und hochkoordinierten nackten Hauptgruppenelementen andererseits sichtbar gemacht werden. Eine Beschränkung auf die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffgruppen des Periodensystems erscheint zur Vermeidung ausufernder Aufzählungen angeraten. Obwohl generalisierende Aussagen noch verfrüht sind, soll der Versuch gemacht werden, für Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallen und substituentenfreien Hauptgruppenelementen typische Reaktivitätsmuster zu benennen.

## 2. Substituentenfreie Elemente der 4. Hauptgruppe als Brückenliganden

### 2.1. Käfigstrukturen

Wurden noch vor etlichen Jahren Komplexverbindungen mit „interstitiellen“ Kohlenstoffatomen als Laboratoriumskuriösitäten betrachtet, so sind Cluster dieses Typs heute gezielt synthetisierbar, wenngleich die Reaktivitäten der zwischen mehrere Übergangsmetallatome eingebette-

ten Kohlenstoffatome noch immer Rätsel aufgeben und noch längst nicht klassifizierbar sind<sup>[9–15]</sup>. Aliphatische Kohlenwasserstoffe und fast jede beliebige kohlenstoffhaltige Ligandvorstufe eignen sich zur Darstellung von Carbidooclustern mit interstitiellen C-Atomen. Die Lehrbuchbeispiele 1–4 (Abb. 1) sind nicht zuletzt um des ästhetischen Genusses willen wiedergegeben.

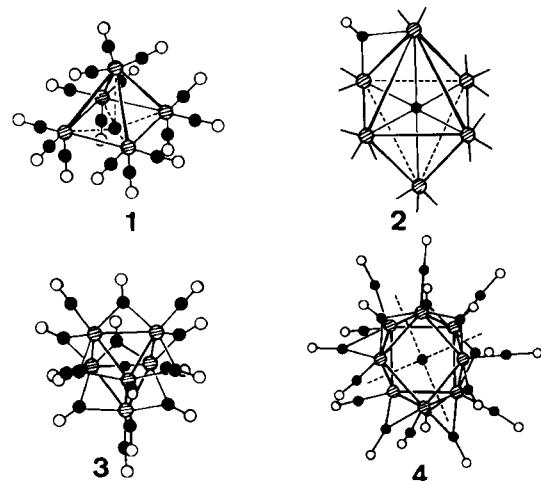
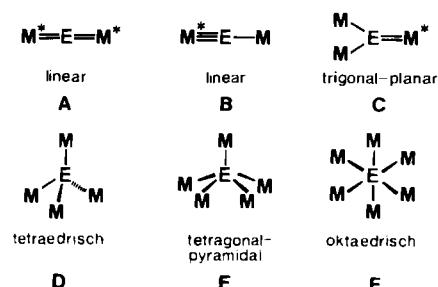


Abb. 1. Nackte Kohlenstoffatome in isolierbaren, diskreten Übergangsmetallclustern mit fünf-, sechs- und achtatomigen Metallpolyederstrukturen (C-Atome sind schwarz, Metallatome schraffiert und O-Atome weiß dargestellt). Mit Ausnahme des  $\text{Fe}_5\text{C}$ -Clusters 1, der ein exponiertes Kohlenstoffatom aufweist, repräsentieren diese Komplexe Metallverbindungen mit interstitiellen („interstitial“, „encapsulated“) Kohlenstoffliganden. –  $[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{13}]$ : 1: Das fünffach koordinierte Kohlenstoffatom befindet sich 15 pm unterhalb der Grundfläche der quadratischen  $\text{Fe}_5$ -Pyramide; die Fe-C-Abstände betragen 189 (basal) und 196 pm (apical). –  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$ : 2: Ein oktaedrischer, mit dem strukturanalogen Anion  $[\text{Fe}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$  isoelektronischer 80e-Komplex. 16 der 17 Carbonylliganden sind durch Striche dargestellt. –  $[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]^{2-}$ : 3: Das Kohlenstoffatom befindet sich im Zentrum eines trigonalen  $\text{Rh}_6$ -Prismas (sechs terminale, neun kantenverbrückende CO-Liganden; 90e-Cluster). –  $[\text{Co}_8\text{C}(\text{CO})_{18}]^{2-}$ : 4: Ein interstitieller Carbidokomplex mit quadratisch-antiprismatischer Gerüststruktur ( $\text{Co}-\text{C}$  195–220 pm).

Die  $\text{Fe}_5\text{C}$ - und  $\text{Ru}_6\text{C}$ -Käfigstrukturen 1 bzw. 2 repräsentieren die Konstitutionstypen E (tetragonal-pyramidal) bzw. F (oktaedrisch) in Schema 1, bei denen keine Mehrfachbindungen zwischen dem Molekülzentrum E (hier ein Kohlenstoffatom) und den Übergangsmetallatomen M auftreten können. Trotz unterschiedlicher Käfigarchitektur tragen die nackten C-Atome stets vier Elektronen zum Ladungshaushalt der Clustermoleküle bei.

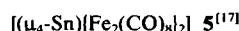


Schema 1. Koordinationsmöglichkeiten für substituentenfreie Elemente der 4. Hauptgruppe.

Es fällt auf, daß die Konstitutionsmöglichkeiten A und B (linear) sowie C (trigonal-planar) in der Organometall-

chemie des Kohlenstoffs fehlen<sup>[1]</sup>, obwohl sich gerade diese Strukturtypen für die höheren Homologen als stabil erweisen (siehe Abschnitte 2.2–2.4). Als exemplarisch für tetraedrische Koordination (Typ D) mögen die Organoquecksilber-Verbindungen  $\text{C}(\text{HgR})_4$  (R = Alkyl, Aryl) angesehen werden<sup>[16]</sup>.

Einen substituentenfreien Zinnliganden fanden F. G. A. Stone et al. erstmals im Jahre 1966 im Komplex



einem Cluster, der sich nach R. Hoffmann mit der Isobal-Analogie<sup>[3]</sup> als „anorganisches Spiropentan“ beschreiben lässt, und in dem das Zinnatom verzerrt tetraedrisch koordiniert ist (Abb. 2; Schema 1, Typ D). Um vierbindige

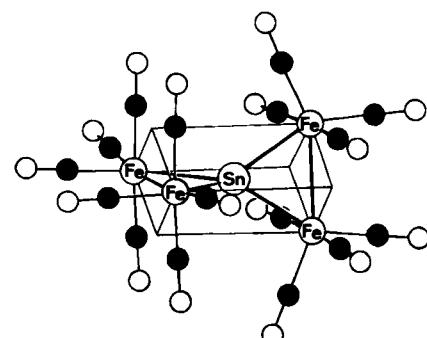
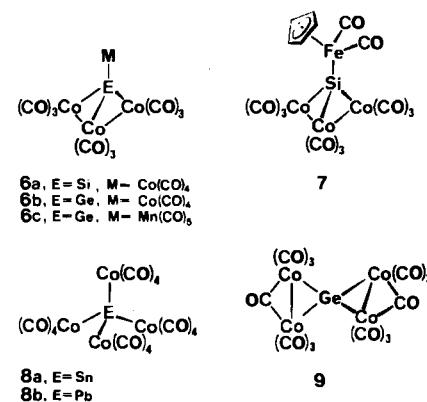


Abb. 2. Maßstabsgerechte Strukturskizze des mit Spiropentan isolabalen, annähernd  $D_{2d}$ -symmetrischen  $\text{Fe}_4\text{Sn}_4$ -Clusters 5. Die Zinn-Eisen-Abstände liegen bei 254 pm, die FeSnFe-Winkel betragen 69 und 133°. Man nimmt schwache Wechselwirkungen zwischen den  $5d_{x^2}$ - sowie  $5d_{z^2}$ -Orbitalen des vierbindigen Zinnatoms und den  $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen der Eisenatome an.

Silicium- und Germaniumliganden gruppieren sich Carbonylcobalt-Fragmente in den strukturchemisch abgesicherten Komplexen 6a und 9 (Abb. 3; Schema 1, Typ D)<sup>[18–22]</sup>.



Analoge Strukturverhältnisse darf man wohl auch für die interessante  $\text{FeCo}_3\text{Si}$ -Verbindung 7 annehmen, die Malisch et al. durch Metallierung des Silylliganden in der Vorstufe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SiH}_3)]$  mit Octacarbonyldicobalt in die Hände gefallen war<sup>[20]</sup>, sowie für die von Schmid et al. aus elementarem Zinn und Blei bei deren Einwirkung auf Octacarbonyldicobalt erhaltenen Komplexe 8a bzw. 8b<sup>[18, 19]</sup>.

[\*] Eine mögliche Ausnahme repräsentiert der strukturchemisch bisher nicht charakterisierte Porphyrinkomplex  $[(\mu\text{-C})\text{Fe}(\text{TPP})_2](\text{TPP}=\text{Tetraphenylporphyrin})$ ; vgl. D. Mansuy, J.-P. Lecomte, J.-C. Chottard, J.-F. Bartoli, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3119.

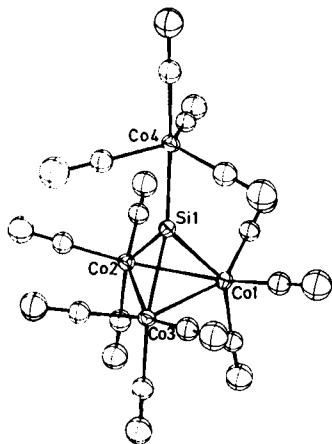


Abb. 3. Struktur des Siliciumkomplexes **6a** ( $C_{3v}$ -Symmetrie) im Kristall. **6a** ist aus  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$  und  $\text{SiI}_4$  (*n*-Hexan,  $50^\circ\text{C}$ , UV-Bestrahlung, 14 d) in 5% Ausbeute zugänglich. Das pseudotetraedrisch konfigurierte Siliciumatom überdeckt symmetrisch die  $\text{Co}_3$ -Fläche ( $\text{Co-Si}$  221.8 pm,  $\text{Co-Si-Co}$  71.9°) und trägt eine  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe ( $\text{Co-Si}$  228.8 pm,  $\text{Co-Si-Co}$  137.3°, Mittelwert).

Diesen Einzelbeispielen gesellt sich die stolze Reihe der Carbidocluster hinzu, die uns das substituentenfreie Kohlenstoffatom in einer bunten Vielfalt von Koordinationsmöglichkeiten vorführt: War der fünfkernige Eisenkomplex **1** (Abb. 1) lange Zeit das Unikat geblieben<sup>[11]</sup>, so ist die Komplexchemie des „nackten“ Kohlenstoffs im zurückliegenden Jahrzehnt eines der bevorzugten Themen von Organometallchemikern geworden. Die Bemühungen, den Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese und anderer technisch wichtiger Synthesegas-Reaktionen zu klären, haben die Elementarschritte der Kohlenmonoxid-Koordination an Übergangsmetalle ins Zentrum der Forschungsaktivitäten rücken lassen<sup>[23]</sup>.

So groß die Vielfalt diskreter Carbidocluster inzwischen auch geworden ist, so gibt es dennoch kein strukturchemisch zuverlässig gesichertes Beispiel, in dem ein substituentenfreies Kohlenstoffatom wie bei **A** in Schema 1 über Mehrfachbindungen an zwei Metallzentren gebunden ist; diese Anordnung wäre – zumindest sterisch – für Folgereaktionen günstig. Die bisher bestmögliche Annäherung an gestreckte  $\text{M}^*=\text{C}=\text{M}^*$ -Strukturen bietet der  $\text{Fe}_4\text{C}$ -Schmetterling **10**, dessen hochinteressante Gerüststruktur aus Abbildung 4a hervorgeht<sup>[12]</sup>: Eine der  $\text{FeCF}$ -Teilstrukturen ist nahezu gestreckt ( $175^\circ$ ) und weist stark verkürzte, auf

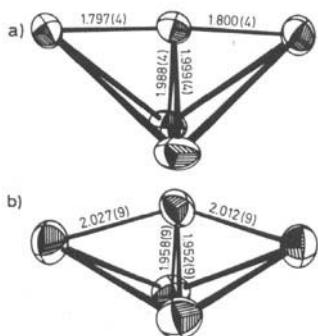


Abb. 4. Schmetterlingsstrukturen der Gerüste a) des Carbidoclusters **10** und b) des Anions **11** von  $[\text{NEt}_4]^+[\text{Fe}_4(\text{CCO}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_{12}]^-$ . In beiden Fällen liegen dachartig gefaltete  $\text{Fe}_4$ -Polyeder vor (Diederwinkel 101 bzw.  $130^\circ$ ), die  $\mu_4\text{-C}_1$ -verbrückt sind.

Doppelbindungsanteile zurückzuführende Eisen-Kohlenstoff-Bindungen auf (ca. 180 pm). Substituiert man das exponierte Kohlenstoffatom wie in **11**,

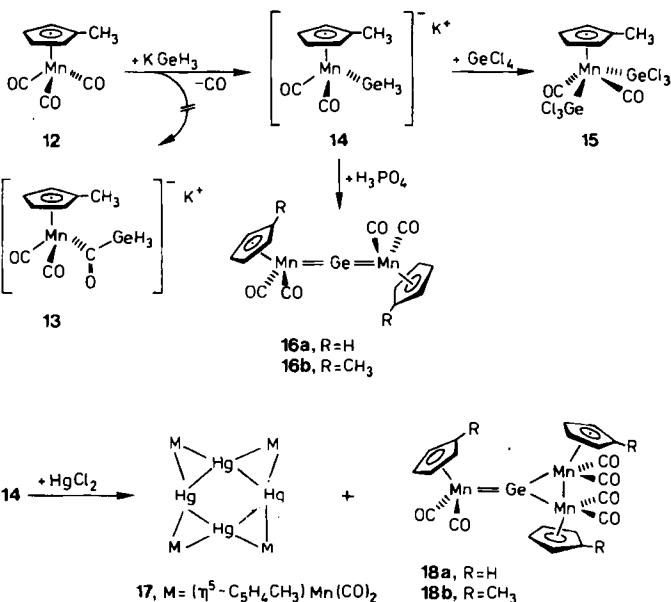


so erniedrigt sich der entsprechende  $\text{FeCF}$ -Knickwinkel um  $28^\circ$ , während sich die Bindungen um ca. 22 pm verlängern (Abb. 4b). Die Struktur von **10** bietet ein ernst zu nehmendes Modell für die chemische Umgebung von carbidischem Kohlenstoffatomen auf (katalytisch aktiven) Metalloberflächen<sup>[24]</sup>.

## 2.2. Substituentenfreies Germanium als Brückenligand

### 2.2.1. Synthesen

Mit einer Zufallsentdeckung besonderer Tragweite erschloß im Jahre 1981 die Arbeitsgruppe um *E. Weiss* in Hamburg die Verbindungsklassen A und C (Schema 1), in denen substituentenfreies Germanium ( $\text{E}=\text{Ge}$ ) über formale Doppelbindungen an Organometallfragmente fixiert ist<sup>[25]</sup>. Durch Umsetzung von  $\text{KGeH}_3$  mit dem Carbonylmangan-Komplex **12** bildet sich in 50–60% Ausbeute statt des für eine klassische Hiebersche Basenreaktion zu erwartenden Germylcarbonyl-Derivats **13** unter CO-Eliminierung das pseudotetraedrische, pyrophore Komplexanion **14**.



Der  $\text{GeH}_3$ -Ligand macht **14** zu einer ergiebigen Quelle für germaniumhaltige Folgeprodukte<sup>[26]</sup>: Während mit Germanium(IV)-chlorid der Röntgen-strukturanalytisch charakterisierte Neutralkomplex **15** mit zwei *trans*-orientierten Trichlorgermyl-Gruppen entsteht (45% Ausbeute), bildet sich mit nichttoxisierenden Mineralsäuren der  $\text{Mn}_2\text{Ge}$ -Komplex **16b** (40%). **16b** ist eine orangefarbene, diamagnetische, kristallin luftstabile Verbindung des Konstitutionstyps A (Schema 1), in der der erstmals cumulierte Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallen und einem substituentenfreien Element der 4. Hauptgruppe

nachweisbar waren. Läßt man dagegen Quecksilber(II)-chlorid auf das Komplexanion **14** einwirken, so entsteht neben dem ebenen (!) sternförmigen  $Mn_4Hg_4$ -Komplex **17** (55%) in 1% Ausbeute<sup>[27]</sup> der  $Mn_3Ge$ -Komplex **18b** (Typ C), der als auf Umwegen gebildetes Oxidationsprodukt von **14** aufgefaßt werden kann. Die Bildungsweise dieser damals in der Germaniumchemie spektakulären Komplexverbindungen **16b** und **18b** ist noch immer ungewiß. Unstrittig ist, daß die Ge—H-Bindungen in **14** ausgesprochen substitutionsstabil sind, was den Einsatz von  $GeV_4$  als ergiebigere Quelle für „nackte“ Germaniumliganden nahelegte, zumal oxidative Additionen der Organogermane  $R_nGeH_{4-n}$  ( $n=0-3$ ) in der Übergangsmetallchemie wohl dokumentiert sind<sup>[28]</sup>. So gelang uns die Synthese der  $Mn_3Ge$ -Verbindung **18a** durch Umsetzung des solvensstabilisierten Organometallfragments



mit German in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur<sup>[29]</sup>. Diese Methode liefert erheblich bessere Ausbeuten (40–60%) und umgeht die Darstellung von  $KGeH_3$  aus  $GeV_4$  und Kalium. Es sei bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß sich binäre Elementhydride  $EH_x$  ganz allgemein bestens zur Einführung der nackten Hauptgruppenelemente E in Übergangsmetallkomplexe eignen.

Insbesondere die französische Arbeitsgruppe um *Corriu* hat in zahlreichen Publikationen gezeigt, daß sich Organo-silane glatt an koordinativ ungesättigte Organometallfragmente unter Spaltung der Si—H-Bindung addieren und dabei Hydrido(silyl)-Komplexe ergeben<sup>[30]</sup>.  $SiH_4$  verhält sich nicht prinzipiell anders, wenn es mit dem 16e-Fragment



reagiert und dabei den  $Mn_2$ -Komplex

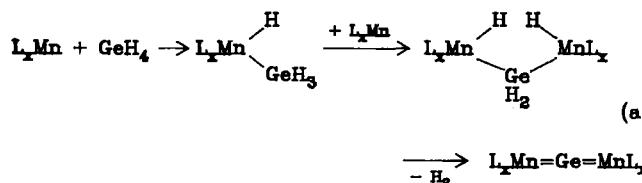


liefert, der nach einer Röntgen-Strukturanalyse erwartungsgemäß ein gewinkeltes  $MnSiMn$ -Skelett mit zwei manganständigen Hydridoliganden aufweist<sup>[31]</sup>. Versuche zur thermolytischen  $H_2$ -Abspaltung mit dem Ziel der Synthese des leider immer noch unbekannten Siliciumkomplexes

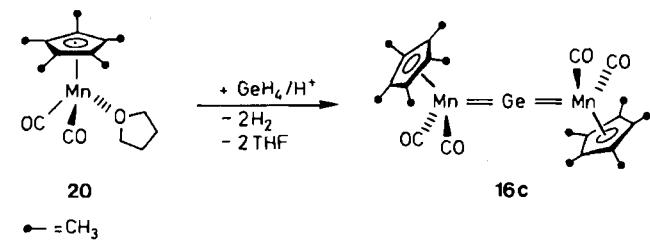


sind bisher fehlgeschlagen; dies dürfte auf die vergleichsweise hohe Stabilität der SiH-Bindungen im Komplex **21** zurückzuführen sein. Solange keine Gegenbeweise vorliegen, ist als Erklärung für die metallzentrierte Bildung substituentenfreier Germaniumliganden die schematische Schrittfolge (a) als Arbeitshypothese plausibel.

Röntgen-Strukturanalysen haben gezeigt, daß die  $Mn_3Ge$ -Verbindungen **18a** und **18b** (Typ C) im Gegensatz



zu den einfacher gebauten  $Mn_2Ge$ -Derivaten **16a** und **16b** (Typ A) sterisch überladen sind<sup>[25,32]</sup>. So war zu erwarten, daß ein sperrigerer Ligand in der Vorstufe **19** zur selektiven Bildung von Komplexen mit *linearem*  $MnGeMn$ -Gerüst führen würde. Einen Beweis hierfür liefert die Synthese der Verbindung **16c** durch Umsetzung von  $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2(\text{thf})] \quad \mathbf{20}$  mit German in Gegenwart von Schwefelsäure<sup>[29,33]</sup>. Während die Anlagerung eines weiteren 16e-Fragments (z. B.  $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2]_2$ ) an eine der beiden  $MnGe$ -Mehrfachbindungen der Cyclopentadienyl-Verbindung **16a** möglich ist und glatt zum  $Mn_3Ge$ -System **18a** führt<sup>[32]</sup>, bleibt diese Additionsreaktion im Falle des Pentamethylcyclopentadienyl-Derivats **16c** aus.



Schon wegen ihrer Größe drängen Germaniumatome nach einer Aufweitung ihrer Koordinationssphäre und bevorzugen unter Preissgabe von Mehrfachbindungen einen Einbau in Clusterstrukturen. So stellte unlängst die neuzealandische Arbeitsgruppe um *Mackay* und *Nicholson* die strukturchemisch faszinierenden CoGe-Cluster **23** (Abb. 5)

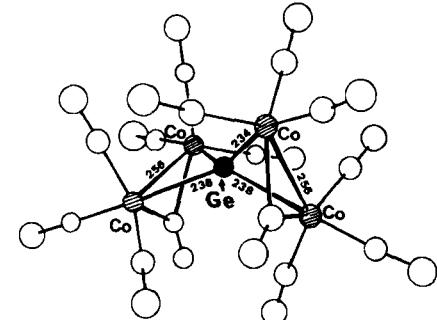
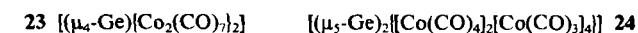


Abb. 5. Ein Germaniumatom als Spirozentrum: Struktur von **23** im Kristall. **23** ist mit  $[(\mu_4-Sn)(Fe_2(CO)_9)_2] \quad \mathbf{5}$  (Abb. 2) isovalenzelektronisch und hat zwölf terminale und zwei kantenverbrückende Carbynliganden. Die beiden geschlossenen  $Co_2Ge$ -Teilstrukturen sind zueinander nahezu orthogonal (Diederwinkel 96°). Die Valenzwinkel um das Spirozentrum betragen 66 und 135°. Das  $C_2$ -symmetrische Molekül hat die gleiche Gerüstgeometrie wie das Komplexion  $[(\mu_4-As)(\eta^5-C_5H_5)_2Co_2(CO)_9]^{+} \quad \mathbf{53}$  (Abb. 24).

und **24** (Abb. 6) her – zwei treffliche Beispiele für tetraedrisch bzw. tetragonal-pyramidal strukturierte  $M_4Ge$ -bzw.  $M_5Ge$ -Systeme (Konstitutionstypen D und E,



Schema 1). Ihre Synthese gelingt durch Einwirkung von German bzw. Digerman auf Octacarboylcobalt<sup>[21,22]</sup>. Bereits im Jahre 1977 hatten *Schmid* et al. über den auch aus **23** durch thermolytische CO-Abspaltung zugänglichen  $Co_4Ge$ -Komplex **6b** berichtet<sup>[18a]</sup>. Interessanterweise lassen sich auch Alkylermane wie  $CH_3GeH_3$  mit Carbonylmetallkomplexen zu substituentenfreien Germaniumligan-

den abbauen. In keinem der bisher untersuchten Fälle blieben die GeGe-Bindungen intakt, wenn man Polygerman-Gemische mit Organometallkomplexen umsetzte<sup>[21, 22]</sup>. In den Hohlräumen eines oktaedrischen M<sub>6</sub>-Ensembles lassen sich Germaniumatome aufgrund ihrer Größe im Gegensatz zu Kohlenstoffatomen (Abschnitt 2.1) nicht einbauen.

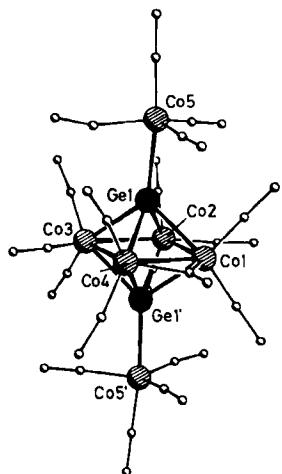


Abb. 6. Struktur des Co<sub>6</sub>Ge<sub>2</sub>-Clusters 24 im Kristall. Das oktaedrische *closo*-Co<sub>6</sub>Ge<sub>2</sub>-Gerüst trägt elf CO-Liganden an den vier Cobaltatomen. Sämtliche CoGe-Abstände liegen im Bereich zwischen 239 und 243 pm. 24 entsteht bei thermischer Belastung der isolierbaren Vorläuferspezies der Zusammensetzung [Ge<sub>2</sub>:Co<sub>6</sub>(CO)<sub>20</sub>] (Struktur unbekannt, vermutlich ein Ge-Spirocyclus).

## 2.2.2. Strukturen

Es überrascht nicht, daß von den Germaniumliganden in den polynuklearen Co<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>-Komplexen 23 und 24 keine Mehrfachbindungen ausgehen, da derartige Cluster durch Aggregation kleinerer, hochreaktiver Moleküle, z. B. solcher mit Mehrfachbindungen, entstehen. Erst wenn deren kinetische Stabilisierung möglich ist, können Mehrfachbindungssysteme, wie sie unzweifelhaft in den Mangan-Komplexen 16a-c und 18a,b vorliegen, isoliert werden. Allein die extrem kurzen MnGe-Abstände in 16c (Abb. 7)

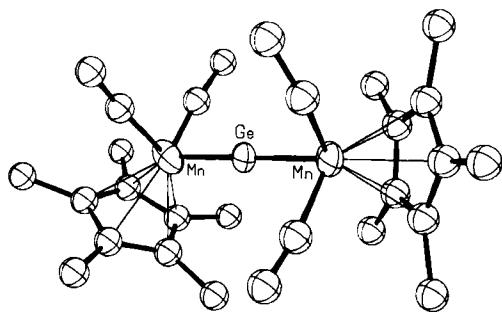


Abb. 7. Struktur der Mn<sub>2</sub>Ge-Verbindung 16c (Typ A, Schema 1) im Kristall. Die Struktur zeichnet sich durch ein praktisch lineares Mn=Ge=Mn-System (Mn-Ge 218(2) pm, Mn-Ge-Mn 179(1) $^{\circ}$ ) und antiplanare Konformation aus (vgl. Abb. 10).

sind überzeugend genug für cumulierte Mehrfachbindungen des Strukturtyps A. Die Mn=Ge-Bindungen sind ca. 218 pm (Tabelle 1) lang, womit sie dem Wert der überbrückten MnMn-Dreifachbindung (217.0(1) pm) im verwandten Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mn}_2(\mu\text{-CO})_3]$  sehr nahe-

kommen<sup>[34, 35]</sup>; dies ist verständlich, da die Kovalenzradien von Germanium und Mangan, zumindest in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Derivaten, nahezu gleich sind<sup>[35]</sup>.

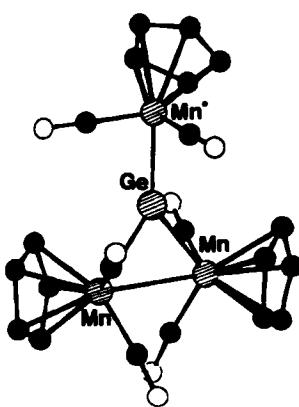


Abb. 8. Struktur der Mn<sub>3</sub>Ge-Verbindung 18b im Kristall (trigononal-planar konfiguriertes Gerüst, Typ C, Schema 1). Die exocyclische Mn\*-Ge-Bindung (225.0(1) pm) ist formal eine Doppelbindung, während die endocyclischen Mn-Ge-Bindungen (236.0(1) und 236.4(1) pm) als Einfachbindungen aufzufassen sind. Die CH<sub>3</sub>-Gruppen sind weggelassen.

Authentische Einfachbindungen zwischen Germanium und Mangan sind mindestens 25 pm länger, wobei als Referenzverbindungen die Komplexe  $[(\text{CO})_5\text{Mn}(\text{GeH}_3)]$  (249 pm, Elektronenbeugung in der Gasphase),  $[(\text{CO})_5\text{Mn}(\text{GePh}_3)]$  (260 pm) sowie  $[(\mu\text{-GeMe}_2)[\text{Mn}_2(\text{CO})_9]]$  (248–252 pm) herangezogen werden können<sup>[36–38]</sup>. Im Zwischenbereich um 225 pm sind die formalen Doppelbindungen der trigonal-planaren Mn<sub>3</sub>Ge-Komplexe 18 (Struktur von 18b siehe Abb. 8) angesiedelt (Typ C), deren Reaktivität in Abschnitt 2.2.4 diskutiert wird.

## 2.2.3. Bindungsverhältnisse

Aus Elektronenbilanzgründen (Edelgasregel) klassifizierte man den linearen Mn<sub>2</sub>Ge-Komplex 16b in der Originalpublikation als „metallorganisches Allen“ mit sp-hybridisiertem Germanium als Zentralatom<sup>[25]</sup>. Diese Betrachtungsweise ist mittlerweile durch Fenske-Hall-Rechnungen und aufgrund schwingungsspektroskopischer und struktur-chemischer Indizien dahingehend revidiert worden, daß jetzt Dreifachbindungsanteile diskutiert werden<sup>[39]</sup>. Eine Allenstruktur würde für das MnGeMn-Gerüst eine Rotationsbarriere von rund 70 kcal/mol bedeuten, wohingegen bereits aus den IR-Spektren das Vorliegen eines Rotamerengemisches hervorgeht. Zur detaillierten MO-Betrachtung dieses Problems sei auf die Originalliteratur verwiesen<sup>[39]</sup>, doch sei hier unter Verwendung der Orbitalskizzen von Abbildung 9 zusammenfassend festgehalten, daß die metallzentrierten Orbitale 2a'' und 3a' energetisch sehr ähnlich sind und daß das  $\pi$ -Elektronensystem nahezu Zylindersymmetrie hat. Analoge Bindungsverhältnisse liegen in den isovalenzelektronischen Schwefel- und Selenkomplexen der allgemeinen Formel  $[(\mu\text{-E})(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$  (E=S, Se; R=H, CH<sub>3</sub>) vor (vgl. Abschnitt 4). Vom Mn<sub>2</sub>Ge-Komplex 16c treten im Kristall beide antiplanare Konformere 16A und 16B auf, während die ebenfalls denkbare antiperiplanare Konformation 16C nicht beob-

Tabelle 1. Strukturtyp und Bindungslängen in ausgewählten Komplexen mit Bindungen zwischen Übergangsmetallen und „nackten“ Hauptgruppenelementen [a].

Atomverknüpfung	Verbindung	Strukturtyp	Einfachbindung	Bindungslängen [pm]
			Doppelbindung	Dreifachbindung
<b>4. Hauptgruppe</b>				
<i>Silicium</i>				
Si-Co	$[(\mu_4\text{-Si})[\text{Co}(\text{CO})_4][\text{Co}(\text{CO})_3]_3]$ <b>6a</b>	D	221.9 228.8	
<i>Germanium</i>				
Ge-W	$[(\mu_3\text{-Ge})[\text{W}(\text{CO})_3]_3]$	C	257.9(2) 258.9(2)	250.5(2)
Ge-Mn	$[(\mu\text{-Ge})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ <b>16b</b> $[(\mu\text{-Ge})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ <b>16c</b> $[(\mu_3\text{-Ge})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ <b>18a</b> $[(\mu_3\text{-Ge})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ <b>18b</b>	A A C C	220.4(1) 218(2) 225.0(1) 235.9(2) 238.0(1)	220.4(1) 218(2) 225.0(1) 226.0(2)
Ge-Fe	$[(\mu_4\text{-Ge})[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]_2]$ <b>26</b>	D	237.8–243.8	
Ge-Mn/Fe	$[(\mu_4\text{-Ge})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2]\text{I}[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3]$ <b>27</b>	D	243.1(I) (Ge-Mn) 239.4(1) 241.6(1) } (Ge-Fe) 242.7(1)	
Ge-Co	$[(\mu_4\text{-Ge})[\text{Co}_2(\text{CO})_7]_2]$ <b>23</b> $[(\mu_5\text{-Ge})_2[\text{Co}(\text{CO})_4]_2[\text{Co}(\text{CO})_3]_4]$ <b>24</b>	D E	234–238 239.0–243.4	
<i>Zinn</i>				
Sn-W	$[(\mu_3\text{-Sn})[\text{W}(\text{CO})_3]_3]$ <b>28</b>	C	277.6(2) 278.9(2) 254.8(8)	270(2) 242.4(8)
Sn-Mn	$[(\mu_3\text{-Sn})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ <b>29</b>	C	253.4(8)	
Sn-Fe	$[(\mu_4\text{-Sn})[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]_2]$ <b>5</b>	D	254	
<i>Blei</i>				
Pb-Mn	$[(\mu\text{-Pb})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ <b>30</b>	A		245.9(1)
<b>5. Hauptgruppe</b>				
<i>Stickstoff</i>				
N-Mo	$[\text{Mo}(=\text{N})\text{Cl}_4]^-$	G		166
N-Re	$[(\mu\text{-N})\text{ReCl}_4]_{\text{m}}$ <b>32a</b>	I	248	158
N-Ta	$[(\mu\text{-N})[\text{TaBr}_5]_2]^{3-}$ <b>32b</b>	H		
N-Ir	$[\text{NH}_4]_2[(\mu_3\text{-N})[\text{Ir}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]_3]_3$ <b>33</b>	J		186 192
<i>Phosphor</i>				
P-Mn/Fe	$[(\mu_3\text{-P})_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2]$ <b>40</b>	K		210 (P-Mn) 218 (P-Fe)
P-Cr/W	$[(\mu_3\text{-P})[(\text{Cr}(\text{CO})_5]_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2]]$ <b>41</b>	K	230.5(5) } (P-Cr) 242.8(5) } (P-W) 226.8(4) } (P-W)	
<i>Arsen</i>				
As-Cr/Mn	$[(\mu_3\text{-As})[\text{Cr}_2(\text{CO})_5]\text{I}[\text{Mn}(\text{CO})_5]]$ <b>44</b>	J	234.5 235.3 } (As-Cr) 234.7 } (As-Mn)	
<b>6. Hauptgruppe</b>				
<i>Schwefel</i>				
S-Cr	$[(\mu\text{-S})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ <b>57a</b>	R		207.1(1) 207.6(1)
S-V	$[(\mu\text{-S})(\text{dppe})\text{V}(\text{CO})_3]_2$ <b>59a</b>	R		217.2(1)
S-Ni	$[(\mu\text{-S})(\text{p}_3\text{-Ni})_2]\text{BPh}_4$ <b>58b</b>	R		203.4(2)
S-Co	$[(\mu\text{-S})(\text{p}_3\text{-Co})_2]$ <b>58a</b>	R		212.8(1)
S-Mo	$[(\mu\text{-S})[\text{HB}(\text{pz})_3]\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$	R		218.1(1)
<i>Selen</i>				
Se-Cr	$[(\mu\text{-Se})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ <b>60</b>	R		220.6(1) 221.1(1)
Se-V	$[(\mu\text{-Se})(\text{dppe})\text{V}(\text{CO})_3]_2$ <b>59b</b>	R		229.8(2)
Se-Mo	$[(\mu\text{-Se})[\text{HB}(\text{pz})_3]\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$	R		232.3(1)
<i>Tellur</i>				
Te-Cr	$[(\mu\text{-Te})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$ <b>62</b>	P	279.9(1) 281.4(1)	
Te-Mn	$[(\mu\text{-Te})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ <b>64</b>	Q		245.9(2)
Te-Mn	$[(\mu_3\text{-Te})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ <b>65</b>	T		246–251
Te-V	$[(\mu\text{-Te})(\text{dppe})\text{V}(\text{CO})_3]_2$ <b>59c</b>	Q		251.4(3) 252.2(3)

[a] Alle Komplexverbindungen sind im Text mit Literaturverweisen erwähnt. Die Bezeichnung der Strukturtypen bezieht sich auf die Schemata 1, 3 und 4. Die (formalen) Bindungsordnungen sind nach der Edelgasregel klassifiziert. – Abkürzungen: dppe = Bis(diphenylphosphino)ethan, np<sub>3</sub> = Tris(diphenylphosphinoethyl)amin, p<sub>3</sub> = 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan, HB(pz)<sub>3</sub> = Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat.

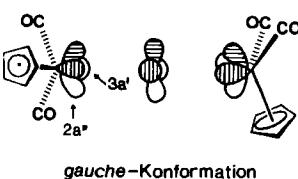
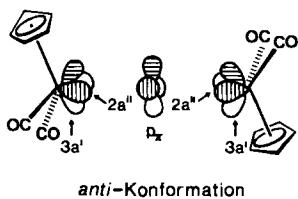


Abb. 9. Schematische Darstellung der wichtigsten  $\pi$ -Orbital-Wechselwirkungen in linearen Komplexen vom Typ A (Schema 1) der allgemeinen Formel  $[(\mu-E)(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_5]_2$  (hier:  $E=Ge$ ,  $M=Mn$ ) in der *anti*- (oben) und *gauche*-Konformation (unten). Dargestellt sind die  $p_z$ -Orbitale des monoatomaren Brückenliganden. Dieselbe Betrachtungsweise ist auf isovalenzelektronische Komplexe des Typs R (Schema 4) anwendbar, z. B. auf 57a, b (Abschnitt 4.1).

achtet wird (siehe Abb. 10). 16b liegt im Kristall nur als antiperiplanares Konformer vor.

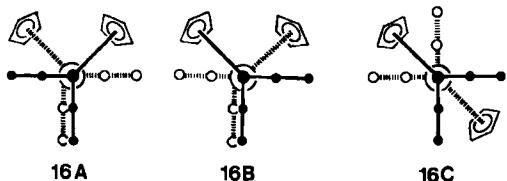


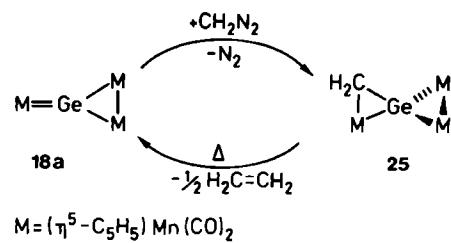
Abb. 10. Anticlinale (16A und 16B) sowie antiperiplanare Konformationen (16C) der  $M=E=M$ -Komplexe vom Typ A (Schema 1) in Newman-Projektion.

#### 2.2.4. Reaktivität

Mehrfachbindungssysteme können sich erst dann durch Reaktivität ausweisen, wenn sie exponiert und dem Angriff von Reaktionspartnern zugänglich sind. Gerade in Organometallkomplexen mit ihren zahlreichen, oft sehr sperriegen Hilfsliganden ist dies nicht immer der Fall, doch hat man mit den hier in Rede stehenden  $M_nGe$ -Verbindungen Glück: So überträgt Diazomethan bereits zwischen  $-20$  und  $0^\circ C$  unter  $N_2$ -Entwicklung seine Methylengruppe auf die sehr reaktive  $MnGe$ -Doppelbindung von 18a, wobei in 85–95% Ausbeute das Metallaspiran 25 entsteht; die  $MnGe$ -Einfachbindungen bleiben erwartungsgemäß unverändert<sup>[29]</sup>. Wie aus  $^1H$ -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen ( $CD_2Cl_2$ ) hervorgeht, hat 25 bei Raumtemperatur eine „fluktuierende“ Struktur: Unterhalb  $-50^\circ C$  erscheinen drei gut aufgelöste  $C_5H_5$ -Signale, von denen zwei bei Temperaturerhöhung breiter werden; bei ca.  $20^\circ C$  enthält das Spektrum nur noch zwei Linien für  $C_5H_5$ -Gruppen und ein sehr breites  $CH_2$ -Signal. Dieser Befund kann sowohl mit einer entgegengesetzten Rotation der beiden dreigliedrigen Ringe am Spirozentrum Ge als auch mit einer *cis/trans*-Isomerisierung innerhalb des Zweikernfragmentes  $[(\eta^5-C_5H_5)_2Mn_2(CO)_4]$  gedeutet werden.

Chemisch ist interessant, daß 25 oberhalb ca.  $50^\circ C$  in Lösung langsam und beim Schmelzen ( $112^\circ C$ ) sofort unter quantitativer Freisetzung von Ethylen zerfällt, wobei die

Vorstufe 18a zurückgebildet wird. In Gegenwart von  $H_2$  ergibt die Thermolyse zusätzlich Methan als Spaltprodukt. Die Methylen-Eliminierung klassifiziert 25 in Einklang mit den NMR-Daten und im Gegensatz zur vergleichbaren Tellurverbindung  $[(\mu-TeCH_2)(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_5]_2$  (siehe Ab-



schnitt 4.3.1) als thermolabiles Metallaspiran, in dem erstmals die Methylenverbrückung eines substituentenfreien Hauptgruppenelements und eines Übergangsmetalls realisiert ist. Das mit der Methylengruppe isolobale  $Fe(CO)_4$ -Fragment<sup>[33]</sup> läßt sich an die Doppelbindungen von 16b addieren, wobei es aber zu konsekutiven Metathesereaktionen kommt, an deren Ende die spirocyclischen Komplexe 26 (8%) und 27 (21%) stehen; nach Röntgenstrukturanalysen gehen in 26 und 27 vom Germaniumatom keine Mehrfachbindungen mehr aus; es ist jetzt Spirozentrum (Abb. 11), das nur über Einfachbindungen mit Eisen- und Manganatomen verknüpft ist (siehe Tabelle 1). Bereits hingewiesen wurde auf die Addition des mit  $CH_2$ - und  $Fe(CO)_4$ -Fragmenten isolobalen  $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_5$ -Systems an den linearen  $Mn_2Ge$ -Komplex 16a, wobei das trigonal-planare  $Mn_3Ge$ -Derivat 18a entsteht<sup>[32]</sup>.

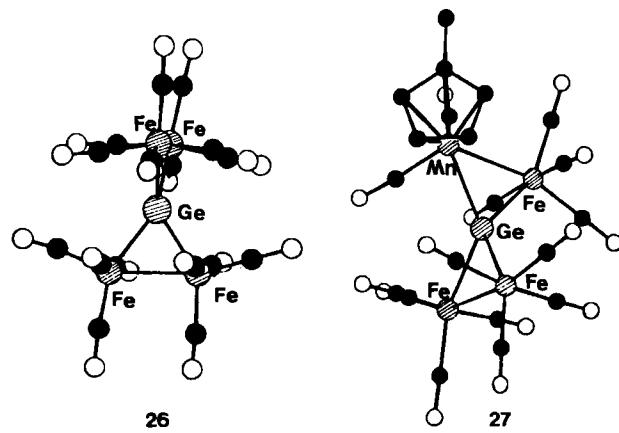
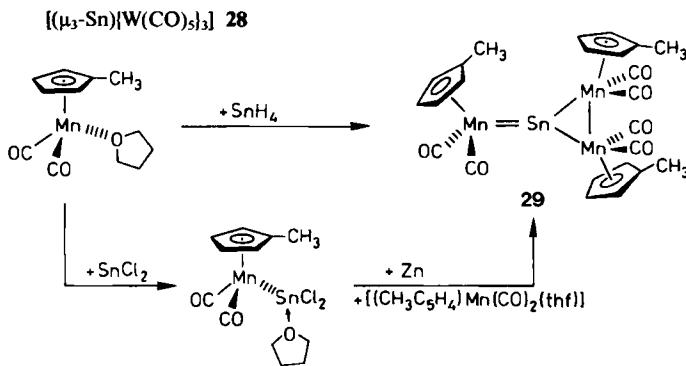


Abb. 11. Struktur der Additions/Metathese-Produkte der Umsetzungen von  $Fe_2(CO)_9$  mit dem  $Mn_2Ge$ -Komplex 16b: Links:  $[(\mu-Ge)[Fe_2(CO)_9]]_2$  26; rechts:  $[(\mu-Ge)[Fe_2(CO)_9][Fe(CO)_4](\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_5]$  27. Abstände siehe Tabelle 1.

#### 2.3. Substituentenfreies Zinn als Brückenligand

Substituentenfreies Zinn liegt nicht nur in den prototypischen  $M_4Sn$ -Spirocyclen mit verzerrt tetraedrischer  $M_4$ -Gerüstgeometrie und Zinn-Metall-Einfachbindungen vor (siehe Abschnitt 2.1). Neuerdings gibt es auch trigonal-planar konfigurierte Systeme (Konstitutionstyp C, Schema 1). So wurden die beiden isovalenzelektronischen  $M_3Sn$ -Komplexe 28 und 29 auf völlig verschiedenen Wegen er-

halten<sup>[40,41]</sup>. Die Wolframverbindung **28** bildet sich bei der Umsetzung des ionischen Komplexes  $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$  mit Zinn(IV)-chlorid in 8–37% Ausbeute. Die Manganverbindung **29** [ $\text{W}(\text{CO})_5 \rightarrow (\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ ] kann man aus der neutralen Vorstufe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{thf})]$  und  $\text{SnH}_4$  in 55% Ausbeute synthetisieren. Alternativ lässt sich ein zweistufiges Verfahren anwenden: Der gleiche Mangankomplex reagiert mit Zinn(II)-chlorid zu dem isolierbaren, einkernigen Dichlorstannandiyl-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SnCl}_2)(\text{thf})]$ , der in einer Zinkstaub-Enthalogenierung in Gegenwart von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{thf})]$  die luftstabile (!) Zielverbindung **29** ergibt (Gesamtausbeute ca. 60%).



Erwartungsgemäß sind die Strukturen von **28** und **29** sehr ähnlich (Abb. 12). Die  $\text{M}_3\text{Sn}$ -Ensembles sind planar

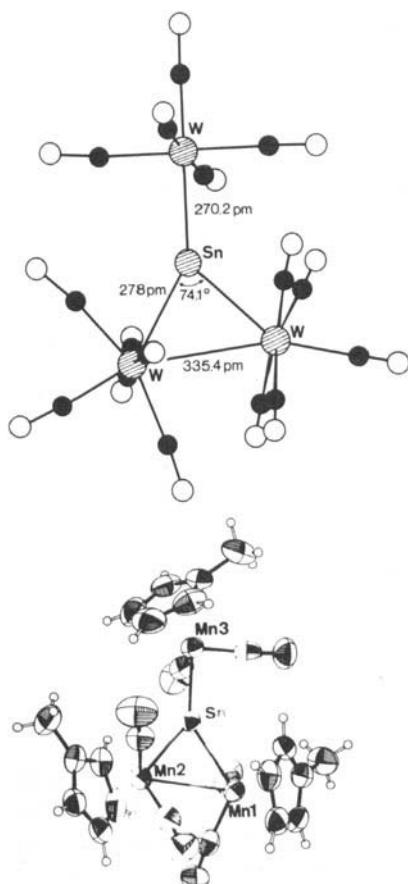
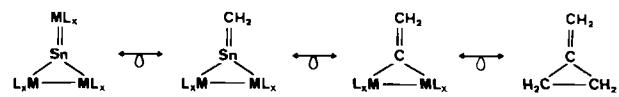


Abb. 12. Struktur der Komplexe **28** (oben) und **29** (unten) im Kristall. In beiden Komplexen ist das substituentenfreie Zinnatom trigonal-planar koordiniert (Typ C, Schema 1).

und erinnern strukturreichlich an  $\mu$ -Vinylidenkomplexe<sup>[42,43]</sup> sowie deren bisher unbekannte Stanna-Derivate, mit denen sie ebenso wie mit Methylenecyclopropan über die isolobale Kette von Schema 2 verknüpft sind. Die



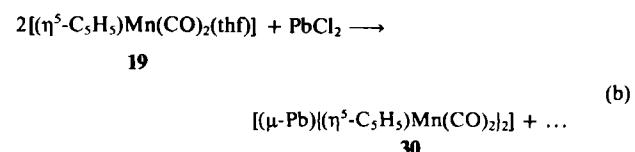
Schema 2.

$\text{M}_2\text{Sn}$ -Teilstrukturen bilden gleichschenklige Dreiecke mit verhältnismäßig großen Metall-Metall- und Zinn-Metall-Abständen, die unter Berücksichtigung der Kovalenzradien der Metalle am besten als Einfachbindungen zu interpretieren sind<sup>[40,41]</sup>. Wie die MCM-Einheiten in  $\mu$ -Methylen- und  $\mu$ -Vinylidenkomplexen bilden die  $\text{MSnM}$ -Einheiten in **28** und **29** spitze Winkel ( $74.1$  bzw.  $75.5^\circ$ ). Die exocyclischen, mit der Methylengruppe isolobalen Organometallfragmente  $\text{W}(\text{CO})_5$  und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ <sup>[3]</sup> sind über deutlich kürzere Bindungen an die Zinnatome koordiniert; das Ausmaß dieser Bindungsverkürzung beträgt hier – Analoges gilt für die Germaniumverbindungen **18** – ca. 7–11 pm gegenüber der normalen  $\text{MSn}$ -Einfachbindungs-länge.

In allerjüngster Zeit gelang uns die Synthese von  $[(\mu\text{-Sn})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ , der ersten Organometallverbindung mit linear koordiniertem Zinn (KZ2), und zwar durch Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{thf})]$  **20** entweder mit  $\text{SnH}_4$  (einstufig) oder mit  $\text{SnCl}_2$  (zweistufig)<sup>[44]</sup>.

#### 2.4. Substituentenfreies Blei als Brückenligand – ein erstes Beispiel

Ist für die Verknüpfung von substituentenfreiem Germanium oder Zinn mit Organometallfragmenten die Hydridroute noch bestens geeignet, so versagt diese Strategie beim schwersten Gruppenhomologen Blei – vermutlich wegen der Instabilität von Plumban. Setzten wir jedoch den substitutionslabilen Solvenskomplex **19** mit Blei(II)-chlorid um, so erhielten wir direkt den  $\text{Mn},\text{Pb}$ -Komplex **30**, eine in Lösung vergleichsweise licht- und sauerstoffempfindliche, kristallin aber an Luft kurzzeitig bis ca.  $130^\circ\text{C}$  unzersetzt haltbare, tiefrotbraune Verbindung<sup>[45]</sup>.



Verlässliche Aussagen zum Reaktionsmechanismus sind verfrüht, zumal sich auch beträchtliche Mengen von feinstverteiltem Blei abscheiden. Die Bildung von **30** bleibt aber bei Umsetzung von **19** mit elementarem Blei aus, selbst wenn man dieses durch Hochleistungs-Ultrenschalldispersion in eine reaktive Form überführt. Möglicherweise bilden sich im ersten Reaktionsschritt Dichlorplumbandiyl-Komplexe; im Falle der Umsetzung von Germanium(II)-chlorid mit **19** sind die ein- und zweikernigen

Dichlorgermandiyl-Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{GeCl}_2)]$  (als Solvensaddukt) bzw.  $[(\mu\text{-GeCl}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  (solvensfrei) in Substanz faßbar<sup>[46,47]</sup>.

In der Komplexverbindung 30 liegt erstmals ein substituentenfreies Bleiatom vor, das über Mehrfachbindungen an Übergangsmetalle fixiert ist. Das MnPbMn-Gerüst ist praktisch linear ( $177.2(1)^\circ$ ), so daß keine Kontakte zwischen den Manganatomen bestehen und das Brückenelement Blei die Koordinationszahl 2 hat (Abb. 13).

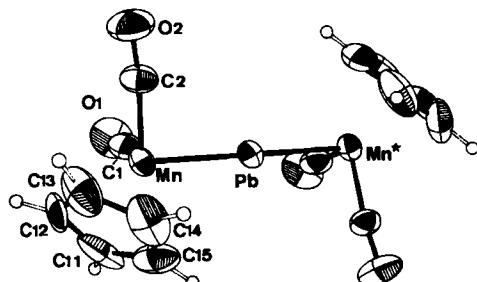
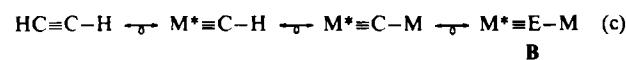


Abb. 13. Struktur von 30 im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Mn-Pb 245.9(1), Mn-C1 185(2), Mn-C2 181(1), C1-O1 111(2), C2-O2 113(2); Mn-Pb-Mn\* 177.2(1), Mn-C1-O1 174.1(1), Mn-C2-O2 174(1); Torsionswinkel C2-Mn-Mn\*-C1 – 115.2(5).

Nach den für die analogen Germaniumkomplexe 16a und 16c (Mn-Ge 218–220 pm) entwickelten Bindungsvorstellungen sollten vom brückenständigen Bleiatom gleichermaßen cumulierte Doppelbindungen mit Dreifachbindungsanteilen ausgehen. Die MnPb-Abstände (245.9(1) pm) rechtfertigen diese Anschauung. Die Länge von MnPb-Einfachbindungen kann durch Extrapolation bekannter Strukturdaten einigermaßen zuverlässig zu etwa 265–270 pm abgeschätzt werden<sup>[48]</sup>; MnPb-Doppelbindungen sollten um mindestens 20 pm kürzer und damit um etwa 20 pm länger als MnGe-Doppelbindungen sein. Damit setzt sich in der Bleichemie jener Trend fort, den Huttner et al. und wir für Germanium- und Zinnkomplexe beobachtet hatten (siehe Tabelle 1).

## 2.5. Existieren Carbinkomplexe $\text{M}^*\equiv\text{C}-\text{M}$ und ihre „schweren Brüder“ $\text{M}^*\equiv\text{E}-\text{M}$ ?

Stehen schon bei der gestreckten Konstitution A (Schema 1) Dreifachbindungsanteile in Rede, so erhebt sich zurecht die Frage nach der Verifizierbarkeit einer unsymmetrischen Elementverbrückung von (unterschiedlichen) Übergangsmetallen im Sinne des ebenfalls linearen Konstitutionstyps B. Bisher Papier geblieben, weckt diese Verbindungsklasse nach den Erfahrungen mit Fischers Carbinkomplexen<sup>[49]</sup> berechtigte Hoffnungen: Ist  $\text{M}^*$  ein 15e- und M ein 17e-Organometallfragment, so läßt sich die Isolobal-Beziehung



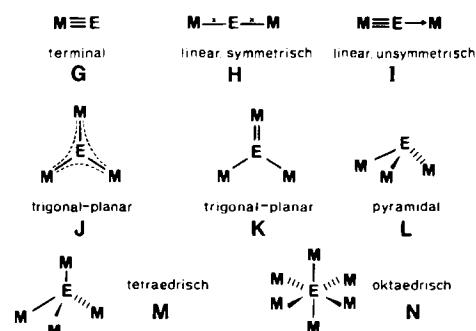
herstellen. Ob die „schweren Brüder“ des Kohlenstoffs – Silicium, Germanium, Zinn und Blei – carbinanaloge Komplexe des Strukturtyps B mit colinearen Einfach- und Dreifachbindungen dulden, ist ungewiß, doch sehen wir wenigstens für die Kohlenstoffkomplexe  $\text{M}^*\equiv\text{C}-\text{M}$  eine reelle Chance: Sollte es beispielsweise nicht möglich sein,

Fischer-Carbene  $\text{L}_x\text{M}^*\equiv\text{C}-\text{X}$  mit metallhaltigen 1e-Liganden zu verknüpfen, sei es durch „Salzmetathese“ (z. B. mit  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ ; X = Halogen,  $\text{SiR}_3$  etc.) oder durch oxidative Addition (X = H; z. B. an  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Ir}(\text{CO})]$ -Fragmenten; CH-Aktivierung)? Hier sind wieder einmal Phantasie und Geschick der Metallorganiker aufgerufen, um diese Lücke auf der schon recht bunten Palette wichtiger Konstitutionstypen zu schließen!

## 3. Substituentenfreie Elemente der 5. Hauptgruppe als Brückenliganden

### 3.1. Nitridoliganden

Die komplette Stickstoffgruppe präsentiert sich substituentenfrei und metallgebunden in zahlreichen Strukturvarietäten, deren prominenteste in Schema 3 zusammengetra-



Schema 3. Koordinationsmöglichkeiten für substituentenfreie Elemente der 5. Hauptgruppe.

gen sind. Während der nackte Kohlenstoffligand vorzugsweise eingekapselt in polynuclearen Metallpolyedern anzutreffen ist, findet man bei seinem Nachbarn Stickstoff nicht selten ein-, zwei- und dreikernige Komplexe mit Mehrfachbindungen zwischen dem Nitridoliganden und Übergangsmetallen<sup>[50,51]</sup>. Wie Strähle und Dehnicke in einem lesenswerten Aufsatz gezeigt haben<sup>[52]</sup>, verfügen insbesondere anorganische Azide (z. B. Chlor- und Iodazid), Stickstofftrichlorid und gelegentlich auch Hydrazin sowie Ammoniak und Kaliumamid über ein hervorragendes Synthesepotential zur Einführung des substituentenfreien Stickstoffliganden in Übergangsmetallkomplexe.

Als Schulbeispiele für ein- und zweikernige Nitridokomplexe mit terminalem Nitridoliganden (G) bzw. mit sym-

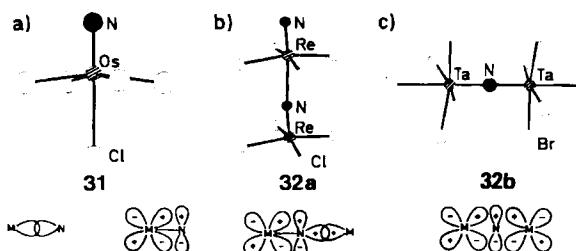
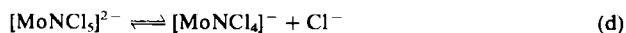


Abb. 14. Nackte N-Liganden in ein- und zweikernigen Komplexverbündungen (oben) mit vereinfachten MO-Bindungsschemata (unten). a) Struktur von  $[\text{OsNCl}_5]^{3-}$  – 31 (Os-N 161.4(13), Os-Cl<sub>ax</sub> 260.5, Os-Cl<sub>sq</sub> 236.4(4) pm (Mittelwert)); b) Ausschnitt aus der Kolumnarstruktur von  $[\text{ReNCl}_4]^{2-}$  – 32a (Re-N 158(4) und 248(4) pm, Re-Cl 227 pm (Mittelwert)); c) Struktur von  $[\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}]^{3-}$  – 32b (Ta-N 185.9, Ta-Br<sub>ax</sub> 273.8(6), Ta-Br<sub>sq</sub> 251.4(3) pm (Mittelwerte)).

metrisch (**H**) oder unsymmetrisch (**I**) angeordneten Stickstoffbrücken mögen die in Abbildung 14 gezeigten Verbindungen genügen: Eine typische, extrem kurze Metall-Stickstoff-Dreifachbindung (161.4 pm) findet sich im pseudooktaedrischen Komplexanion  $[\text{OsNCl}_3]^{2-}$  **31**<sup>[53]</sup>, das zugleich ein treffliches Beispiel für den extremen *trans*-Effekt eines endständigen Nitridoliganden bietet (Abb. 14a); die Bindung zwischen dem Metallatom und dem zur  $\text{M}\equiv\text{N}$ -Bindung *trans*-ständigen Liganden ist bis zu 30 pm länger als die zwischen dem Metallatom und dem gleichen *cis*-ständigen Liganden! Häufig wirkt sich der *trans*-Effekt so stark aus, daß die gegenüberliegende Position unbesetzt bleibt. Ein Musterbeispiel hierfür ist das in Lösungen von  $[\text{MoNCl}_3]^{2-}$  in Methylenchlorid nachweisbare Dissoziationsgleichgewicht (d)<sup>[54]</sup>.



Andere strukturchemisch wohl dokumentierte Beispiele für terminale Metall-Stickstoff-Dreifachbindungen sind die tetragonal-pyramidalen Komplexanionen  $[\text{MNCl}_4]^-$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}, \text{Ru}, \text{Os}$ ); hier liegen die Metall-Stickstoff-Abstände zwischen 166 pm (Mo) und 157 pm (Ru)<sup>[52]</sup>. Dreifachgebundene Nitridoliganden sind neben den isoelektronischen Carbingruppen (CR) die stärksten  $\pi$ -Donatoren in der Komplexchemie. Wie die schematische Darstellung in Abbildung 14a unten zeigt, läßt sich die  $\text{M}\equiv\text{N}$ -Bindung als Überlagerung einer  $\sigma$ -Bindung und zweier entarteter  $\pi$ -Bindungen verstehen, wobei das freie Elektronenpaar dem Nitridoliganden nur schwach basische Eigenschaften verleiht.

Unter bestimmten Voraussetzungen koordiniert das freie Elektronenpaar des Nitridoliganden ein weiteres Metallkomplexfragment; dabei entsteht eine lineare N-verbrückte Anordnung, wie sie etwa in der Kolumnarstruktur von Tetrachloro(nitrido)rhenium **32a** vorliegt (Abb. 14b)<sup>[55]</sup>. Es resultiert dann eine stark asymmetrische Brückenkonstitution mit sehr unterschiedlichen Bindungslängen (158 und 248 pm); die kurze Bindung ist wie eine terminale  $\text{M}\equiv\text{N}$ -Bindung als Dreifachbindung zu interpretieren, während die lange einer  $\sigma$ -Bindung entspricht, bei der das besetzte  $\text{sp}$ -Hybridorbital des Stickstoffatoms mit einem unbesetzten  $\text{d}^2\text{sp}^3$ -Hybridorbital (Abb. 14b unten)

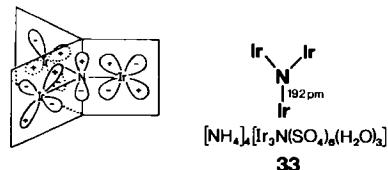


Abb. 15. Bindungsverhältnisse des  $\text{Ir}_3\text{N}$ -Komplexes **33**, des bisher einzigen Beispiels für trigonal-planar konfigurierte  $\text{N}_1$ -Brücken (J in Schema 3). – Ein T-förmig koordiniertes Stickstoffatom fand man im Komplex  $[\text{Mo}_3\text{N}(\text{O})(\text{CO})_4(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5)]_3$ ; siehe N. D. Feasey, S. A. R. Knox, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 75.

überlappt. Bestehen die Voraussetzungen für den Aufbau zweier entarteter  $\text{d}_\pi\text{-p}_\pi\text{-d}_\pi$ -Dreizentren- $\pi$ -Molekülorbitale, die jeweils mit einem Elektronenpaar besetzt sind (Abb. 14c unten), so kommt es wie etwa im Fall des Komplexanions  $[\text{Ta}_2\text{NBr}_{10}]^{3-}$  **32b** zur Bildung einer symmetrischen

Nitridobrücke ( $\text{Ta}-\text{N}$  186 pm<sup>[56]</sup>), wobei das Stickstoffatom über colineare Doppelbindungen an die beiden Metallatome fixiert ist.

Bei den höheren Homologen häufiger anzutreffen, kennt die trigonal-planare Konstitution **J** in der Komplexchemie des nackten Stickstoffs nur das Einzelbeispiel des von *Griffith et al.* untersuchten Iridiumkomplexes **33**<sup>[57]</sup>; die  $\text{Ir}_3\text{N}$ -Baugruppe hat drei gleich lange  $\text{Ir}-\text{N}$ -Bindungen (192 pm). Die Bindungsverhältnisse zeigt schematisch Abbildung 15: Neben drei  $\sigma$ -Bindungen gibt es drei  $\text{p}_\pi\text{-d}_\pi$ -Überlappungen zwischen dem besetzten  $\text{N}(\text{p}_\pi)$ -Orbital und je einem  $\text{d}_{xz}$ -Orbital der drei Übergangsmetallatome.

### 3.2. Cluster mit interstitiellen Atomen der Stickstoffgruppe

Um hier die Beziehung zur strukturchemisch faszinierenden Klasse der Carbidocluster (Abschnitt 2.1) herzustellen, sei an Cluster mit interstitiellen Stickstoffatomen erinnert, deren erstes Beispiel der Mailänder Gruppe um *Martinengo* bei der Umsetzung von  $\text{K}_3[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]$  mit Nitrosyltetrafluoroborat in die Hände gefallen war<sup>[58]</sup>: Nach Abbildung 17a läßt sich das Gerüst von



(auch ein Komplex mit Rh statt Co ist bekannt) als trigonales Prisma mit angenäherter  $D_{3h}$ -Symmetrie beschreiben, in dessen Hohlraum sich der nackte Stickstoffligand befindet; die strukturelle Analogie zu den isoelektronischen Carbidoclustern  $[\text{M}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$ ; siehe 3 in Abb. 1) ist offenkundig. Die sechs Cobalt-Stickstoff-Abstände sind nahezu gleich (um 194 pm), womit dem interstitiellen Stickstoffatom ein Kovalenzradius von 67 pm zuzuordnen ist. Eine ähnliche Synthese – Desoxygenierung einer Nitrosylgruppe – führte *Gladfelter et al.* ausgehend von  $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]$  und  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  zum  $\text{Fe}_4\text{N}$ -Cluster



dessen vierkerniges, näherungsweise  $C_{2v}$ -symmetrisches Anion (Abb. 16) eine  $\text{Fe}_4$ -Schmetterlingsstruktur aufweist.

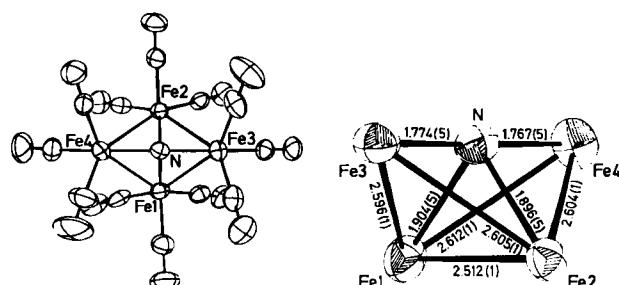


Abb. 16. Links: Struktur des Anions von  $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{Fe}_4\text{N}(\text{CO})_{12}]$  **35** im Kristall. Rechts: Gerüststruktur mit Bindungsängen. Der  $\text{N}_1$ -Ligand ist exponiert und daher reaktiv; zum Beispiel ist das Anion mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  protonierbar, wobei die Neutralkomplexe  $[\text{HFe}_4\text{N}(\text{CO})_{12}]$  und  $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-NH})(\text{CO})_{10}]$  entstehen.

Wie die Röntgen-Strukturanalyse ergab, ist der nackte Stickstoffligand exponiert und – wie seine leichte Protonierbarkeit zeigt – offenbar recht elektronenreich. Wie im

isosteren  $\text{Fe}_4\text{C}$ -Cluster **10** liegt eine praktisch lineare (!)  $\text{Fe}_3\text{-N-Fe}_4$ -Atomsequenz ( $179.0^\circ$ ) mit auffallend kurzen Bindungen vor (ca. 177 pm); die gewinkelte  $\text{Fe}_1\text{-N-Fe}_2$ -Teilstruktur hat deutlich längere Fe-N-Bindungen (ca. 190 pm).

Mit dem Hinweis auf das spektakuläre  $\text{Rh}_9\text{P}$ -Ion



gelingt an dieser Stelle der Brückenschlag zur Organometallchemie des substituentenfreien Phosphors. Als Quelle für das nackte Phosphoratom, das im Innern eines quadratischen, auf einer Seite überdachten  $\text{Rh}_8$ -Antiprismas eingekapselt ist (Abb. 17b) konnte überraschend Triphenylphosphan genutzt werden: **36** entsteht bei der Umsetzung

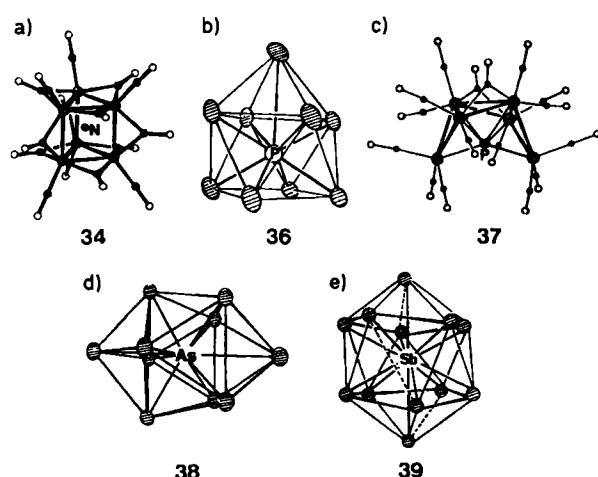


Abb. 17. Cluster mit interstitiellen Elementen der Stickstoffgruppe. a) Das Ion  $[\text{Co}_6\text{N}(\text{CO})_{16}]^-$  **34** hat ein trigonal-prismatisches Gerüst; in der analogen Rhodiumverbindung sind für das zentrale N-Atom  $^{15}\text{N}$ -NMR-spektroskopisch sechs magnetisch äquivalente Metallatome nachweisbar. Das N-Atom hat die Koordinationszahl (KZ) 6. – b) Eingekapselt in ein überdachtes quadratisches Antiprisma findet sich der P<sub>1</sub>-Ligand im Ion  $[\text{Rh}_9\text{P}(\text{CO})_{21}]^{2-}$  **36** (KZ 9 für Phosphor). – c) Soll ein P-Atom in einen kleineren  $\text{M}_{10}$ -Käfig, so muß dieser mindestens an einer Seite geöffnet sein, wie dies im Ion  $[\text{Co}_6\text{P}(\text{CO})_{16}]^-$  **37** (KZ 6 für Phosphor) der Fall ist. – d) und e) Zunehmender Platzbedarf bei den schwereren Homologen Arsen und Antimon bedingt die noch geräumigeren Höhlen in den  $\text{M}_{10}$ - und  $\text{M}_{12}$ -Käfigstrukturen der Ionen  $[\text{Rh}_{10}\text{As}(\text{CO})_{22}]^{3-}$  **38** (KZ 10 für Arsen) bzw.  $[\text{Rh}_{12}\text{Sb}(\text{CO})_{27}]^{3-}$  **39** (KZ 12 für Antimon).

von  $\text{Ph}_3\text{P}$  mit  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$  (acac = Acetylacetonat) unter einem CO-Druck von 300 bar<sup>[60]</sup>. Lehrreich erweist sich hier die Frage nach dem Raumbedarf eines nackten Atoms der Stickstoffgruppe. Abbildung 17 zeigt die kleinstmöglichen *closo*-Cluster mit interstitiellen N-, P-, As- und Sb-Atomen. Genügt dem Stickstoffatom noch ein geschlossenes  $\text{M}_6$ -Gerüst (*hier*: trigonales Prisma, Abb. 17a), so erfordert Phosphor schon einen  $\text{M}_9$ -Käfig (Abb. 17b) oder zumindest eine offene korbatige  $\text{M}_6$ -Struktur wie wir sie im Komplex



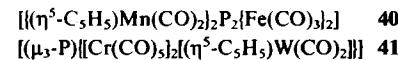
in Abbildung 17c erkennen<sup>[61]</sup>. Als überzeugende Beweisstücke für den stark zunehmenden Platzbedarf der höheren Homologen mögen die überdacht quadratisch-antiprismatische  $\mu_{10}$ -Arsen- **38** und die ikosaedrische  $\mu_{12}$ -Antimonverbindung **39** aus der stolzen Phalanx der Rhodiumkomplexe akzeptiert werden (Abb. 17d bzw. 17e)<sup>[62,63]</sup>.



Der Kovalenzradius von Antimon ist immerhin doppelt so groß wie der von Stickstoff (N 70, P 110, As 120, Sb 140, Bi 150 pm). Eingekapseltes Bismut kennt man bislang nicht, doch ist dieses Element sein eigener Baumeister bei Clusterionen wie  $\text{Bi}_5^{3+}$  (trigonale Bipyramide,  $D_{3h}$ ),  $\text{Bi}_8^{2+}$  (quadratisches Antiprisma,  $D_{4h}$ ) oder  $\text{Bi}_9^{3+}$  (dreifach flächenüberbrücktes trigonales Prisma,  $C_{3h} \approx D_{3h}$ ). Für die verwandten Elemente Antimon, Arsen, Phosphor, Blei, Zinn und Germanium haben insbesondere die Gruppen um von Schnering und Corbett eine faszinierende Vielfalt von Homopolyionen in Zintl-Phasen präparativ erschlossen und strukturchemisch abgesichert (z. B.  $\text{P}_{11}^{3-}$ ,  $\text{Ge}_{10}^{2-}/\text{Ge}_{11}^{3-}$ ,  $\text{Sn}_{10}^{4-}$ ,  $\text{Pb}_5^{2-}$  und  $\text{As}_{11}^{3-}$ )<sup>[64-69]</sup>. Solche Hauptgruppenelement-Cluster können ihrerseits kleinere Atome einkapseln, wofür beispielhaft an das basische Blei(II)-perchlorat  $[\text{Pb}_8\text{O}(\text{OH})_6(\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  erinnert sei, in dem das O-Atom in einem  $\text{Pb}_4$ -Tetraeder eingeschlossen ist<sup>[70]</sup>; auch das basische Beryllium(II)-acetat  $[\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]$  verdient hier erwähnt zu werden<sup>[71]</sup>.

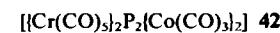
### 3.3. Substituentenfreie ein- und zweiatomige Brückenliganden mit Phosphor, Arsen und Antimon

Den trigonal-planaren Koordinationstyp **K** (Schema 3) mit dreifach metalliertem Phosphor im Zentrum verifizierten erstmals Huttner et al. an den Komplexen **40** und **41**<sup>[72,73]</sup>. Die Synthesestrategie beruht auf der Enthalogenierung von Halogenphosphandiyl(=PX) oder Phosphortrihalogenid-Liganden (PX<sub>3</sub>). Die heteronucleare Mn<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>-Verbindung **40** wird durch Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PBr}_3]$  mit dem notorischen Halogenfänger Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> erhalten<sup>[72]</sup>. Die beiden Phosphoratome in **40** liegen mit ihren jeweils drei benachbarten Metallatomen in einer Ebene (maximale Abweichung 5 pm), wobei der Interplanarwinkel von der Orthogonalität nur wenig abweicht ( $94.1^\circ$ ) (Abb. 18 oben). Das leere p-Orbital der nackten Phosphorliganden wird durch Rückbindung aus Mn-Donororbitalen aufgefüllt; die Mangan-Phosphor-Bindung ist mit 210 pm noch kürzer als die ebenfalls durch Mangan-d<sub>π</sub>-Phosphor-p<sub>π</sub>-Wechselwirkung verkürzten Bindungen in einfachen Phosphandiyl(Phosphiniden)-Komplexen des Mangans.



Der Cr<sub>2</sub>-Komplex  $[(\mu\text{-PBr})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$  reagiert mit dem Komplexanion  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2]^-$  unter Salzmetathese zum  $\mu_3$ -Phosphor-Komplex **41**, einem schönen Beispiel für den Strukturtyp **K** in Schema 3. Die Details der Struktur von **41** sind gut mit einer Interpretation verträglich, nach der die exocyclische Phosphor-Chrom-Bindung einen erheblich höheren  $\pi$ -Bindungsanteil hat als die endocyclische (Abb. 18 unten).

Als viel bestautes Kuriosum der Organometallchemie des Phosphors sei hier auch auf den P<sub>2</sub>-Komplex



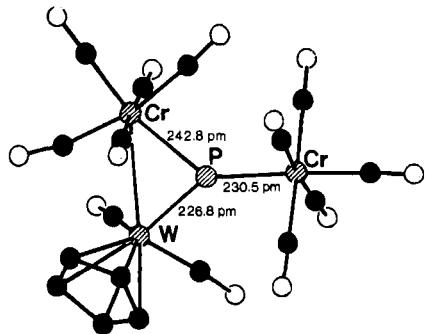
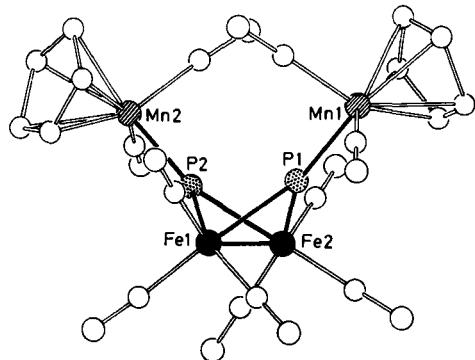


Abb. 18. Nackte Phosphorliganden in trigonal-planarer Konfiguration (Typ K, Schema 3). Oben: Struktur des  $\text{Mn}_2\text{Fe}_2\text{P}_2$ -Komplexes **40** im Kristall (annähernd  $\text{C}_2$ -Symmetrie). Strukturdaten für **40**: Fe-P 218.1 (Mittelwert), Mn-P 210.0 (Mittelwert), Fe-Fe 267.5(3) pm. – Unten: Struktur des  $\text{Cr}_2\text{WP}$ -Komplexes **41** im Kristall.

hingewiesen (Abb. 19), bei dessen Herstellung – auf ähnlichen Wegen wie die beiden vorher beschriebenen  $\text{P}_1$ -Komplexe **40** und **41** – es zur Kupplung zweier Phosphoratome kommt; dies ist eine Konsequenz der unterschiedlichen Elektronenbilanz der beteiligten Organometallfragmente<sup>[74]</sup>.

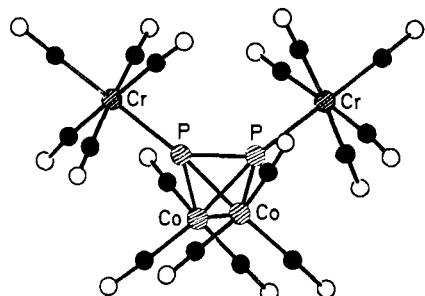
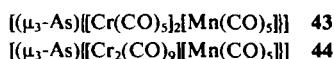


Abb. 19.  $\text{P}_2$ -Fragmente als 8e-Liganden: Struktur des  $\text{Cr}_2\text{Co}_2\text{P}_2$ -Komplexes **42** im Kristall. Das  $\text{Co}_2\text{P}_2$ -Tetraederrüst trägt zwei phosphorständige  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen. Die Verbindung ist isolobal mit Dimethyltetrahedran  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$  ( $\text{Cr}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{CH}_3$ ;  $\text{P} \rightarrow \text{C}^-$ ;  $\text{Co}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{CH}$ ). Strukturdaten: P-P 206.0(5), Co-P 224.7 (Mittelwert), Cr-P 227.7 pm (Mittelwert).

Wenn gleich Verknüpfungsreaktionen zu  $\text{As}_2$ -Komplexen in der metallorganischen Arsenchemie die Regel sind, so widersetzen sich auch hier die Konstitutionstypen J und K einer Realisierung nicht: Der zu den isovalenzelektronischen  $\text{P}_1$ -Komplexen führende Syntheseweg ist, von geringfügigen Varianten abgesehen, analog beschreibbar. Erwähnt seien beispielhaft die Komplexe **43** und **44**, deren Strukturen Abbildung 20 zeigt<sup>[40]</sup>.



Aus  $[(\mu_3\text{-AsCl})(\text{Cr}(\text{CO})_5)_2]$  kann durch Umsetzung mit dem nucleophilen  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Anion das primäre Substitutionsprodukt **43** erhalten werden. Ein UV-spektroskopischer Vergleich mit  $[(\mu_3\text{-AsCH}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{As}} [\text{Mn}(\text{CO})_5]^{-13}$ ) ist mit der röntgenographisch bestimmten Struktur (Abb. 20 links) in Einklang<sup>[74]</sup>. Neben zwei etwa gleich kurzen Arsen-Chrom-Bindungen (242–244 pm) ermittelte man eine deutlich längere Arsen-Mangan-Bindung (251 pm), obwohl Chrom und Mangan infolge ihrer Nachbarstellung im Periodensystem Röntgenstrukturanalytisch sonst nicht zu unterscheiden sind. Der Komplex decarbonyliert in Lösung bei 80°C rasch unter Bildung der  $\text{Cr}_2\text{AsMn}$ -Struktur **44** (Abb. 20 rechts), in der die Arsen-Mangan-Bindung auf 235 pm verkürzt und von den Arsen-Chrom-Bindungen nicht mehr unterscheidbar ist.

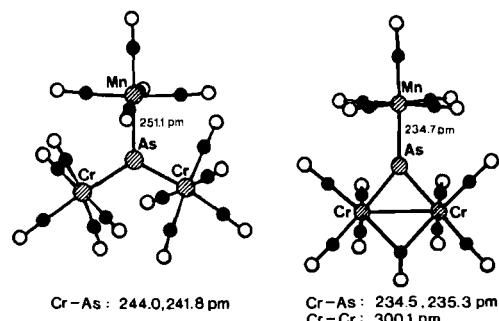


Abb. 20. Struktur der Komplexe **43** (links) und **44** (rechts) im Kristall. In beiden Komplexen ist das substituentenfreie Arsen trigonal-planar konfiguriert (J in Schema 3).

Verknüpfung von substituentenfreien Arsenatomen beobachtet man bei veränderter Synthesestrategie, und insbesondere wenn man arsenhaltige Vorstufen mit leicht eliminierbaren Substituenten einsetzt. Die Synthese der  $\mu_2\text{-AsH}$ - und  $\mu_2\text{-As}_2$ -Komplexe **45** bzw. **46** ist hierfür ein treffliches Beispiel<sup>[76,77]</sup>. Der AsH-Komplex **45** (Abb. 21

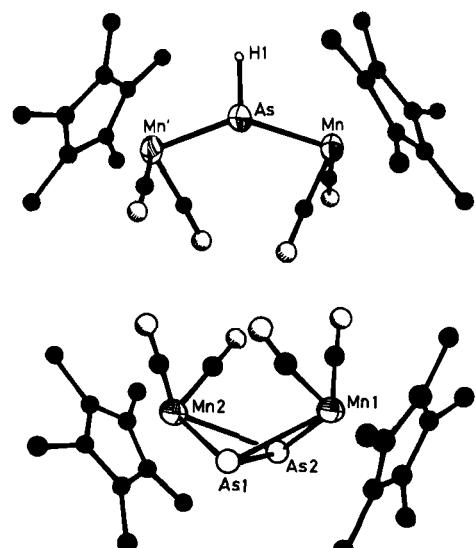
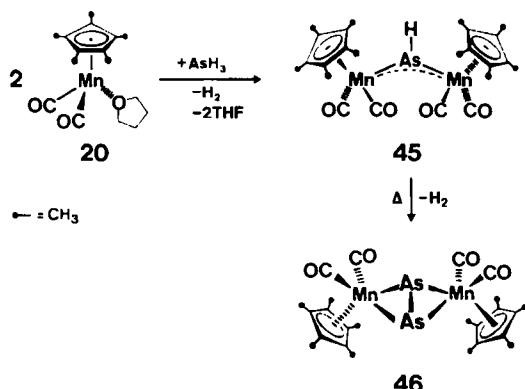
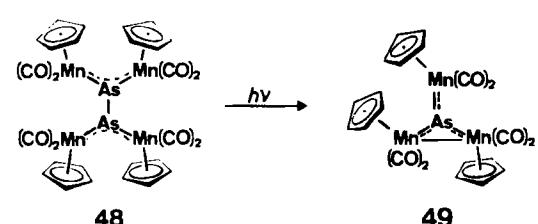
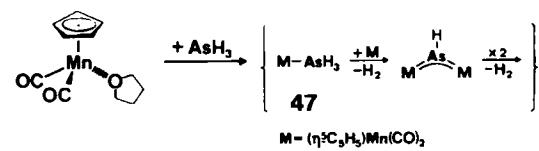


Abb. 21. Oben: Struktur des AsH-Komplexes **45** im Kristall (Mn-As 224.7(1) pm, Mn-As-Mn' 139.3(1)°). – Unten: Struktur des  $\text{As}_2$ -Komplexes **46** im Kristall (As1-As2 222.5(2), Mn-As 255.6 pm (Mittelwert)).

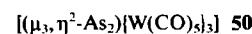
oben) entsteht durch Umsetzung des Mangankomplexes **20** mit Arsan; er wandelt sich bei der Feststoff-Thermolyse (Hochvakuum, 120–140°C) in >85% Ausbeute in den As<sub>2</sub>-Komplex **46** um (Abb. 21 unten), der statt der erwarteten Tetrahedran- eine Schmetterlingsstruktur besitzt.



Beim Versuch der Synthese des Arsankomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{AsH}_3)]$  **47** bildete sich in >80% Ausbeute der  $\text{Mn}_4\text{As}_2$ -Komplex **48**, dessen spektroskopisch widerspruchsfrei ableitbare Konstitution als Verknüpfung zweier AsH-Vorstufen vom Typ **45** unter  $\text{H}_2$ -Eliminierung zu verstehen ist und dessen Bildung abermals die Labilität von AsH-Bindungen demonstriert<sup>[76]</sup>. Aufgrund der sperrigeren Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden ist eine derartige Kupplungsreaktion bei dem isolierbaren Analogon **45** nicht möglich (vgl. Abb. 21 oben). Der As<sub>2</sub>-Komplex **48**, auch durch reduktive Zinkstaub-Enthalogenierung des Chlorarsandiyl-Komplexes  $[(\mu\text{-AsCl})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]$  zugänglich, ist seinerseits eine geeignete Ausgangsverbindung für den trigonal-planar konfigurierten As<sub>1</sub>-Komplex **49**<sup>[77]</sup>, der sich bei Bestrahlung bildet.



Substituentenfreie As<sub>2</sub>-Liganden – As<sub>2</sub> selbst ist Hauptbestandteil von Arsendämpfen bei höheren Temperaturen – bilden sich unter milden Reaktionsbedingungen auch aus Arsen(III)-chlorid oder thermolytisch aus Cycloarsenanen (z. B. *cyclo*-As<sub>5</sub>R<sub>5</sub>; R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). As<sub>2</sub> fungiert je nach Art und Zahl der koordinierten Organometallfragmente als 4e-, 6e- oder 8e-Ligand. Als herausragendes Beispiel einer Serie interessanter Verbindungen sei der auch unter ästhetischen Gesichtspunkten Beachtung verdienende D<sub>3h</sub>-symmetrische Wolframkomplex



erwähnt, den man durch Umsetzung von AsCl<sub>3</sub> entweder mit [W(CO)<sub>5</sub>(thf)] oder mit Na<sub>2</sub>[W<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] erhält<sup>[79a]</sup>. Der AsAs-Abstand in **50** (Abb. 22) ist mit 227.9(4) pm deutlich

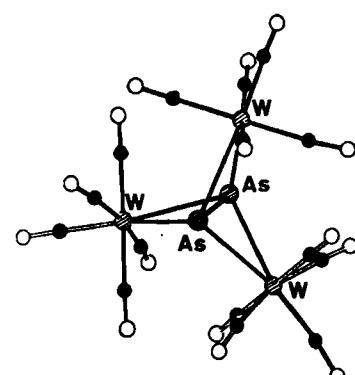
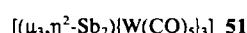


Abb. 22. Struktur des W<sub>3</sub>As<sub>2</sub>-Komplexes **50** im Kristall. As<sub>2</sub> liegt als  $\mu_3,\eta^2$ -Ligand vor. **50** ist isolobal mit Bicyclo[1.1.1]pentan C<sub>5</sub>H<sub>8</sub> (As  $\leftrightarrow$  CH; W(CO)  $\leftrightarrow$  CH<sub>2</sub>).

kürzer als für eine AsAs-Einfachbindung erwartet. Die Dreifachbindung des freien As<sub>2</sub>-Moleküls ist durch Wechselwirkung mit den Komplexfragmenten ähnlich aufgeweitet wie die CC- oder NN-Bindungen in komplexiertem Acetylen bzw. Stickstoff. Eine theoretische Analyse solcher Systeme zeigt, daß starke  $\pi$ -Acceptorfähigkeit des As<sub>2</sub>-Moleküls für die Koordination der Organometallfragmente wesentlich ist: Eine schwache  $\pi$ -Bindung zwischen den beiden Arsenatomen verursacht energetisch tiefliegende  $\pi^*$ -MOs, die mit den d-Orbitalen des Übergangsmetallatoms in Wechselwirkung treten können. Ist As<sub>2</sub> acetylenartig an zwei Metallzentren fixiert, wie etwa im Komplex  $[(\mu,\eta^2\text{-As}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_5]$ <sup>[80]</sup>, so kann es als „Base“ 16e-Fragmente wie z. B. Cr(CO)<sub>5</sub> addieren. Die zu **50** analogen Antimonverbindungen



ist gleichermaßen erhältlich und besitzt ebenfalls einen sternförmigen Molekülbau<sup>[79b]</sup>. Einen höheren Aggregationsgrad erreicht Arsen im Tripeldecker-Sandwichkomplex



das einen planaren Arsen-Fünfring enthält (Abb. 23)<sup>[81a]</sup>. In allerjüngster Zeit gelang Scherer et al. auch die Synthese

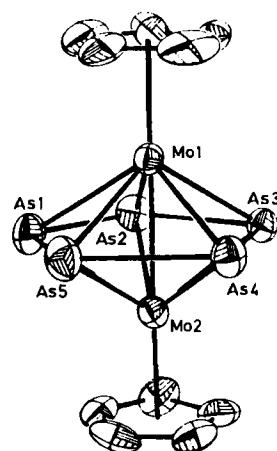


Abb. 23. Struktur eines planaren As<sub>5</sub>-Ring enthaltenden Tripeldecker-Sandwichkomplexes **52**. Die As-As-Abstände variieren zwischen 238.9 und 276.2 pm.

eines analogen Komplexes mit *cyclo-P<sub>5</sub>* als planarer Einheit im Zwischendeck<sup>[81b]</sup>.

Den Konstitutionstyp **M** von Schema 3 findet man in metallorganischen Arsonium-Ionen (spirocyclische Struktur = „halboffenes“ Tetraeder!), wofür das Co<sub>4</sub>As-Komplex 53 ein Beispiel gibt (Abb. 24)<sup>[82]</sup>.

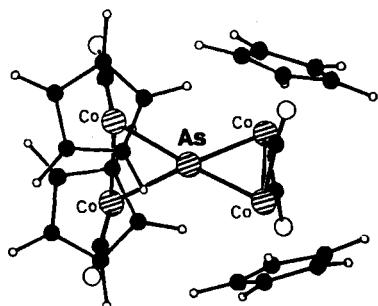
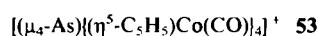


Abb. 24. Struktur des Co<sub>4</sub>As-Komplexions 53 im Kristall. Co-As 227 (Mittelwert), Co-Co 260, Co...Co 414 pm.

### 3.4. Substituentenfreie Bismutliganden

Auch Bismut als größtes und schwerstes Element der 5. Hauptgruppe findet sich als substituentenfreier Ligand in Übergangsmetallkomplexen. Wenngleich bisher kein Beispiel einer Metall-Bismut-Mehrfachbindung (Strukturtypen **G–K** in Schema 3) bekannt ist, so haben M<sub>3</sub>Bi-Gerüstfragmente ihre Stabilität mehrfach unter Beweis gestellt (Konstitutionstyp **L**). Zugänglich entweder aus metallischem Bismut, Bismut(III)-chlorid oder Natriumbismutat(v), enthalten die Cobalt- und Eisenkomplexe 54 bzw. 55 pyramidal konfigurierte Bi-Brücken (Abb. 25)<sup>[18a, 75]</sup>.

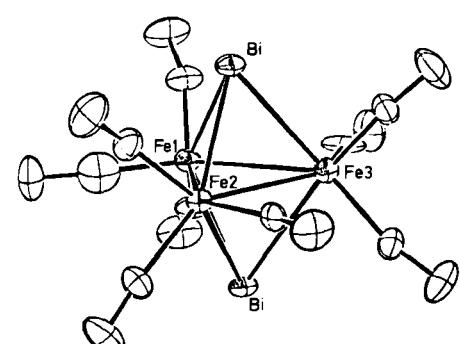
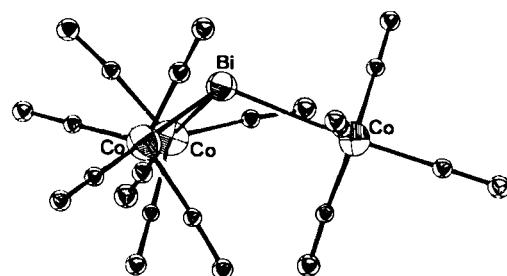
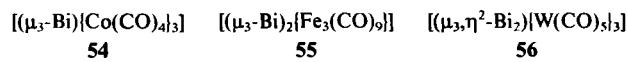


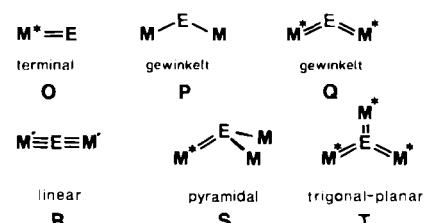
Abb. 25. Strukturen der pyramidal gebauten  $\mu_3$ -Bi-Komplexe 54 (oben) und 55 (unten) im Kristall. 54 hat keine Co–Co-Bindung; 55 hat drei Fe–Fe-Bindungen. Durch die geringeren MM-Abstände im Komplex 55 ist dort die M<sub>3</sub>Bi-Geometrie stärker pyramidalisiert (Fe-Bi-Fe 62.6°, Mittelwert) als bei 54 (Co-Bi-Co 107°, Mittelwert). Den Iridiumkomplex  $[(\mu_3\text{-Bi})|\text{Ir}_3(\text{CO})_9]$ , der 55 ähnelt, beschrieben Schmid et al. [19b].



Auch der einzige bisher bekannte Bi<sub>2</sub>-Komplex 56 weist wie die As- und Sb-Analoga 50 bzw. 51<sup>[79a,b]</sup> keine Metall-Hauptgruppenelement-Mehrachsfachbindung auf, enthält dafür aber erhebliche Mehrachsfachbindungsanteile zwischen den beiden Bismutatomen (281.8(3) pm)<sup>[79c]</sup>. Bedeutung könnten lösliche Bi-Cluster für die Aufklärung des Mechanismus der industriell wichtigen Ammonoxidation von Propen („SOHIO-Prozeß“) gewinnen, die hochaktive Bismut/Wolframoxid-Katalysatoren erfordert.

## 4. Substituentenfreie Elemente der 6. Hauptgruppe als Brückenliganden

Von Sauerstoff und seinen Homologen kennt man eine ausgedehnte Komplexchemie. Die Anknüpfung an Übergangsmetallzentren führt zu den Konstitutionstypen O–T (Schema 4), wenn man mehrkernige Clusterverbindungen außer Betracht lässt. Substituentenfreier Sauerstoff bevorzugt als Komplexligand die terminale (O) oder die symmetrisch verbrückende Koordination (P). Verfügt das Metallatom über leere d-Orbitale, so werden – vor allem bei den höheren Homologen von Sauerstoff – Komplexe mit Mehrachsfachbindungen ( $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Wechselwirkungen) gebildet (Q–T). Doch auch bei Sauerstoff kennt man lineare und trigonal-planare Strukturen; sie sind z. B. typisch für die Ionen  $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ <sup>[83]</sup> und  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  (sowie Coesit)<sup>[50]</sup> bzw.  $[\text{O}(\text{HgCl})_3]^+$  und Metalldioxide vom Rutiltyp. Die höchste Koordinationszahl erreicht ein Chalkogenatomin im doppelt überdeckten quadratischen Antiprisma (KZ 10) des Clusterions  $[\text{Rh}_{10}\text{S}(\text{CO})_{22}]^{2-}$ <sup>[84]</sup>.



Schema 4. Koordinationsmöglichkeiten für substituentenfreie Elemente der 6. Hauptgruppe.

### 4.1. Gewinkelte und lineare Koordination

Beginnen wir mit den Überraschungen, die uns substituentenfreie Schwefel-, Selen- und Tellurliganden in den letzten Jahren beschert haben. Komplexe mit gewinkelten S<sub>1</sub>-Brücken (Typ P) sind heutzutage Legion, und sie werden hier nicht weiter behandelt. Die Synthese und Strukturaufklärung der Cr<sub>2</sub>S-Verbindung 57a (Typ R; Abb. 26) durch Legzdins et al. im Jahre 1979 war ein Meilenstein der Organometallchemie<sup>[85]</sup>. Sie erhielten 57a durch Um-



setzung von Trithiazylylchlorid, N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, mit dem Komplexion  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ . Heute existieren für die Synthese derartiger Systeme mit cumulierten Dreifachbindungen die unterschiedlichsten Strategien; sie sind in

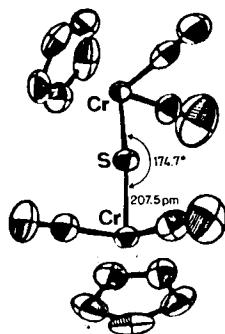
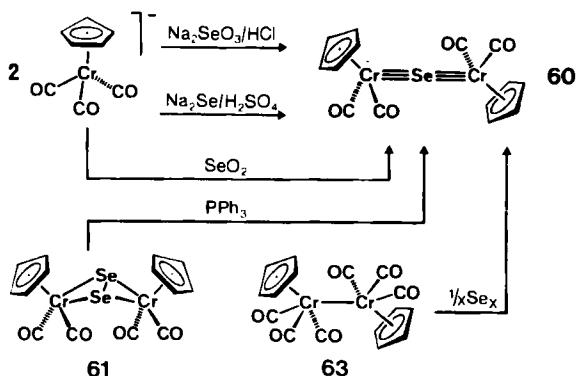


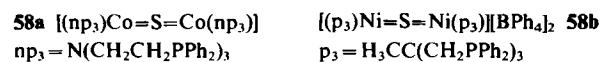
Abb. 26. Struktur des  $\text{Cr}_2\text{S}$ -Komplexes **57a** im Kristall. **57a** ist ein Beispiel für  $\text{M}'\equiv\text{E}\equiv\text{M}'$ -Komplexe ( $\text{E}=\text{Chalkogen}$ ; Typ R, Schema 4) und hat die kürzeste Metall-Schwefel-Bindung.

Schema 5 für den analogen Se-Komplex **60** zusammengefaßt. Voraussetzung für die Existenz linearer  $\text{M}'\equiv\text{E}\equiv\text{M}'$ -Komplexe ist, daß die Organometallfragmente  $\text{M}'$  1s-E-Syste sind und damit sämtliche Valenzelektronen der nackten Brückenliganden aufnehmen können.



Schema 5.

Neben Trithiazylychlorid sind elementarer Schwefel, Schwefelwasserstoff und Natriumsulfit/Salzsäure bewährte Vorstufen für substituentenfreie Schwefelliganden; beim Aufbau analoger Selenkomplexe sind die rote und schwarze Elementmodifikation, Natriumselenit/Salzsäure und Selen(1)-chlorid geeignet<sup>[86-90, 94-98, 100]</sup>. Vielleicht das erste, nach Bedeutung und Tragweite aber nicht sofort erkannte Beispiel gestreckter  $\text{M}_2\text{S}$ -Moleküle hatte die Florentiner Gruppe um Sacconi im Jahre 1978 mit den isoelektronischen,  $d^8$ -konfigurierten Cobalt- und Nickelverbindungen **58a** bzw. **58b** in Händen<sup>[90]</sup>. Die  $\text{M}_2\text{S}$ -Skelette



von **58a, b** sind linear, und sie werden über auffallend kurze Bindungen zusammengehalten (Abb. 27). „Noteworthy is the Ni–S bond distance (2.034(2) Å) which is the shortest ever found for such a linkage in transition-metal complexes“, schreiben die Autoren in der Originalpublikation<sup>[90]</sup> und fahren später fort: „Since the two individual  $d^8$  entities would be paramagnetic, it seems probable that a superexchange mechanism through the sulfur atom, utilizing  $p_{\pi}$  orbitals of the sulfur and orbitals of higher energy of the metal (symmetry  $D_{3d}$  or  $D_{3h}$ ) is involved. This interaction (which must be introduced to account for the dia-

magnetism of the complexes) will be favored by the linearity of the sulfur bridge and by the relatively low electronegativity of the sulfur atom.“

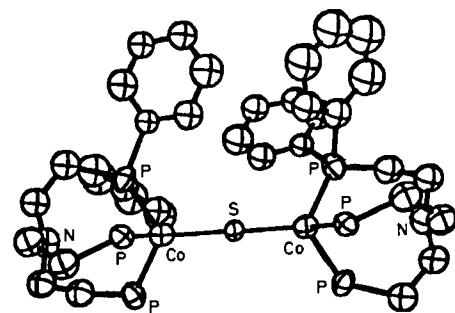
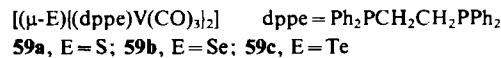


Abb. 27. Struktur des  $\text{Co}_2\text{S}$ -Komplexes **58a** im Kristall.

Analoge Polypyrazolylborato-Komplexe mit linearen  $[\text{MoSMo}]^{2+}$ -,  $[\text{MoSMo}]^{6+}$ - und  $[\text{MoSeMo}]^{2+}$ -Baugruppen (Mo–S 218.1(1) bzw. 217.1(1) pm, Mo–Se 232.3(1) pm; siehe auch Tabelle 1) sind mittlerweile ebenso gut bekannt<sup>[91-93]</sup> wie die Vanadiumverbindungen **59**<sup>[94, 95]</sup>.



Akzeptiert man Packungseffekte als Erklärung der signifikanten Winkelung in **59c** (V–Te–V = 165.9°), so kann man diesen Komplex als bisher einziges Beispiel für nacktes Tellur der KZ 2 (linear, Typ R) in der Organometallchemie betrachten, zumal die V–Te-Abstände mit 251.4 und 252.2 pm noch recht kurz sind. Die völlig analogen  $\mu$ -S- und  $\mu$ -Se-Komplexe **59a, b** haben streng lineare Gerüststrukturen. Die V–Se-Abstände betragen 229.8(2) pm; die Struktur des  $\text{V}_2\text{S}$ -Komplexes **59a** zeigt Abbildung 28.

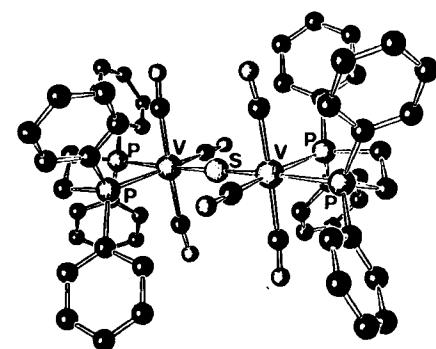
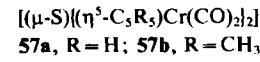


Abb. 28. Struktur des  $\text{V}_2\text{S}$ -Komplexes **59a** im Kristall. Das Vorliegen von V–S-Dreifachbindungen ergibt sich aus den Abständen (V–S 217.2(1) pm).

#### 4.2. Chrom-Selen-, Chrom-Tellur- und Mangan-Tellur-Bindungen

Trotz ihrer cumulierten Mehrfachbindungen (Typ R) sind die  $\text{Cr}_2\text{S}$ -Komplexe



chemisch bemerkenswert resistent. In der Hoffnung, daß analoge Selenkomplexe reaktiver sind (längere Bindungen

bei prinzipiell gleichen Bindungsverhältnissen!) haben Rohrmann in unserer Arbeitsgruppe und später Goh et al. sowie Weiss et al. die Chemie des Komplexes **60** (Schema 5) untersucht<sup>[94–98]</sup>. Die partielle Deselenierung des Diselenido-Komplexes **61** (Abb. 29 oben) durch Triphenylphosphoran ist eine besonders ergiebige Route zu **60**, in dem wie im homologen Schwefelkomplex (Abb. 26) ein lineares CrSeCr-Gerüst vorliegt (Abb. 29 unten). Die sehr kleinen CrSe-Abstände (220–221 pm) sind mit cumulierten Dreifachbindungen (siehe Abschnitt 2.2.3) in Einklang<sup>[39]</sup>.

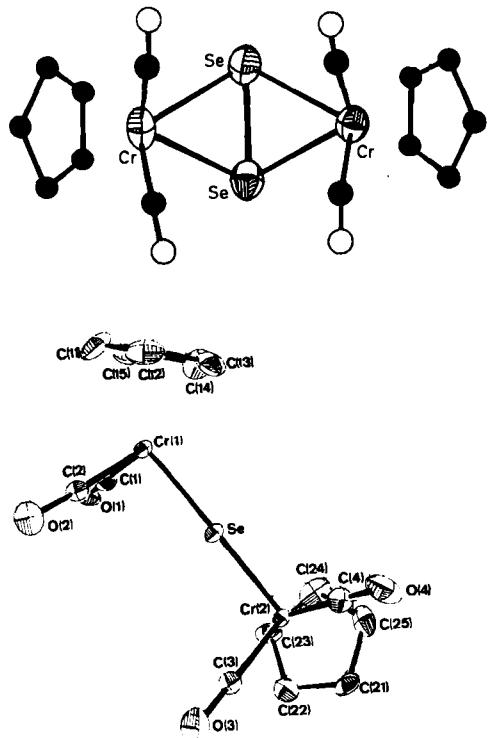


Abb. 29. Struktur des gefalteten Cr<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>-Komplexes **61** (oben) und des linearen Cr<sub>2</sub>Se-Komplexes **60** (unten) im Kristall. Die CrSe-Bindungen sind in **61** erwartungsgemäß deutlich länger (253–254 pm) als in **60** (220–221 pm). Bei einer Gesamtlänge von ca. 440 pm ist das gestreckte CrSeCr-Skelett von **60** sterisch gut zugänglich und daher reaktiv.

Bei fraktionierender Kristallisation erhält man von **60** zwei Kristallformen, die auch verschiedene IR-Spektren ergeben. Die Ursache könnten Rotationsisomere sein. Die sofortige Äquilibrierung der Isomere in Lösung sowie das Auftreten von nur einem <sup>1</sup>H-NMR-Signal für die beiden C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden bis zu den tiefsten erreichbaren Meßtemperaturen deuten auf eine freie Drehbarkeit der Molekülhälften um die Cr-Se-Cr-Achse hin. Eine derartige Rotation der L<sub>x</sub>M-Baugruppen um M=E=M-Bindungen ist für Komplexe dieses Typs nach MO-Rechnungen möglich<sup>[39]</sup>. Rotationsisomere konnten nebeneinander durch Röntgenstrukturanalysen in Analogkomplexen zwar nachgewiesen werden, hatten sich aber bisher einer Reinisolierung entzogen<sup>[85]</sup>.

Versuche zum Aufbau der mit den Schwefel- und Selenkomplexen **57** bzw. **60** analogen Tellurverbindung sind bisher trotz Anwendung unterschiedlichster Synthesemethoden gescheitert. Hier enden die Reaktionen auf der Stufe des gewinkelten μ-Te-Komplexes **62** (Konstitutionsotyp **P**), der sehr lange CrTe-Einfachbindungen (280–281 pm; Cr-Te-Cr 117.2°) hat (Abb. 30). **62** lässt sich wider

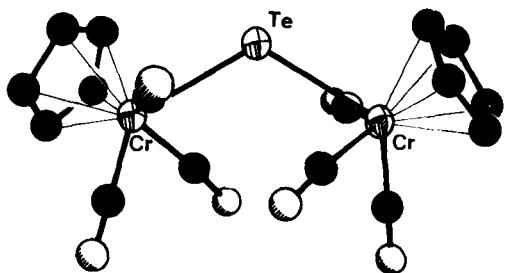
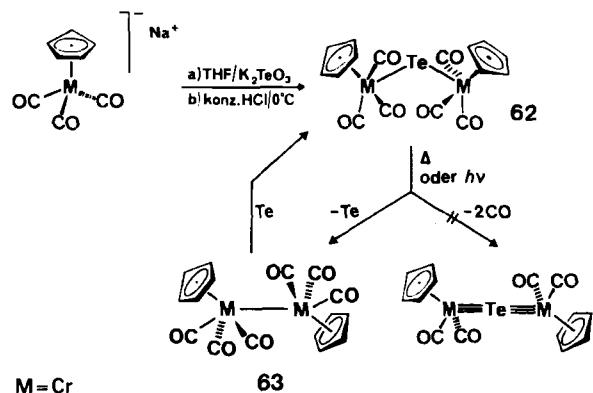


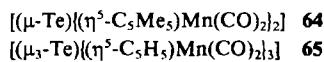
Abb. 30. Im Gegensatz zum Cr<sub>2</sub>Se-Komplex **60** (Abb. 29 unten) hat der um zwei CO-Gruppen reichere Cr<sub>2</sub>Te-Komplex **62** (Konstitutionsotyp **P**, Schema 4) eine gewinkelte Struktur (isolobal mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Te). Die CrTe-Abstände sind sehr lang (280–281 pm) und entsprechen gewöhnlichen Einfachbindungen. Die Verbindung ist basisch und kann am μ-Te-Atom protoniert werden.

Erwarten nicht zu  $[(\mu\text{-Te})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$  decarbonylieren; bei thermischer Belastung oder Lichteinwirkung findet glatte Extrusion der Tellurbrücke unter Bildung der CrCr-Verbindung **63** statt, die ihrerseits als Startsubstanz für **62** geeignet ist (Umsetzung mit elementarem Tellur, 97% Ausbeute)<sup>[99]</sup>.



M=Cr

Ersetzt man im Strukturtyp **P** (Schema 4) die 17e-Fragmente M durch 16e-Fragmente M\*, so gelangt man zum weiterhin gewinkelten, aber Doppelbindungen aufweisenden Verbindungstyp **Q**, isolobal mit Schwefeldioxid. Das einzige gesicherte Beispiel **64** stammt aus der Mangancheemie und ist nach Untersuchungen von Hecht in unserer Arbeitsgruppe durch Behandlung des Solvenskomplexes **20** mit Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/HCl überraschend gut zugänglich<sup>[100]</sup>. Die Abwinkelung der Mn<sub>2</sub>Te-Baugruppen entspricht mit 123.8(1)° den Erwartungen für sp<sup>2</sup>-hybridisierte Telluratome. Während MnTe-Abstände um 270 pm aufgrund der Kovalenzradien dieser Atome (Mn ca. 133, Te 137 pm) Einfachbindungen anzeigen würden, beweisen die zu 245.9(2) pm ermittelten Atomabstände das Vorliegen von Mehrfachbindungen (Abb. 31 oben).



Eine entsprechende Bindungsverkürzung bietet nach Abbildung 31 unten auch der trigonal-planare  $\mu_3$ -Te-Komplex **65** (Typ **T**; Mn-Te 248.5 pm, Mittelwert), den Herber-

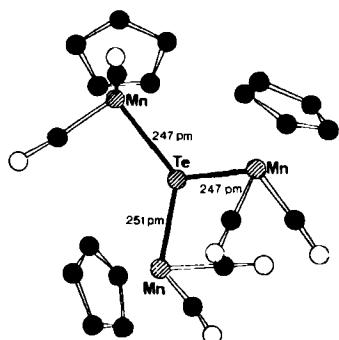
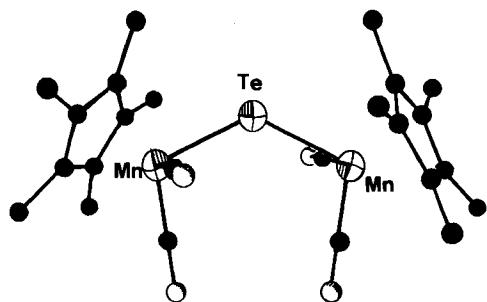


Abb. 31. Metallorganische  $\text{TeO}_2$ - und  $\text{TeO}_3$ -Analoga mit gewinkeltem bzw. trigonal-planarer Gerüstgeometrie. Oben: Struktur des  $\mu$ -Te-Komplexes 64 im Kristall. Unten: Struktur des  $\mu_3$ -Te-Komplexes 65 im Kristall. Die kurzen Mn-Te-Bindungen lassen sich als Doppelbindungen interpretieren.

hold et al. nach dem gleichen Syntheseverfahren erhalten haben<sup>[101]</sup>, der aber auch aus elementarem Tellur zugänglich ist<sup>[101, 102]</sup>. Der Vergleich beider Verbindungen (Abb. 31) verdeutlicht die strukturelle Analogie zu den Chalkogenoxiden  $\text{XO}_2$  (gewinkelt) und  $\text{XO}_3$  (trigonal-planar), da die Isolobal-Beziehung



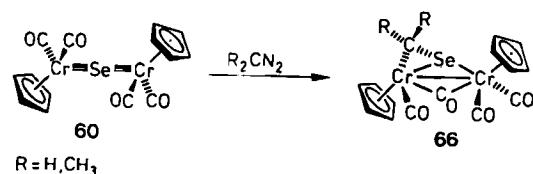
gilt.

### 4.3. Mehrfachbindungsreaktivität $\pi$ -gebundener Selen- und Tellurbrücken

Während die  $\text{S}_1$ -Komplexe  $[(\mu\text{-S})(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$  57 trotz der vom Brückenatom ausgehenden cumulierten Dreifachbindungen bemerkenswert inert sind, lassen Komplexe mit mehrfachgebundenen  $\text{Se}_{1-}$  und  $\text{Te}_{1-}$ -Brücken Folgereaktionen zu.

#### 4.3.1. Alkylidien-Addition

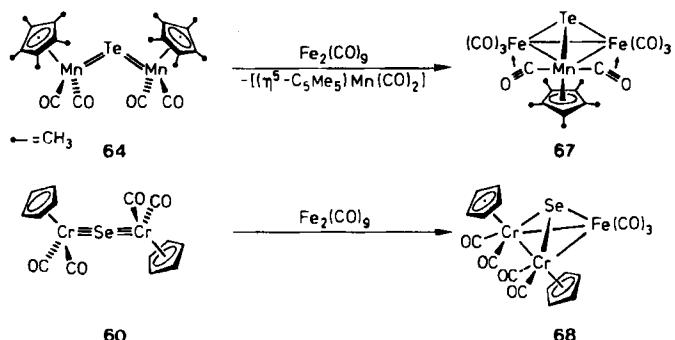
Der  $\mu$ -Se-Komplex 60 addiert glatt Methylen- und kleine Alkylidengruppen an eine der  $\text{Cr}=\text{Se}$ -Bindungen zu 66<sup>[96, 97]</sup>. Sinngemäß reagiert der Tellurkomplex 64 als Beispiel des Konstitutionstyps Q<sup>[100]</sup> – eine Reaktion, die für  $\text{M}'\equiv\text{E}$  und  $\text{M}^*\equiv\text{E}$ -Strukturelemente wohl verallgemeine-



rungsfähig ist und an die erfolgreiche Diazoalkan-Route zu  $\mu$ -Alkyldien-Komplexen der Übergangsmetalle erinnert<sup>[103]</sup>. Der Komplex 65 mit planarem  $\text{Mn}_3\text{Te}$ -Gerüst ist für Methylengruppen ebenso zugänglich wie der verwandte  $\text{Mn}_3\text{Ge}$ -Komplex 18a (Abschnitt 2.2.4), verliert aber bei Einwirkung von Diazomethan einen der  $\text{M}^*$ -Bausteine<sup>[29]</sup>.

#### 4.3.2. Aufbau von Clustern

Auch Organometallfragmente lassen sich an  $\text{Mn}=\text{Te}$ - und  $\text{Cr}\equiv\text{Se}$ -Gruppen addieren. So erhält man aus 64 und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  unter substitutiver Addition den  $\text{MnFe}_2\text{Te}$ -Tetrahedrancluster 67 (Abb. 32)<sup>[104]</sup>. Mit dem  $\mu$ -Se-Komplex 60



reagiert  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  zu 68, einem Produkt, das strukturchemisch der  $\text{MnFe}_2\text{Te}$ -Verbindung 67 an die Seite zu stellen ist<sup>[105]</sup>.

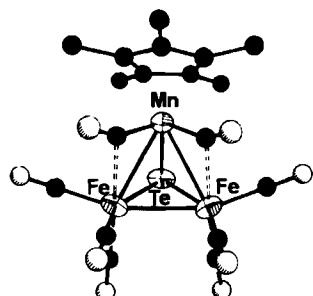
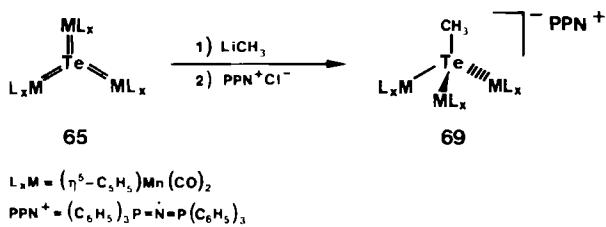


Abb. 32. Struktur des  $\text{MnFe}_2\text{Te}$ -Tetrahedranclusters 67 im Kristall; die M-Te-Abstände (247–251 pm) zeigen Einfachbindungen an.

#### 4.3.3. Nucleophile und elektrophile Reaktionen unter Erweiterung der Brückenkoordination

In vergleichenden Untersuchungen konnten wir nachweisen, daß sich nackte Telluratome im Strukturtyp P ausgeprägt nucleophil, im Strukturtyp T hingegen elektrophil verhalten. Zwei Reaktionen seien beispielhaft genannt: Die  $\mu$ -Te-Komplexe 62 (Typ P; auch  $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ) lassen sich mit Brønsted-Säuren reversibel protonieren und mit  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$  methylieren<sup>[106]</sup>, während sie gegen nucleophile Methylierungsmittel (z. B.  $\text{MeLi}$ ) resistent sind. Umgekehrtes gilt für den  $\mu_3$ -Te-Komplex 65 (Typ T), der wegen der drei  $\pi$ -Bindungen ein ausgesprochen elektronenarmes Te-Atom hat, an dem nur Alkyllithiumverbindungen, nicht aber elektrophile Protonierungs- und Methylierungsagentien angreifen. Die Methylierung von 65 mit  $\text{MeLi}$  ergibt ein Salz 69, dessen Anion extrem lufempfindlich ist. Das  $\text{Mn}_3\text{TeCH}_3$ -Anion von 69 hat eine kaum pyramidalisi-



sierte Struktur, ist also von der zu erwartenden Tetraedergeometrie noch weit entfernt (Abb. 33)<sup>[106, 107]</sup>.

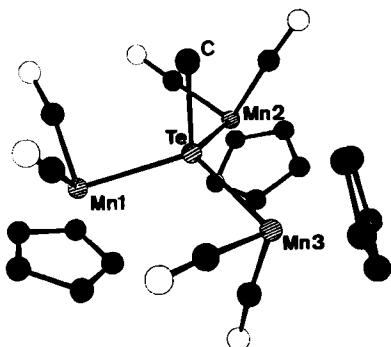


Abb. 33. Struktur des Anions von **69** im Kristall. Ausgewählte Strukturdaten: Mn-Te 257.4 (Mittelwert), Te-C 215(1) pm; Mn-Te-Mn 115.4 (Mittelwert), Mn-Te-C 102.5° (Mittelwert); Winkelsumme an Te 346°.

Nach der Isolobal-Beziehung  $[(\eta^5-C_5H_5)_2Mn(CO)_2] \leftrightarrow [CH_2] \leftrightarrow [CH_3]^+$ <sup>[3, 4]</sup> sollten elektronenreiche Brückentome im Typ P zur Koordination an ungesättigte Organometallfragmente befähigt sein. So reagiert die mit dem Tellurkomplex **62** isovalenzelektronische  $\mu$ -Se-Verbindung **70**<sup>[106]</sup> mit dem Solvenskomplex **19** unter glatter Bildung der Addukte **71** und **72** (Abb. 34)<sup>[108]</sup>.

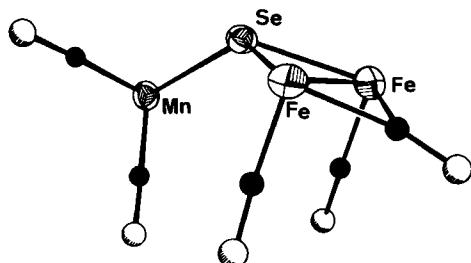
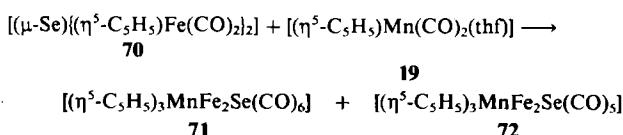


Abb. 34. Struktur des  $1\cdot e$ -MnSe-Komplexes **72** im Kristall. **72** repräsentiert den pyramidalen Konstitutionstyp S (Schema 4). Um der Übersichtlichkeit willen sind die  $\pi$ -gebundenen  $C_5H_5$ -Liganden an den Fe- und Mn-Atomen fortgelassen. Die Winkelsumme an Se beträgt 314.9°.

#### 4.3.4. Redoxchemie

Die delokalisierten  $\pi$ -Elektronensysteme der  $Cr_2S$ ,  $Cr_2Se$ ,  $Mn_3Te$ - und  $Mn_2Te$ -Komplexe manifestieren sich auch im elektrochemischen Verhalten: Wie das Cyclovoltammogramm der  $Cr_2Se$ -Verbindung **60** (Abb. 35) exemplarisch zeigt, können alle Komplexe reversibel (oder zu-

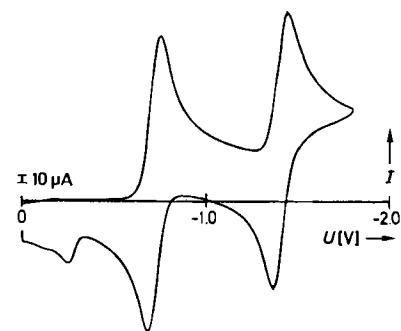


Abb. 35. Cyclovoltammogramm des  $Cr_2Se$ -Komplexes **60**. Die beiden Reduktionsstufen  $60 \rightarrow [60]^- \rightarrow [60]^{2-}$  sind reversibel ( $E_{1/2} = -0.72$  V,  $E_{2/2} = -1.40$  V). 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP)-Lösung in *N,N*-Dimethylformamid, vs. SCE,  $v = 100$  mV/s, 28°C.

mindest quasi-reversibel) in zwei Einelektronen-Schritten reduziert werden (Tabelle 2)<sup>[109]</sup>. Nach der elektrochemischen Spannungsreihe von Abbildung 36 sollten die dort aufgeführten Komplexe, geeignete Reduktionsmittel vorausgesetzt, präparativen Reduktionsreaktionen zugänglich sein. (Die im Bereich +0.46 bis +0.87 V zu beobachtenden Oxidationsschritte sind irreversibel.)

Als Beispiel sei wieder der Selenkomplex **60** herausgegriffen: Aufgrund der Potentialfolge  $-0.72$  V (Radikalanz-

Tabelle 2. Erste und zweite Reduktionsstufe ( $E_{1/2}$  bzw.  $E_{2/2}$ ) einiger  $\mu$ -S-,  $\mu$ -Se- und  $\mu$ -Te-Komplexe [a].

Komplex	$E_{1/2}$ [V]	$\Delta E$ [mV] [b]	$E_{1/2}$ [V]	$\Delta E$ [mV] [b]
$[(\mu\text{-S})((\eta^5-C_5H_5)_2Cr(CO)_2)_2]$ <b>57a</b>	-0.92 (qr)	70	-1.48 (qr)	90
$[(\mu\text{-S})((\eta^5-C_5Me_5)_2Cr(CO)_2)_2]$ <b>57b</b>	-1.15 (qr)	70	-1.80 (qr)	110
$[(\mu\text{-Se})((\eta^5-C_5H_5)_2Cr(CO)_2)_2]$ <b>60</b>	-0.72 (r)	65	-1.40 (qr)	70
$[(\mu\text{-Te})((\eta^5-C_5H_4CH_3)_2Mn(CO)_2)_2]$	-0.55 (r)	70	-1.18 (r)	70
$[(\mu\text{-Te})((\eta^5-C_5Me_5)_2Mn(CO)_2)_2]$ <b>64</b>	-0.82 (r)	60	-1.72 (qr)	80

[a] r = reversibel, qr = quasi-reversibel. [b]  $\Delta E$  gibt die Differenz zwischen den Halbstufenpotentialen der Hin- und Rückreaktion an.

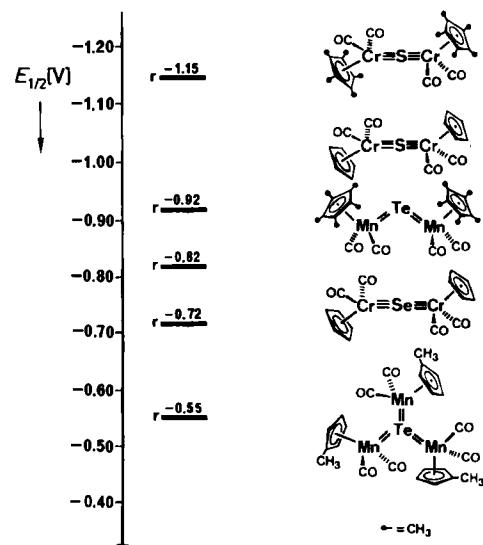


Abb. 36. Elektrochemische Spannungsreihe für ausgewählte Komplexe, die über Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallen und nackten Hauptgruppenelementen verfügen. Angegeben sind die ersten Reduktionshalbstufenpotentiale (gemessen in *N,N*-Dimethylformamid/0.1 M TBAP-Lösung). r = reversibel.

ion) / -1.40 V (Dianion) war mit Reduktionsmitteln, deren Halbstufenpotential im Zwischenbereich liegt, die Erzeugung des Radikalanions zu erwarten. Umsetzung mit Cobaltocen ( $E_{1/2}[\text{Cp}_2\text{Co}^+/\text{Cp}_2\text{Co}] = -0.77 \text{ V}$ ,  $N,N$ -Dimethylformamid<sup>[110]</sup>) in Tetrahydrofuran/Diethylether ergibt bei  $-30^\circ\text{C}$  in sehr langsamer Reaktion die schwarze, kristalline, ionische Komplexverbindung

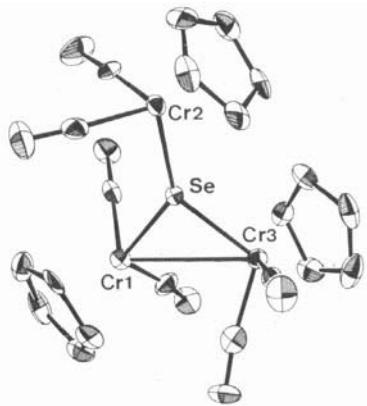
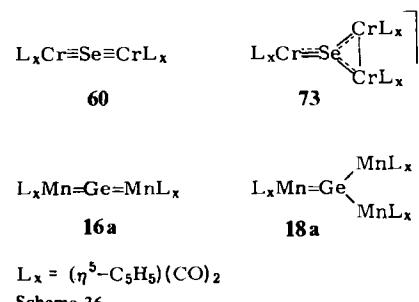


Abb. 37. Struktur des Komplexanions von 73 im Kristall ( $-60^\circ\text{C}$ ). Das planare (!)  $\text{Cr}_3\text{Se}$ -Gerüst repräsentiert eine neuartige Koordinationsart, die in Schema 4 noch nicht aufgeführt ist. Die salzartige Verbindung kristallisiert aus Tetrahydrofuran/Diethylether ( $-30^\circ\text{C}$ ) mit einem Äquivalent THF.

Das Komplexanion dieser Verbindung hat ein planares (!)  $\text{Cr}_3\text{Se}$ -Gerüst mit einem  $\text{Cr}_2\text{Se}$ -Dreiring (Abb. 37). Die exo- und endocyclischen  $\text{CrSe}$ -Bindungen (227.9(0) bzw. 233.2(0) pm) weisen unterschiedlich hohe Mehrfachbindungsanteile auf; der  $\text{CrCr}$ -Abstand entspricht mit 308.0 pm einer Einfachbindung. Während der lineare  $\text{Cr}_2\text{Se}$ -Komplex 60 isoelektronisch mit der  $\text{Mn}_2\text{Ge}$ -Verbindung 16a ist und für beide Systeme ganz ähnliche Bindungsverhältnisse diskutiert werden (vgl. Abschnitt 2.2.3), so ist das  $\text{Cr}_3\text{Se}$ -Komplexanion von 73 isoelektronisch mit der neutralen  $\text{Mn}_3\text{Ge}$ -Verbindung 18a (Schema 6). Das zentrale, nackte Selenatom trägt sämtliche Valenzelektronen zur Bindung an die drei  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})_2]$ -Fragmente bei, die mit  $\text{CH}^-$  und  $\text{CH}_2^-$ -Fragmenten isolobal sind. Für das einfach geladene Komplexanion von 73 ergibt sich damit wie für 18 wegen  $\text{Se} \longleftrightarrow \text{C}^2- \longleftrightarrow \text{CH}^-$  bzw.  $\text{Ge} \longleftrightarrow \text{C}$  eine Isolobal-Beziehung zu Methylencyclopropan<sup>[3,4]</sup>.



Schema 36.

Wie aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ) hervorgeht, hat 73 eine „fluktuierende“ Struktur: Bei  $-80^\circ\text{C}$  erscheinen drei gut aufgelöste  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signale, von denen zwei bei Temperaturerhöhung breiter werden und sich ab ca.  $-50^\circ\text{C}$  zu einem vereinigen. Dieser Befund kann mit einer *cis-trans*-Isomerisierung im Zweikernfragment  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})_2]$  erklärt werden. Das Auftreten eines schar-

fen Signals für die exocyclische  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})_2]$ -Einheit zwischen  $-80$  und  $25^\circ\text{C}$  weist auf eine freie Drehbarkeit dieses Strukturelements um die  $\text{CrSe}$ -Bindung hin.

73 ist extrem sauerstoffempfindlich und gibt an Luft schlagartig, aber nicht quantitativ den Ausgangskomplex 60 zurück. Der Komplex bleibt in Lösung nur bei tiefen Temperaturen unversehrt und zerfällt bei Raumtemperatur rasch zum selenfreien, Röntgen-strukturanalytisch charakterisierten Salz  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}]^+[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ <sup>[112]</sup> und einem carbonylfreien  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{CrSe}]_x$ -Cluster unbekannter Struktur. Aus der Zusammensetzung des diamagnetischen (!) Komplexanions von 73 folgt, daß die Ein-elektronen-Reduktion von 60 Sekundärreaktionen nach sich ziehen kann, was im vorliegenden Fall zu Clustermolekülen führt. Mit dem Reduktionsmittel  $\text{KO}_2$  reagiert der  $\text{Cr}_2\text{Se}$ -Komplex 60 in Gegenwart eines Kryptanden unter sofortiger Reduktion und Fragmentierung zum Röntgen-strukturanalytisch gesicherten Komplex  $[\text{K}(2.2.2\text{-Kryptand})][(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Se}_2]74$ <sup>[113]</sup>.

## 5. Perspektiven

Substituentenfreie Elemente der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffgruppen haben wir strukturprägend als Zentralatome in Mehrfachbindungssystemen wie auch eingekapselt in den Hohlräumen von Übergangsmetallclustern kennengelernt. Noch fehlt es der Substanzpalette an jener Reichhaltigkeit, die wir aus der nunmehr 20jährigen Geschichte der Komplexe mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen kennen<sup>[114]</sup>, doch lassen die bisher angewendeten Synthesemethoden auf Ausbaufähigkeit des neu erschlossenen Gebietes hoffen. Was die schweren, metallähnlichen Hauptgruppenelemente betrifft, so fällt hier die hohe Reaktivität der Elementmodifikationen sowie der binären Hydride bei Umsetzungen mit koordinativ ungesättigten Organometallkomplexen auf. Die Anbindung an die Chemie der Übergangsmetalle erscheint nahtlos, denn sowohl die Atomradien als auch die elektronische Situation sind hier cum grano salis ähnlich. Strukturchemische Verwandtschaftsbeziehungen zur klassischen anorganischen Festkörperchemie sind offensichtlich, und es steht zu erwarten, daß bald auch Iso- und Heteropolyionen wie  $\text{Se}_4^{2+}$ ,  $\text{Te}_4^{2+}$ ,  $\text{Te}_5^{2-}$ ,  $\text{Te}_6^{4+}$  oder  $[\text{Au}_2\text{Te}_4]^{2-}$  und  $[\text{As}_{10}\text{Te}_4]^{2-}$ <sup>[50, 64c, 115]</sup> ihren Weg in das präparative Arsenal des Metallorganikers finden werden. Über Mehrfachbindungen verknüpfte Elementensembles von Übergangsmetallen und substituentenfreien Hauptgruppenelementen versprechen eine reichhaltige Chemie, die jener der Metall-Metall-Mehrfachbindungssysteme nicht unähnlich sein sollte. Die Suche nach neuen Katalysatoren – schon immer eine Triebfeder der Organometallchemiker – dürfte auch auf dem hier geschilderten Gebiet schon bald Erfolge zeitigen.

Dieser Aufsatz entspringt einer Vorlesung, die ich vor Studenten an der Technischen Universität München gehalten habe und denen ich für die vielen aufmerksamen Anmerkungen und klugen Fragen danke, die mich zu tieferem Nachdenken gebracht haben. Ebenso bin ich meinen Mitarbeitern dankbar, die im Laboratorium Teilbereiche der hier vorgebrachten Thematik mit Geschick und Ideenreichum sowie Fleiß und Ausdauer bearbeitet haben. So danke ich Basile Koumbouris (Arsenchemie), Heinz-Josef Kneuper (Germanium-, Zinn- und Bleichemie), Jürgen Rohrmann (Schwefel-,

*Selen- und Tellurchemie), Christian Hecht (Tellurchemie), Erdmuthe Voss (Siliciumchemie), Rolf Hörllein und Dr. Josef Weichmann (Germaniumchemie). Dr. Eberhardt Herdtweck aus unserem Laboratorium sowie den Arbeitsgruppen meiner Kollegen Manfred L. Ziegler (Universität Heidelberg), Ivan Bernal (University of Houston) und Heinrich Nöth (Universität München) sei für ihre wertvollen Beiträge zur Strukturchemie ebenso herzlich gedankt wie Herrn Kollegen Hans Bock (Universität Frankfurt) für intellektuelle Anregungen und praktische Beiträge zur Elektrochemie. Wie aus meinen Ausführungen an vielen Stellen hervorgeht, verdankt das hier erstmals zusammenfassend dargestellte Forschungsbereich viel den Arbeitsgruppen der Kollegen Herberhold (Universität Bayreuth), Huttner (Universität Konstanz) und Weiss (Universität Hamburg), denen für offenherzige Diskussionen meine Verbundenheit gilt. Freya und den Kindern danke ich für ihre Geduld.*

Eingegangen am 14. Oktober 1985 [A 563]

- [1] G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1982. Das Monumentalwerk besteht aus neun Bänden und gilt heute als Standardwerk der elementorganischen Chemie; mit 8750 Seiten ist es die reichhaltigste Informationsquelle.
- [2] J. Buckingham (Hrsg.): *Dictionary of Organometallic Compounds*, Chapman and Hall, London 1984. Das dreibändige Werk referiert 14000 Organometallverbindungen.
- [3] Als leistungsfähigstes Konzept für die Syntheseplanung hat sich die Isobal-Analogie erwiesen: R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711 (Nobel-Vortrag).
- [4] Zusammenfassung über Anwendungen der Isobal-Analogie in der metallorganischen Chemie: F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* 96 (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 85.
- [5] Übersichtsartikel: G. Schmid, *Struct. Bonding (Berlin)* 62 (1985) 51.
- [6] Originalarbeiten: a) G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3634; b) L. R. Wallenberg, J.-O. Bovin, G. Schmid, *Surf. Sci.* 156 (1985) 256; c) vgl. auch den Rh<sub>55</sub>-Cluster [Rh<sub>55</sub>(PtBu<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Cl<sub>20</sub>]: G. Schmid, U. Giebel, W. Huster, *Inorg. Chim. Acta* 85 (1984) 97.
- [7] Gold-Modifikation (Au<sub>11</sub>)<sub>n</sub>: G. Schmid et al., unveröffentlicht. Den aktuellen Höhepunkt strategisch wertvoller Clustersynthesen markiert der Komplex [Ni<sub>3</sub>Se<sub>22</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>10</sub>]: D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenu, *Angew. Chem.* 97 (1985) 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 993.
- [8] M. N. Vargaftik, V. P. Zagorodnikov, P. Stolyarov, I. I. Moiseev, V. A. Likholobov, D. I. Kochubey, L. Chuvilin, I. Zaikovsky, K. I. Zamarayev, G. I. Timofeeva, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 937.
- [9] Übersichtsartikel (Cluster): a) P. Chini, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 37; b) E. L. Muettterties, *ibid.* 200 (1980) 177; c) W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 207; d) H. Vahrenkamp, *ibid.* 22 (1983) 169.
- [10] Übersichtsartikel (Carbidocluster): P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 285.
- [11] E. H. Braye, L. F. Dahl, W. Hübel, D. L. Wampler, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 4633.
- [12] J. S. Bradley, G. B. Ansell, M. E. Leonowicz, E. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4968.
- [13] a) J. S. Bradley, E. W. Hill, G. B. Ansell, M. A. Modrick, *Organometallics* 1 (1982) 1634; b) J. S. Bradley, G. B. Ansell, E. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7417; c) M. R. Churchill, J. Wormald, J. Knight, M. J. Mays, *ibid.* 93 (1971) 3073.
- [14] a) V. G. Albano, P. Chini, G. Ciani, M. Sansoni, D. Strumolo, B. T. Heaton, S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5027 ([Co<sub>8</sub>C(CO)<sub>18</sub>]<sup>2-</sup> und [Co<sub>8</sub>C(CO)<sub>14</sub>]<sup>-</sup>); b) G. Ciani, G. D'Alfonso, M. Freni, P. Remitti, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 339 ([Re<sub>2</sub>C(CO)<sub>21</sub>]<sup>2-</sup>); c) D. H. Farrar, P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. N. Nicholls, *ibid.* 1981, 415 ([Ru<sub>6</sub>C(CO)<sub>17</sub>]); d) D. F. Shriver, E. Holt, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; e) J. H. Davis, M. A. Beno, J. M. Williams, J. Zimmie, M. Tachikawa, E. L. Muettterties, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 78 (1981) 668.
- [15] Neuere Übersichtsartikel: a) M. Tachikawa, E. L. Muettterties, *Progr. Inorg. Chem.* 28 (1981) 203; b) J. S. Bradley, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 1.
- [16] Beispiele: a) D. K. Breitinger, K. Geibel, W. Kress, R. Sendelbeck, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 7; b) D. K. Breitinger, W. Kress, R. Sendelbeck, K. Ishiwada, *ibid.* 243 (1983) 245.
- [17] a) J. D. Cotton, J. Duckworth, S. A. R. Knox, P. F. Lindley, I. Paul, F. G. A. Stone, P. Woodward, *Chem. Commun.* 1966, 253; b) P. F. Lindley, P. Woodward, *J. Chem. Soc. A* 1967, 382; c) J. D. Cotton, S. A. R. Knox, I. Paul, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* 1967, 264.
- [18] a) G. Schmid, G. Etzrodt, *J. Organomet. Chem.* 137 (1977) 367; b) G. Schmid, V. Bätz, G. Etzrodt, *ibid.* 112 (1976) 345.
- [19] a) G. Etzrodt, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2574; b) W. Kruppa, D. Bläser, R. Boese, G. Schmid, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 209.
- [20] W. Malisch, H.-U. Wekel, I. Grob, F.-H. Köhler, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 601.
- [21] R. F. Gerlach, K. M. Mackay, B. K. Nicholson, W. T. Robinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 80.
- [22] S. P. Foster, K. M. Mackay, B. K. Nicholson, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 909.
- [23] Metallorganische Aspekte der Fischer-Tropsch-Synthese: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117, zit. Lit.
- [24] a) V. Ponec, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 18 (1978) 1517; b) P. Bileon, J. N. Helle, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 58 (1978) 95.
- [25] W. Gäde, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 451.
- [26] W. Gäde, E. Weiss, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2399; vgl. D. Melzer, E. Weiss, *ibid.* 117 (1984) 2464.
- [27] W. Gäde, E. Weiss, *Angew. Chem.* 93 (1981) 796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 803.
- [28] P. Rivière, M. Rivière-Baudet, J. Satgé in [1], Vol. 2, S. 399 ff.
- [29] W. A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthadt, A. Schäfer, R. Hörllein, C. Hecht, E. Voss, R. Serrano, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 979; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1543.
- [30] Übersichtsartikel: a) E. Colomer, R. J. P. Corriu, *Top. Curr. Chem.* 96 (1981) 79; b) B. J. Aylett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 25 (1982) 1.
- [31] W. A. Herrmann, E. Voss, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* 284 (1985) 47.
- [32] a) D. Melzer, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) 335; b) *ibid.* 263 (1984) 67.
- [33] J. D. Korp, I. Bernal, R. Hörllein, R. Serrano, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 340.
- [34] W. A. Herrmann, R. Serrano, J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* 246 (1983) C 57.
- [35] I. Bernal, J. D. Korp, W. A. Herrmann, R. Serrano, *Chem. Ber.* 117 (1984) 434.
- [36] D. W. H. Rankin, A. Robertson, *J. Organomet. Chem.* 85 (1975) 225.
- [37] Yu. T. Struchkov, K. N. Anisimov, O. P. Osipova, N. E. Kolobova, A. N. Nesmeyanov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 172 (1967) 15.
- [38] K. Triplett, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5747.
- [39] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.* 233 (1982) 337.
- [40] G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteiger, H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 282 (1985) 331, zit. Lit.
- [41] W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, unveröffentlicht.
- [42] Zusammenfassung: M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 60.
- [43] Neuere Arbeit: W. A. Herrmann, C. Weber, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.*, im Druck, zit. Lit.
- [44] W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, unveröffentlicht.
- [45] W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1062.
- [46] P. Jutzi, W. Steiner, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3473.
- [47] W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, unveröffentlichte Ergebnisse (Synthese und Röntgen-Strukturanalyse von [(μ-GeCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]: Mn-Ge 233.7(1), 236.7(1) pm; triklin).
- [48] Vgl. beispielsweise die Diskussion in [99] über Kovalenzradien von Metallatomen und Bindungsordnungen unter Berücksichtigung der einschlägigen Literatur: a) L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1976; b) A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1985; siehe auch W. A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 363, Fußnote 32.
- [49] a) Originalpublikation: E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* 85 (1973) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 564; b) Zusammenfassungen: E. O. Fischer, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 100 (1975) 59; E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 86 (1974) 651 (Nobel-Vortrag); *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 1.
- [50] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford 1984.
- [51] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982.
- [52] K. Dehncke, J. Strähle, *Angew. Chem.* 93 (1981) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 413.
- [53] D. Bright, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 709.
- [54] a) K. Dehncke, W. Kolitsch, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 1485; b) W. Kolitsch, K. Dehncke, *ibid.* B 25 (1970) 1080.

- [55] W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 693.
- [56] K.-P. Frank, J. Strähle, J. Weidlein, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 300.
- [57] M. Ciechanowicz, W. P. Griffith, D. Pawson, A. C. Skapski, *Chem. Commun.* 1971, 876.
- [58] S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, B. T. Heaton, J. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7095.
- [59] D. E. Fjare, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1572; vgl. M. A. Collins, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. M. Mace, J. Morris, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, J. Puga, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 689 ( $\text{Ru}_4\text{N}$ - und  $\text{Os}_4\text{N}$ -Cluster).
- [60] J. L. Vidal, W. E. Walker, R. L. Pruett, R. C. Schoening, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 129.
- [61] P. Chini, G. Ciani, S. Martinengo, A. Sironi, L. Longhetti, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 188.
- [62] J. Vidal, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 243.
- [63] J. Vidal, J. M. Troup, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 351.
- [64] a) W. Schmettow, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* 89 (1977) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 857; b) H. G. von Schnerring, D. Fenske, W. Höhne, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem.* 91 (1979) 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 679; c) eine lesenswerte Zusammenfassung über „Hormonucleare Bindungen bei Hauptgruppenelementen“ bietet: H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33.
- [65] Zusammenfassung: H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* 85 (1973) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 694 und die dort sowie die in [50] zitierte Literatur.
- [66] a) P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 903; b) J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3313; c) C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *ibid.* 99 (1977) 7163; d) S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 236; e) R. C. Burns, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2804; f) J. D. Corbett, D. G. Adolphson, D. J. Merriman, P. A. Edwards, F. J. Armatis, *ibid.* 97 (1975) 6267.
- [67] Übersichtsartikel: J. D. Corbett, *Progr. Inorg. Chem.* 21 (1976) 129.
- [68] R. W. Rudolph, W. L. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2480, zit. Lit.; F. Teixidor, M. L. Luetkens, R. W. Rudolph, *ibid.* 105 (1983) 149.
- [69] a) L. L. Lohr, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 4229; b) R. C. Burns, R. J. Gillespie, J. A. Barnes, M. J. McGlinchey, *ibid.* 21 (1982) 799 (MO-Rechnungen); c) R. J. Gillespie, J. Passmore, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 17 (1975) 49.
- [70] T. G. Spiro, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 856; vgl. auch die Struktur von  $[\text{Pb}_4\text{O}(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_6]$ ; C. Gaffney, P. G. Harrison, T. J. King, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1251.
- [71] Siehe [50], S. 136.
- [72] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 976; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1451.
- [73] Siehe [40]; vgl. auch [72].
- [74] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 976; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1463; vgl. auch: A. Vizi-Orosz, G. Palyi, L. Marko, R. Boese, G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* 288 (1985) 179; C. F. Campana, A. Vizi-Orosz, G. Palyi, L. Marko, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3054.
- [75] a) K. H. Whitmire, C. B. Lagrone, M. R. Churchill, J. C. Fettinger, L. V. Biondi, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4227; b) M. R. Churchill, J. C. Fettinger, K. H. Whitmire, *J. Organomet. Chem.* 284 (1985) 13.
- [76] W. A. Herrmann, B. Koumbouris, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 812.
- [77] W. A. Herrmann, B. Koumbouris, A. Schäfer, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2472.
- [78] Originalarbeiten zu dieser Thematik: a) G. Huttner, J. Born, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) C33, zit. Lit.; b) G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* 87 (1975) 714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 705; c) B. Sigwarth, L. Zsolnai, O. Scheidsteiger, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) 43, zit. Lit.
- [79] a) B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 226 (1982) C5; b) G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteiger, *Angew. Chem.* 94 (1982) 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 411; c) G. Huttner, U. Weber, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 707.
- [80] G. Huttner, B. Sigwarth, O. Scheidsteiger, L. Zsolnai, O. Obama, *Organometallics* 4 (1985) 326; vgl. P. J. Sullivan, A. L. Rheingold, *ibid.* 1 (1982) 1547.
- [81] a) A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4727; b) O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [82] C. F. Campana, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* 127 (1977) 209.
- [83] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1975, S. 416f. und S. 664.
- [84] G. Ciani, L. Garlaschelli, A. Sironi, S. Martinengo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 563.
- [85] T. J. Greenhough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, J. Trotter, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3543.
- [86] L. Y. Goh, T. W. Hambley, G. B. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1458.
- [87] M. Herberhold, D. Reiner, B. Zimmer-Gasser, U. Schubert, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 1281.
- [88] W. Hieber, J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 296 (1958) 91.
- [89] M. Höfler, A. Baitz, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3147.
- [90] C. Mealli, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 632.
- [91] D. L. Lichtenberger, J. L. Hubbard, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2718.
- [92] C. Potvin, J.-M. Manoli, J. M. Brégeault, *Inorg. Chim. Acta* 72 (1983) 103.
- [93] S. Lincoln, S.-L. Soong, S. A. Koch, M. Sato, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1355.
- [94] J. Schiemann, P. Hübener, E. Weiss, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 980.
- [95] N. Albrecht, P. Hübener, U. Behrens, E. Weiss, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4059.
- [96] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.* 265 (1984) C1.
- [97] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, H. Nöth, C. K. Narula, I. Bernal, M. Draux, *J. Organomet. Chem.* 284 (1985) 189; *ibid.* 289 (1985) C26.
- [98] L. Y. Goh, Ch. Wei, E. Sinn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 462.
- [99] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, M. L. Ziegler, T. Zahn, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) 221.
- [100] W. A. Herrmann, C. Hecht, M. L. Ziegler, B. Balbach, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 686.
- [101] M. Herberhold, D. Reiner, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 59; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 20.
- [102] W. A. Herrmann, C. Bauer, J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) C21.
- [103] Zusammenfassungen: a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 800; b) *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 319; c) *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 159; d) *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 65; e) W. A. Herrmann in B. L. Shapiro (Hrsg.): *Organometallic Compounds – Synthesis, Structure, and Theory*, Texas A & M University Press, College Station, TX, USA 1983, S. 383ff.; f) J. E. Hahn, *Progr. Inorg. Chem.* 31 (1984) 205.
- [104] W. A. Herrmann, C. Hecht, M. L. Ziegler, T. Zahn, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) 323.
- [105] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, unveröffentlicht.
- [106] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, C. Hecht, *J. Organomet. Chem.* 290 (1985) 53.
- [107] W. A. Herrmann, C. Hecht, E. Herdtweck, unveröffentlicht.
- [108] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, M. L. Ziegler, T. Zahn, *J. Organomet. Chem.* 295 (1985) 175.
- [109] H. Bock, A. Veltmann, unveröffentlicht; A. Veltmann, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt 1984.
- [110] N. E. Murr, E. Laviron, *Tetrahedron Lett.* 1975, 875.
- [111] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, unveröffentlicht. – Das Radikal anion von 60 wurde ESR-spektroskopisch charakterisiert (H. Bock et al., unveröffentlicht).
- [112] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, M. L. Ziegler, G. Sergeson, unveröffentlicht.
- [113] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, unveröffentlicht.
- [114] Monographie: F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982; siehe auch den Aufsatz von M. H. Chisholm in diesem Heft: M. H. Chisholm, *Angew. Chem.* 98 (1986) 21; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 1.
- [115] a) R. C. Haushalter, C. M. O'Connor, J. P. Haushalter, A. M. Umarji, G. K. Shenoy, *Angew. Chem.* 96 (1984) 147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 169; R. C. Haushalter, *ibid.* 97 (1985) 414 bzw. 24 (1985) 433; b) B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer, *ibid.* 93 (1981) 211 bzw. 20 (1981) 197.