

ANGEWANDTE CHEMIE

102. Jahrgang 1990

Heft 10

Seite 1109–1212

Komplexe von CO und seinen Verwandten: Eine Klasse metallorganischer Verbindungen feiert Geburtstag **

Von Helmut Werner *

Professor Max Schmidt zum 65. Geburtstag gewidmet

Vor 100 Jahren wurde Tetracarbonylnickel entdeckt. Dieser Geburtstag ist nicht nur für die Carbonylmetallchemiker ein Grund zum Feiern. Die Pionierat von *Mond*, *Langer* und *Quincke* hat vor allem in den letzten drei Jahrzehnten eine Entwicklung ausgelöst, die weit über den Bereich der Carbonylmetallchemie hinausgeht. Dem CO als Stammligand der Familie hat sich eine Reihe von „Verwandten“ zugesellt, die mit CO isovalenzelektronisch sind und dieses in seinen π -Acceptoreigenschaften teilweise sogar übertreffen. Dabei handelt es sich vorwiegend um außerordentlich reaktive Verbindungen wie CS, CNH und $C=CH_2$, die in freier Form extrem kurzlebig sind, mit Übergangsmetallen jedoch sehr stabile Komplexe bilden. In diesem Übersichtsartikel sollen vorrangig anhand von Struktur- und Reaktivitätsvergleichen die Verwandtschaftsbeziehungen zwischen den Liganden dokumentiert werden; darüber hinaus ist das Ziel, auf das noch weitgehend unausgeschöpfte Synthesepotential der Carbonylmetallanaloga aufmerksam zu machen. Zum Abschluß wird ein Blick auf die nächsten 100 Jahre gewagt, die ähnlich spannend wie das vergangene Jahrhundert werden könnten.

1. Einleitung

In diesem Jahr feiert eine Familie metallorganischer Verbindungen offiziell ihren 100. Geburtstag. Im *Journal of the Chemical Society* erschien im August 1890 eine Arbeit von *Ludwig Mond*, *Carl Langer* und *Friedrich Quincke* mit dem Titel „Action of Carbon Monoxide on Nickel“, in der die Autoren über die Synthese von $[Ni(CO)_4]$ berichteten^[1]. Obwohl die farblose, wasserklare und außerordentlich toxische Flüssigkeit nicht die erste carbonylhaltige Metallverbindung war – bereits 1868 hatte *Schützenberger* Dicarbonyldichloroplatin $[Pt(CO)_2Cl_2]$ synthetisiert^[2] –, fand sie wegen ihrer bemerkenswerten Eigenschaften und der bereits von *Mond* erkannten industriellen Anwendbarkeit zur Herstellung von Reinstnickel sofort Beachtung. Die Zufallsentdeckung^[3]

setzte eine Entwicklung in Gang, die durch *Walter Hieber* entscheidend geprägt wurde^[4] und die in den letzten 40 Jahren wesentlich zur oft zitierten „Renaissance der Anorganischen Chemie“ beitrug.

Hier soll jedoch nicht die Chemie der Metallcarbonyle im Mittelpunkt stehen. Sie ist – um daran keinen Zweifel aufkommen zu lassen – auch heute noch so faszinierend wie aktuell (Abb. 1). Dem $[Ni(CO)_4]$ und anderen (zum Teil schon von *Mond* beschriebenen^[3]) stabilen binären Metallcarbonylen sind in jüngerer Zeit auch sehr labile Vertreter, z. B. $[Cu_2(CO)_6]$, $[Ag_2(CO)_6]$, $[Pt(CO)_4]$ und $[Ti(CO)_6]$, an die Seite gestellt worden^[5]. Ferner haben Carbonylmetallluster – vor allem durch die bahnbrechenden Arbeiten von *Chini*, *Longoni*, *Dahl* et al.^[6] und *Lewis* et al.^[7] – eine vor zwei Jahrzehnten noch gar nicht vorstellbare Bedeutung gewonnen, nicht zuletzt als Käfiggerüste für kleinere und größere, einschließbare Metall- und Nichtmetallatome^[8], und auch Carbonylmetallat-Ionen sind – nicht nur wegen der Bedeutung von *Collmans* Reagens, $Na_2[Fe(CO)_4]$ ^[9] – zu einem festen Bestandteil der Synthesechemie geworden. Daß

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

** Erweiterte Fassung eines Plenarvortrags auf dem IV. European Symposium on Inorganic Chemistry, 12. – 15. September 1988, Freiburg.

dabei immer noch weiße Flecke auf der Landkarte der Metallcarbonyle zu füllen sind, zeigt z. B. die erst 1988 – d. h. fast 100 Jahre nach der Entdeckung von $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – von *Ellis et al.* beschriebene Synthese von Salzen des Hexacarbonyltitanats(2–), $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$, der ersten stabilen binären Carbonylverbindung des Titans^[10].

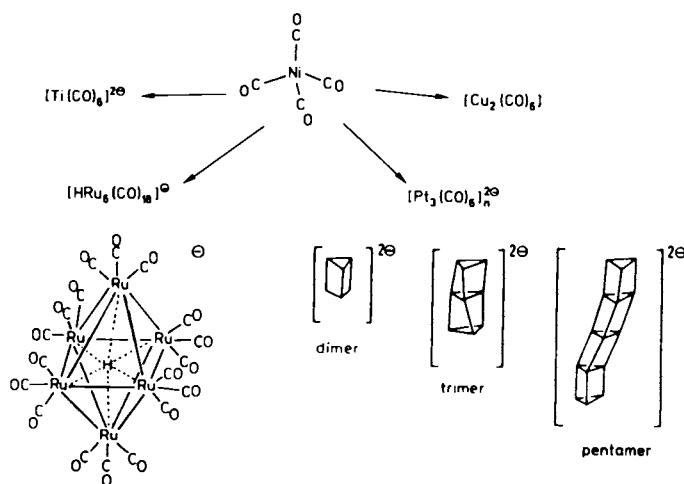


Abb. 1. $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und andere, viel später synthetisierte Metallcarbonyle.

Die Metallcarbonyle haben jedoch auch „Verwandte“, und ihnen ist dieser Übersichtsartikel gewidmet. Bemerkenswerterweise reicht ihre Geschichte ebenfalls rund 100 Jahre zurück. So versuchte schon bald nach dem Bekanntwerden von *Monds* Ergebnissen^[11] *Sabatier* in Toulouse, dem CO vergleichbare ungesättigte Moleküle wie NO, NO_2 , C_2H_4 und C_2H_2 an Nickel und ähnliche Metalle zu binden, was zwar erfolglos blieb, letztendlich jedoch zur Entdeckung des Nickels als Hydrierkatalysator führte^[11]. Es dauerte nach diesen Arbeiten noch einmal fast 75 Jahre, bis es *Wilke et al.* gelang, das $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ähnelnde $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ herzustellen^[12] und für die Synthese weiterer, z. T. katalytisch hochwirksamer Nickel(0)-Komplexe zu nutzen^[13].

Ethylen soll hier jedoch nicht als „Verwandter“ des Kohlenmonoxids betrachtet werden. Obwohl es zweifellos enge Beziehungen zwischen Metallcarbonylen wie $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und Verbindungen wie $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ ^[12], $[\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4]$ ^[14], $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ ^[15] und $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CH})_4]$ ^[16] gibt, wird in den folgenden Ausführungen der Verwandtschaftsgrad auf die dem CO isovalenzelektronischen Spezies beschränkt. Sie

sind es in der Tat, die nicht nur formal, sondern gerade in ihren komplexchemischen Eigenschaften dem Kohlenmonoxid ähneln und damit mit diesem eine Familie bilden. Zur Verdeutlichung der Beziehungen zwischen CO und seinen „Verwandten“ sei darauf hingewiesen, daß die Stammverbindung an ein oder mehrere Metallatome endständig, μ_2 - oder μ_3 -verbrückend gebunden sein kann (Abb. 2). Wir werden zeigen, daß dies auch für die „Verwandten“ gilt.

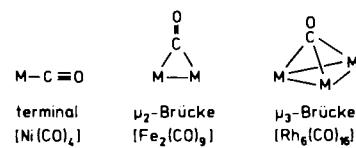
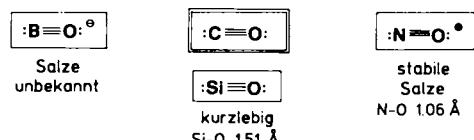


Abb. 2. Koordinationsmöglichkeiten von CO.

Die Familie hat zwei Zweige: Der erste umfaßt die Spezies, die aus CO durch Substitution des Kohlenstoffatoms durch ein homologes Element der 4. Hauptgruppe oder durch ein isoelektronisches Ion (B^\ominus , N^\oplus) entstehen. Zum zweiten Zweig gehören die Moleküle, die aus CO durch Ersatz des Sauerstoffatoms gegen S, Se, Te oder gegen ein isoelektronisches Fragment wie NH oder CH_2 hervorgehen. Die entsprechenden Verbindungsklassen können hier natürlich nicht umfassend behandelt werden; Ziel ist vielmehr, einerseits die Verwandtschaftsbeziehungen deutlich zu machen und andererseits die Besonderheiten der einzelnen Familienmitglieder hervorzuheben.

2. Die Verwandten des Typs $[\text{X}\equiv\text{O}]$: unbekannte und bekannte Vertreter

Die direkteste Beziehung zu CO hat – zumindest aus dem Blickwinkel des Molekülchemikers – zweifellos SiO (Schema 1). Dieses entsteht beim Erhitzen von SiO_2 mit Si im Vakuum auf 1250 °C und kann sowohl in der Gasphase als auch bei tiefen Temperaturen in der Matrix nachgewiesen werden.



Schema 1.



Helmut Werner, 1934 in Mühlhausen (Thüringen) geboren, studierte in Jena Chemie (Diplomarbeit bei Franz Hein) und promovierte 1961 bei E. O. Fischer an der Technischen Hochschule in München. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei J. H. Richards am California Institute of Technology in Pasadena (1962–1963) habilitierte er sich Ende 1966 in München mit einer Arbeit über kinetische Untersuchungen der Substitutionsreaktionen von Organometallkomplexen. 1968 folgte er einem Ruf an die Universität Zürich, wo er 1970 ordentlicher Professor für Anorganische Chemie wurde. Ende 1975 wechselte er an die Universität Würzburg. Helmut Werner erhielt eine Reihe von Preisen und Auszeichnungen, darunter 1988 den Alfred-Stock-Gedächtnispreis der GDCh; seit 1988 ist er ordentliches Mitglied der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina.

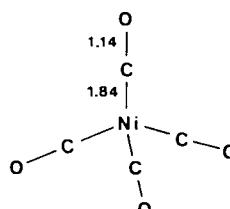
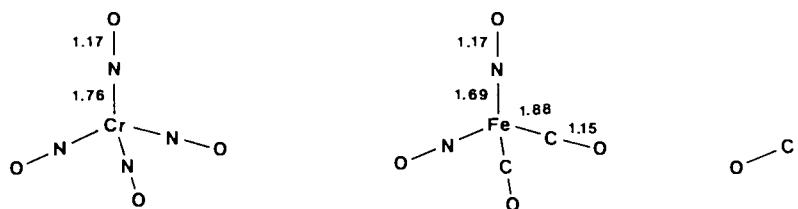


Abb. 3. Die $[\text{M}(\text{CO})_n(\text{NO})_{4-n}]$ -Familie ($n = 0-4$).

Der gefundene Abstand (1.51 Å) stimmt sehr gut mit dem berechneten Wert (1.50 Å) überein und zeigt, daß SiO isoster zu CO ist^[17].

Metallkomplexe mit SiO als Liganden sind bis heute unbekannt. Obwohl es in den vergangenen drei Jahrzehnten, beginnend mit der Synthese der ersten Cyclobutadienmetallverbindungen durch *Criegee* et al.^[18] und *Hübel* et al.^[19], gelungen ist, zahlreiche in freier Form extrem kurzlebige („nichtexistente“) Moleküle in der Koordinationssphäre eines Metalls zu fixieren und sie damit einer Untersuchung zugänglich zu machen, blieben entsprechende Versuche zur Isolierung (oder zum Nachweis) eines Komplexes der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{SiO})\text{L}_n]$ bisher erfolglos. Selbst Matrixstudien erbrachten keine Hinweise in dieser Richtung^[20].

Ähnlich ist die Situation beim Anion BO^\ominus . Das protonierte Teilchen HBO wurde zwar experimentell nachgewiesen^[21], doch existieren entsprechende Salze wie MBO (M = Na, K etc.) bis heute nicht. *Rosmus* hat kürzlich anhand von SCF-Rechnungen gezeigt, daß die Funktion der potentiellen Energie für KBO stark der KCN-Funktion ähnelt und daß das Molekül wahrscheinlich quasilinear ist^[22]. Letzteres gilt auch für das formal durch Methylierung von BO^\ominus entstehende Methylboroxid, das von *Paetzold* et al. erstmals als Intermediat erzeugt^[23] und in allerjüngster Zeit auch PE-spektroskopisch charakterisiert worden ist^[24]. Angesichts der vielfältigen Chemie der Carbenmetallkomplexe $[\text{M}(\text{=CXY})\text{L}_n]$ erscheint es durchaus bemerkenswert, daß man über die vergleichbaren (isoelektronischen oder isosteren) Verbindungen $[\text{M}'(\text{=BXY})\text{L}_n]$ nur sehr wenig weiß^[25].

Ein völlig anderes Bild bietet sich, wenn wir von CO zu NO^\oplus übergehen (vgl. Schema 1). Man kennt nicht nur zahlreiche Salze dieses Kations, dessen N-O-Abstand mit 1.06 Å exakt demjenigen einer Dreifachbindung – wie in CO – entspricht, sondern man weiß auch über seine komplexchemischen Eigenschaften sehr gut Bescheid^[26]. Immerhin wurde der erste Nitrosylkomplex, das Dikation $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2\oplus}$, bereits 1790 von *Priestley* entdeckt! Obwohl Carbonyl- und Nitrosylmetallverbindungen manche Ähnlichkeit aufweisen, ist über die (geladenen oder ungeladenen) Verbindungen $[\text{M}(\text{NO})_n]$ sehr wenig bekannt. Nur $[\text{Cr}(\text{NO})_4]$ wurde beschrieben: *Herberhold* und *Razavi* erhielten diesen Komplex durch Photolyse einer Pentanlösung von $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ unter NO in Form eines braunen, niedrig schmelzenden Feststoffs^[27]. Über $[\text{Co}(\text{NO})_3]$ wurde zwar ebenfalls berichtet^[28], doch steht eine eindeutige Bestätigung für die Existenz dieser Verbindung noch aus. Eine unbekannte Substanzklasse sind nach wie vor binäre Nitrosylmetallcluster, die im Zusammenhang mit der Bindung von NO an Metallocerflächen interessieren.

Gemischte CO-NO-Metallkomplexe findet man häufiger: Bereits 1922 haben *Robert L. Mond* (der Sohn von *Ludwig*

Mond) et al. die Verbindung $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ beschrieben^[29], und *Hieber* et al. sowie später *Lewis* et al. synthetisierten die isoelektronischen Verbindungen $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$ ^[30] und $[\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3]$ ^[31]. Die formale Analogie, die später strukturchemisch bestätigt wurde (Abb. 3), veranlaßte *Seel* schon 1942, den „Nitrosyl-Verschiebungssatz“ aufzustellen^[32], der als heuristisches Prinzip auch heute noch Bedeutung hat. Danach kann man Ni in $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ durch Co ersetzen, wenn gleichzeitig ein CO-Ligand (Zweielektronendonator) durch NO (Dreielektronendonator) substituiert wird. Die Zentralatome in der ML_4 -Reihe (Abb. 3) können somit ausnahmslos als „Pseudonickelatome“ angesehen werden. Von den Analoga des Pentacarbonyleisens ist bisher nur der Mangan-Komplex $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NO})]$ bekannt^[33]; die weiteren Glieder der ML_5 -Reihe, $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NO})_2]$, $[\text{V}(\text{CO})_2(\text{NO})_3]$ und $[\text{Ti}(\text{CO})(\text{NO})_4]$, harren noch ihrer Synthese.

NO^\oplus ist ein stärkerer π -Acceptor als CO, was sowohl aus den Frequenzen der Valenzschwingungen in den IR-Spektren als auch aus den von *Hedberg* et al. bestimmten Abstandswerten (Abb. 3) hervorgeht^[34]. Vor allem die Unterschiede in den Fe-C- und Fe-N-Bindungslängen von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$ bestätigen, daß die Nitrosylliganden fester gebunden sind, was sich auch in dem leichteren Austausch von CO (z. B. gegen PR_3) bei Substitutionsreaktionen von CO-NO-Metallkomplexen dokumentiert.

Obwohl – wie schon erwähnt – binäre Nitrosylmetallcluster noch nicht bekannt sind, gibt es zwei- und mehrkernige Verbindungen mit NO als Liganden^[26]; sie zeigen die gleichen Koordinationsmöglichkeiten für NO (genauer: NO^\oplus) wie für CO in entsprechenden Carbonylmetallkomplexen (Abb. 4). Mit Cyclopentadienyl Cp als Coligand

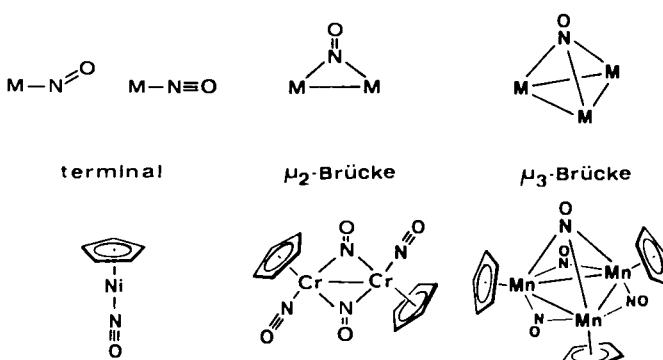


Abb. 4. Koordinationsmöglichkeiten von NO.

findet man eine endständige (lineare) M-N-O-Bindung in $[\text{CpNi}(\text{NO})]$ ^[35], während μ_2 - und μ_3 -NO-Brücken in $[\text{Cp}_2(\text{NO})_2\text{Cr}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^[36] und $[\text{Cp}_2\text{Mn}_3(\mu_2\text{-NO})_3(\mu_3\text{-NO})]$ ^[37] vorkommen.

$\text{NO})^{[37]}$ vorliegen. Die strukturreiche Verwandtschaft zu CO ist hier augenfällig.

Über Analogien im Reaktionsverhalten von CO und NO in der Koordinationssphäre eines Metalls wußte man bis vor wenigen Jahren so gut wie nichts. Es war vor allem nicht klar, ob eine typische Reaktion von koordiniertem CO mit NO nachvollzogen werden kann, nämlich die Einschiebung in die M-C- σ -Bindung in Gegenwart eines Alkyl- oder Arylliganden, die auch der Schlüsselschritt wichtiger katalytischer Prozesse wie der Oxosynthese oder der Monsanto-Essigsäureherstellung ist^[38]. Bergman et al.^[39] gelang erstmals der Nachweis, daß ein Alkyl(nitrosyl)metallkomplex, der wie eine Alkyl(carbonyl)verbindung durch Alkylierung des entsprechenden Anions entsteht, mit PPh_3 unter Knüpfung einer N-C-Bindung zu einem Nitrosoalkanderivat reagiert (Abb. 5). Die Koordinationszahl des Metalls ändert sich da-

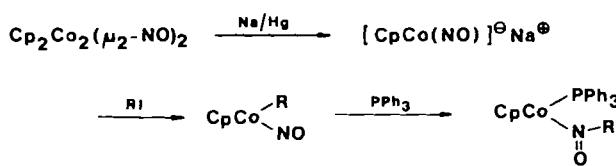
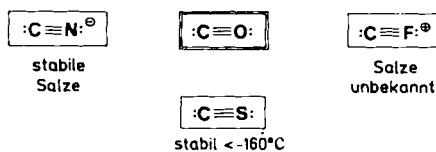


Abb. 5. NO-Insertion; R = Alkyl.

bei nicht. Auf sehr ähnliche Weise ist ausgehend von $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{NO})(\text{Et})\text{Ph}]$ und PMe_2Ph in jüngster Zeit im gleichen Arbeitskreis der Komplex $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}\{\text{N}(\text{O})\text{Et}\}(\text{Ph})\text{PMe}_2\text{Ph}]$ synthetisiert und strukturreichlich charakterisiert worden^[40]. Mechanistische Untersuchungen^[39b] lassen keinen Zweifel, daß die „NO-Insertion“ korrekter als Alkylwanderung an den Nitrosylliganden zu verstehen ist, wie es in gleicher Weise für die „CO-Insertion“ zutrifft^[41]. Daß sich N-C-Bindungen nicht nur mit neutralen Donoren wie tertiären Phosphanen, sondern auch mit NO^\oplus bilden, haben Legzdins et al.^[42] und Vollhardt et al.^[43] bewiesen.

3. Die CO-Homologen CS, CSe und CTe: instabile Moleküle mit einer reichhaltigen Koordinationschemie

Während CO und CO_2 beide thermodynamisch stabil sind, trifft dies bei den homologen Schwefelverbindungen nur für CS_2 zu. CS, das durch Photolyse, Thermolyse oder durch stille elektrische Entladung aus CS_2 entsteht, ist nur unterhalb -160°C haltbar (Schema 2) und polymerisiert bei



Schema 2.

höheren Temperaturen sehr rasch, teilweise explosionsartig^[44]. Trotz dieser extremen Reaktionsbereitschaft sind die spektroskopischen Daten von CS sehr genau bekannt, und auch über den Bildungsmechanismus aus CS_2 liegen konkre-

te Angaben vor^[44c]. Sehr viel weniger weiß man über CSe^[45] und praktisch nichts über CTe; letzteres hat sich bisher allen Nachweisversuchen entzogen und zählt nach wie vor zu den „nichtexistenten“ zweiatomigen Molekülen.

Die hohe Polymerisationsneigung von CS macht es verständlich, daß bis heute nahezu alle Bemühungen zur Synthese von Thiocarbonylmetallkomplexen aus freiem CS und einem Metall oder einer Metallverbindung erfolglos geblieben sind. Lediglich bei der Cokondensation von CS mit Nickelatomen in einer Argonmatrix bei 10 K entsteht ein Produkt, dessen IR-Spektrum auf die Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{CS})_4]$ hindeutet^[46]. Es ist im Gegensatz zu $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ bei Raumtemperatur nicht haltbar und ergibt einen schwarzen, schwer zu charakterisierenden Feststoff.

Von Eisen und Chrom, deren Carbonylkomplexe $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ wesentlich stabiler als $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ sind, gibt es bis heute keine binären Thiocarbonylmetallkomplexe $[\text{M}(\text{CS})_n]$. Gemischte CO-CS-Komplexe sind jedoch bekannt (Abb. 6). Angelici et al. und Butler et al. haben in den siebziger

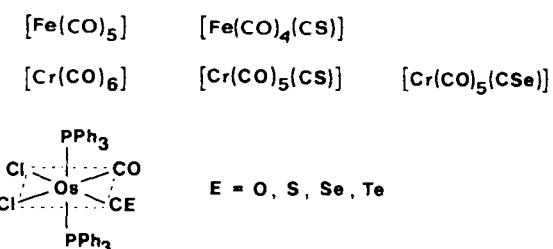


Abb. 6. Carbonylmetallkomplexe und gemischte CO-CE-Metallkomplexe.

ger Jahren die mit $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ vergleichbaren Verbindungen $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CS})]$ bzw. $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CSe})]$ synthetisiert^[47]; etwas später wurde von Petz auch der zu $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ analoge Komplex $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CS})]$ beschrieben^[48]. Diese Komplexe sind ausnahmslos bei Normalbedingungen stabil, leicht flüchtig und selbst an Luft handhabbar; sie unterscheiden sich auch in anderen Eigenschaften nur wenig von den Stammverbindungen $[\text{M}(\text{CO})_n]$.

Die lückenlose Charakterisierung einer Verbindungsreihe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{M}(\text{CE})\text{L}_n]$ mit E = O, S, Se und Te gelang erstmals Roper et al., die durch Umsetzung von $[\text{OsCl}_2(\text{CCl}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ mit EH^\ominus die Komplexe $[\text{OsCl}_2(\text{CE})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ erhielten^[49]. Von allen Verbindungen liegen genaue Strukturdaten vor, wobei festzuhalten bleibt, daß $[\text{OsCl}_2(\text{CTe})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ die erste Tellurocarbonylmetallverbindung überhaupt ist.

In Anbetracht der Nichtverfügbarkeit von freiem CS, CSe und CTe als Ausgangsmaterialien mußten geeignete Vorstufen für die Synthese von Komplexen mit Kohlenstoffmonochalcogeniden als Liganden gefunden werden. Wie in den Abbildungen 7–9 exemplarisch für CS gezeigt, haben sich bis jetzt vor allem drei Wege zur Herstellung von Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{CS})\text{L}_n]$ bewährt^[50]. In jedem Fall wird der Thiocarbonylligand am Metall erzeugt und bleibt ausnahmslos sehr fest daran gebunden.

Die älteste und im Rückblick wohl naheliegendste Synthesemethode geht von CS_2 aus; ihre Entdeckung ist quasi als „Nebenprodukt“ der bahnbrechenden Arbeiten der Wilkins-Schule über die katalytischen Fähigkeiten von

[RhCl(PPh₃)₃] anzusehen. Bei Studien über das Verhalten dieser Verbindung gegenüber mehreren Lösungsmitteln beobachteten *Baird* und *Wilkinson*, daß sie mit CS₂ über eine instabile Zwischenstufe mit einem vermutlich π - und einem σ -gebundenen CS₂-Liganden zu dem quadratisch-planaren Komplex *trans*-[RhCl(CS)(PPh₃)₂] reagiert^[51]. Ähnlich (Abb. 7) konnten *Butler* et al. einige Jahre später die zu [CpMn(CO)₃] homologe Thiocarbonylmanganverbindung [CpMn(CO)₂(CS)] herstellen und dabei auch das Intermediat [CpMn(CO)₂(η^2 -CS₂)] isolieren^[52]. Es reagiert mit

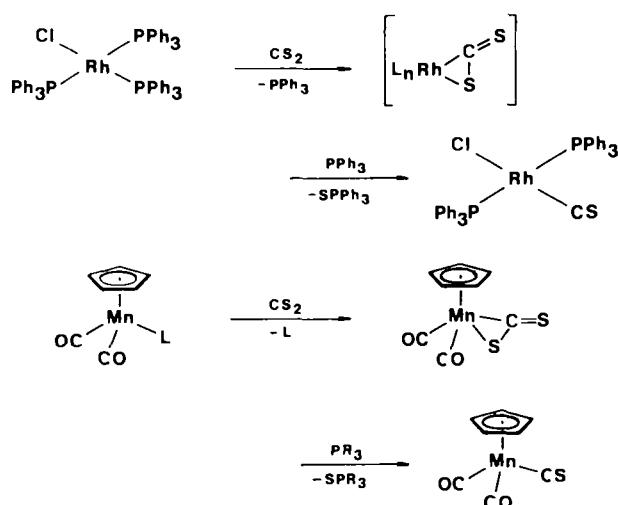


Abb. 7. Synthese von Thiocarbonylmetallkomplexen aus CS₂.

PPh₃ zu SPPh₃ und [CpMn(CO)₂(CS)], wobei anzunehmen ist, daß PPh₃ das metallgebundene und nicht das exocyclische Schwefelatom angreift. Im Gefolge dieser Arbeiten sind nach dem gleichen Prinzip noch weitere Thiocarbonyl- und auch Selenocarbonylkomplexe (letztere aus CS₂) hergestellt worden^[50], wobei die Isolierung von [CpMn(CO)(CS)₂] als der ersten Verbindung mit zwei CS-Liganden besonders hervorzuheben ist^[52].

Als zweite Quelle für Thiocarbonylliganden bietet sich Thiophosgen an. Wie in Abbildung 8 gezeigt, entstehen bei

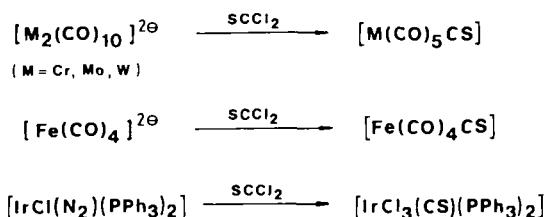


Abb. 8. Synthese von Thiocarbonylmetallkomplexen aus SCCL₂.

den Reaktionen mit [Fe(CO)₄]²⁻ und [M₂(CO)₁₀]²⁻ (M = Cr, Mo, W) die Komplexe [Fe(CO)₄(CS)] und [M(CO)₅(CS)]^[47a, 48]. Da die Ausbeuten jedoch mäßig sind, empfiehlt es sich, für die Synthese von [Cr(CO)₅(CS)] von den Arenmetallverbindungen [(C₆H₅R)Cr(CO)₂(CS)] (R = H, CO₂Me) auszugehen, die aus [(C₆H₅R)Cr(CO)₂(thf)] und CS₂ erhältlich sind, und den Ringliganden durch CO zu verdrängen^[47b].

Mit quadratisch-planaren Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexen wie [RhCl(PPh₃)₃] und [IrCl(N₂)(PPh₃)₂] reagiert SCCL₂ unter oxidativer Addition und Bildung entsprechender Thiocarbonylrhodium(III)- und -iridium(III)-Verbindungen^[53]. Vermutlich entsteht dabei eine Zwischenstufe mit der Baueinheit M[C(=S)Cl](Cl), die durch 1,2-Verschiebung des Chlors vom Kohlenstoff- zum Metallatom das stabile Endprodukt ergibt. Bei der Einwirkung von Thiophosgen auf [Ru₃(CO)₁₂] findet nach Fragmentierung des Clusters eine ähnliche Reaktion statt, die zu [RuCl₂(CS)(CO)₃] führt^[54].

Eine dritte Methode zur Synthese von CS-Komplexen geht von Heteroallenen wie CSSe aus (Abb. 9). Wir hatten in

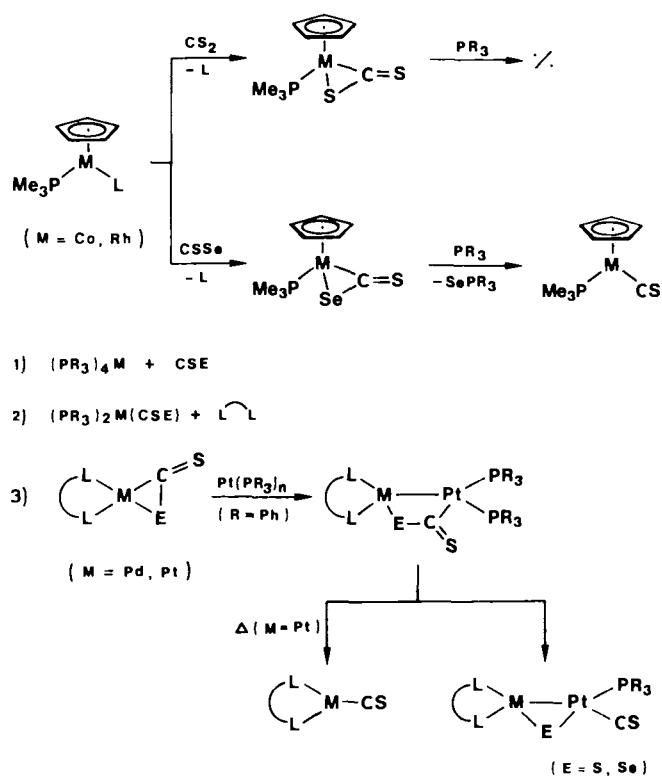


Abb. 9. Synthese von Thiocarbonylmetallkomplexen aus Heteroallen.

unseren ersten Arbeiten zur Koordinationschemie von CS₂ gefunden, daß aus [CpCo(PMe₃)₂] und [CpRh(PMe₃)-(C₂H₄)] die Verbindungen [CpM(PMe₃)(η^2 -CS₂)] (M = Co, Rh) zwar leicht und in guten Ausbeuten erhältlich sind, diese jedoch nicht mit PR₃ unter Schwefelabstraktion reagieren^[55]. Aus der Beobachtung, daß bei Einwirkung von COS auf [CpCo(PMe₃)₂] der Carbonylkomplex [CpCo(PMe₃)(CO)] entsteht, schlossen wir, daß sich bei Verwendung von CSSe die Thiocarbonylverbindung [CpCo(PMe₃)(CS)] bilden müßte. Dies trifft zu, wobei in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zusätzlich auch der entsprechende Thiocarbonylseleinidkomplex [CpCo(PMe₃)(η^2 -CSSe)] isoliert werden kann^[56]. Er reagiert mit PPh₃ quantitativ zu [CpCo(PMe₃)(CS)]. Im Fall des Rhodiums läßt sich die Umwandlung von [Rh](C₂H₄) in [Rh](η^2 -CSSe) und [Rh](CS) ([Rh] = CpRh(PMe₃)) sehr gut stufenweise vollziehen, wobei auch hier – wie für Cobalt als Zentralatom – die Reaktion von [Rh](η^2 -CSSe) mit PPh₃ ausschließlich zu [Rh](CS) und nicht zu [Rh](CSe) führt^[56].

Eine Fragmentierung von koordiniertem CS_2 in CS und S sowie von CSSe in CS und Se läßt sich aber nicht nur mit PR_3 , sondern auch mit nucleophilen Metallkomplexen erreichen. Bei früheren Untersuchungen hatten wir beobachtet, daß die Cobaltverbindung $[\text{CpCo}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-CS}_2)]$ mit der Metallbase $[\text{CpCo}(\text{PMe}_3)_2]$ reagiert und daß dabei fast quantitativ der Dreikerncluster $[(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-CS})(\mu_3\text{-S})]$ entsteht^[57]. Eine ähnliche metallinitiierte Spaltung von CS_2 und CSSe findet auch bei Einwirkung von $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ oder $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ auf die Chelatphosphankomplexe $[(\text{L-L})\text{M}(\eta^2\text{-CSE})]$ ($\text{M} = \text{Pd, Pt; E} = \text{S, Se; L-L} = \text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2, \sigma\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$) statt^[58]. Bei diesen Umsetzungen (Abb. 9) bilden sich die zweikernigen sulfido- oder selenidoverbrückten Thiocarbonylverbindungen $[(\text{L-L})\text{M}(\mu\text{-E})\text{Pt}(\text{CS})(\text{PPh}_3)_2]$, wobei anzunehmen ist, daß als Zwischenstufe die Komplexe $[(\text{L-L})\text{M}(\mu\text{-CSE})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ auftreten. Für $\text{L-L} = \sigma\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$, $\text{M} = \text{Pd}$ oder Pt und $\text{E} = \text{S}$ oder Se können Produkte dieser Zusammensetzung isoliert werden^[58b]. Überraschenderweise wird bei der Einwirkung von $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$ oder $\sigma\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ auf die Komplexe $[(\text{L-L})\text{M}(\mu\text{-E})\text{Pt}(\text{CS})(\text{PPh}_3)_2]$ nicht nur PPh_3 verdrängt, sondern es werden zusätzlich die Bruchstükke CS und E zu CSE rekombiniert, so daß schließlich unsymmetrische Zweikernverbindungen $[(\text{L-L})\text{M}(\mu\text{-CSE})\text{Pt}(\text{L-L})]$ mit zwei Chelatphosphanliganden entstehen. Für einen solchen Vorgang – Fragmentierung eines dreiatomigen Moleküls und Rückbildung unter Einfluß des gleichen Metalls – gibt es sonst kein Beispiel. Die Thermolyse von $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\mu\text{-CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ und $[(\text{L-L})\text{Pt}(\mu\text{-CS}_2)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{L-L} = \sigma\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$) liefert die Verbindungen $[\text{Pt}(\text{CS})(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Pt}(\text{CS})(\text{L-L})]$, die ersten einkernigen Thiocarbonylkomplexe von Platin(0)^[59].

Bezüglich der Koordinationsmöglichkeiten von CS und CO gibt es nur wenig Unterschiede. Wie in Abbildung 10 gezeigt, kann der Thiocarbonylligand sowohl endständig als auch verbrückend (zwischen zwei oder drei Metallatomen) koordiniert sein. Liegen CO und CS im gleichen Molekül vor, z. B. in $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\text{CS})_2]$ ^[60], so entstehen bevorzugt CS - und nicht CO -Brücken.

Beides deutet auf eine stärkere synergistische Wechselwirkung zwischen dem Metallatom und dem Thiocarbonylliganden hin. Interessant ist, daß das Schwefelatom in allen Koordinationsformen von CS noch ausgeprägt nucleophil ist und nicht nur alkyliert werden kann, sondern auch 16-Elektronen-Fragmente wie $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ oder $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ addiert. Dabei resultieren gewinkelte Verbindungen $(\text{M})_n\text{C-S-M}'$, deren genauer Aufbau sowohl für $n = 1$ (z. B. in $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CSCr}(\text{CO})_5]$ ^[64]) als auch für $n = 2$ und 3 (z. B. in $[\text{Cp}(\text{PMe}_3)\text{Co}(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-CSMn}(\text{CO})_2\text{Cp}\}\text{Mn}(\text{CO})\text{Cp}]$ ^[65] bzw. $[(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-S})\{\mu_3\text{-CSCr}(\text{CO})_5\}]$ ^[57]) durch Röntgenstrukturanalysen gesichert ist. In dieser zusätzlichen Bindungsmöglichkeit übertrifft also CS die Stammverbindung CO erheblich und eröffnet damit auch ein Synthesepotential für Heterometallmehrkernkomplexe, das bisher noch wenig ausgeschöpft ist.

4. Isocyanide als Liganden: CO-Analoga mit Vorzügen und Nachteilen

Ein im strengen Sinn isoelektronisches Molekül zu CO ist CNH , das ähnlich wie CS in freier Form außerordentlich labil ist und sehr rasch zu HCN isomerisiert (Schema 3)^[66]. Es kann aber leicht, wiederum in Analogie zu CS , in der Koordinationssphäre eines Metalls erzeugt und auf diese Weise fixiert werden. Am einfachsten stellt man den CNH -Liganden durch Protonierung von anionischen Cyanokomplexen her, z. B. von $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{CN})]^\ominus$ mit HCl oder von $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CN})]^\ominus$ mit H_3PO_4 , wobei die Neutralverbindungen $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{CNH})]$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$)^[67] und $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CNH})]$ ($\text{R} = \text{H, Me}$)^[68] entstehen. In Anbetracht der spektroskopischen Eigenschaften und des Verhaltens der Komplexe $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{CNH})]$ ($\text{M} = \text{Cr, W}$) besteht kein Zweifel, daß die Bindung M-CNH wesentlich stärker als die Bindung M-NCH in den entsprechenden Isomeren $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{NCH})]$ ist, die sich durch Umsetzung von $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ mit HCN bilden^[67b].



$\text{H-C≡N} \rightleftharpoons \text{:C≡N-H}$

$(\text{W}(\text{CO})_5(\text{NCH}))$, $(\text{W}(\text{CO})_5(\text{CNH}))$: stabil

Schema 3.

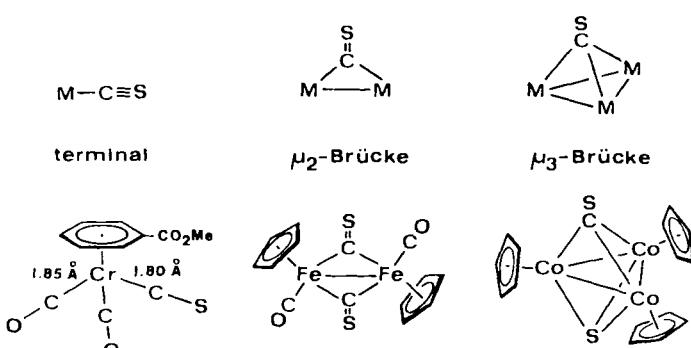


Abb. 10. Koordinationsmöglichkeiten von CS .

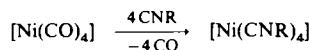
CS ist ein stärkerer π -Acceptor als CO , wie nicht nur durch MO-Rechnungen^[61], sondern vor allem auch durch die Strukturdaten gemischter CO-CS -Metallkomplexe bestätigt wird. So ist z. B. in $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Me})\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CS})]$ der Abstand Cr-CS um 0.05 \AA kürzer als der Abstand Cr-CO (Mittelwert)^[62], und einen ähnlichen Unterschied findet man im Kation $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{CS})(\text{PPh}_3)_2]^\oplus$ (als PF_6^- -Salz)^[63].

Sehr viel stabiler als der Grundkörper CNH sind Alkyl- und Arylisocyanide^[69, 70]. Sie gelten allgemein, verglichen mit CO , als stärkere σ -Donoren, was dazu führt, daß zahlreiche binäre („homoleptische“) kationische Komplexe, z. B. $[\text{M}(\text{CNR})_7]^{2\oplus}$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$), $[\text{Fe}(\text{CNR})_6]^{2\oplus}$, $[\text{Ni}(\text{CNR})_4]^{2\oplus}$, $[\text{Ag}(\text{CNR})_2]^\oplus$ und $[\text{Co}_2(\text{CNR})_{10}]^{4\oplus}$, in Form entsprechender Salze isoliert werden können (siehe Tabelle 1)^[71]. Vergleichbare Carbonylmetallverbindungen kennt man bis heute nicht.

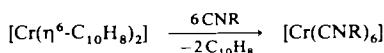
Tabelle 1. Isocyanidmetallkomplexe einiger 3d-Übergangsmetalle.

$[\text{Cr}(\text{CNR})_6]$	$[\text{Fe}(\text{CNR})_6]$	$[\text{Co}_2(\text{CNR})_8]$	$[\text{Ni}(\text{CNR})_4]$	$[\text{Cu}(\text{CNR})_4]^\oplus$
$[\text{Cr}(\text{CNR})_6]^\oplus$	$[\text{Fe}_2(\text{CNR})_6]$	$[\text{Co}(\text{CNR})_5]^\oplus$	$[\text{Ni}_4(\text{CNR})_4]$	
$[\text{Cr}(\text{CNR})_6]^{2\oplus}$	$[\text{Fe}(\text{CNR})_6]^{2\oplus}$	$[\text{Co}(\text{CNR})_3]^{2\oplus}$	$[\text{Ni}(\text{CNR})_4]^{2\oplus}$	
$[\text{Cr}(\text{CNR})_7]^{2\oplus}$		$[\text{Co}_2(\text{CNR})_{10}]^{4\oplus}$		

Isocyanide CNR sind aber auch – ähnlich wie CO – gute π -Aczeptoren, so daß nicht nur Metall(0)-Komplexe des Typs $[M(CNR)_n]$ ($n = 6$: $M = Cr, Mo, W$; $n = 5$: $M = Fe, Ru, Os$; $n = 4$: $M = Ni$) synthetisiert wurden^[71], sondern seit jüngster Zeit auch ein erster anionischer Komplex $[Co(CNR)_4]^\ominus$ ($R = 2,6-Me_2C_6H_3$), d. h. ein Analogon zu $[Co(CO)_4]^\ominus$, existiert^[72]. Zweikernkomplexe wie $[Co_2(CNR)_8]$ und $[Fe_2(CNR)_9]$, die den entsprechenden Metallcarbonylen nicht nur in der Zusammensetzung, sondern auch in der Struktur gleichen, sind ebenfalls bekannt^[71]. Als historische Reminiszenz sei erwähnt, daß die zu dem „Jubilar“ $[Ni(CO)_4]$ engsten Verwandten in dieser Reihe, die Verbindungen $[Ni(CNR)_4]$ ($R = Ph, p-EtOC_6H_4$), vor genau 40 Jahren durch zwei unabhängig voneinander arbeitende Gruppen in München hergestellt wurden, und zwar jeweils durch Ligandensubstitution ausgehend von $[Ni(CO)_4]$ ^[73].



Diese Synthesemethode (Bildung von $[ML_n]$ aus $[M(CO)_n]$ und $L = CNR$) ist jedoch auch für $L = CNR$ eine Ausnahme und ohne Katalysator nur dann anwendbar, wenn eine labile Ausgangsverbindung zur Verfügung steht. Rein thermisch werden Metallhexacarbonyle $[M(CO)_6]$ ($M = Cr, Mo, W$) und $[Fe(CO)_5]$ von Isocyaniden selbst bei höheren Temperaturen und langen Reaktionszeiten häufig nur monosubstituiert^[71e]. Die Phasen-Transfer-Katalyse kann hier eine Verbesserung bringen^[74]. Noch günstiger ist es allerdings, die Reaktion von $[M(CO)_6]$ oder $[Fe(CO)_5]$ mit CNR in Gegenwart eines heterogenen Katalysators wie $CoCl_2$, Aktivkohle oder Platinmetall auf einem oxidischen Träger durchzuführen. Mit dieser von Coville et al. entwickelten Methode^[75] können alle CO-Liganden in $Fe(CO)_5$ durch CNR verdrängt werden, und auch in Metallclustern wie $[Ir_4(CO)_12]$ ist es möglich, mehr als die Hälfte der CO-Gruppen zu substituieren. Außer Metallcarbonylen sind verschiedentlich auch Aren- sowie Cyclodi- und -trienkomplexe mit Isocyaniden umgesetzt worden; die Synthese von $[Cr(CNR)_6]$ aus Bis(naphthalin)chrom und CNR ($R = nBu, C_6H_{11}$) ist hierfür ein gutes Beispiel^[76].



Die Koordinationseigenschaften von CO und Isocyaniden ähneln einander. In Abbildung 11 sind oben die häufigsten Bindungsformen dargestellt, wobei anzumerken ist, daß in einigen Fällen terminal gebundene Isocyanidliganden am N-Atom gewinkelt sein können^[71].

Weitere Arten der Verbrückung von zwei oder drei Metallatomen durch CNR zeigt Abbildung 11 unten. Für die μ_2-C,N -Form bietet der von Muetterties et al. beschriebene Nickelcluster $[Ni_4(CNtBu)_7]$ ein gutes Beispiel^[77]. Eine vergleichbare Wechselwirkung von CO mit zwei oder drei metallischen Zentren wird bei der Adsorption von Kohlenmonoxid an Oberflächen diskutiert^[78]; die Dreifachverbrückung könnte wohl vor allem dann eintreten, wenn M ein Übergangselement und M' ein elektropositives Metall wie K, Mg oder Al ist.

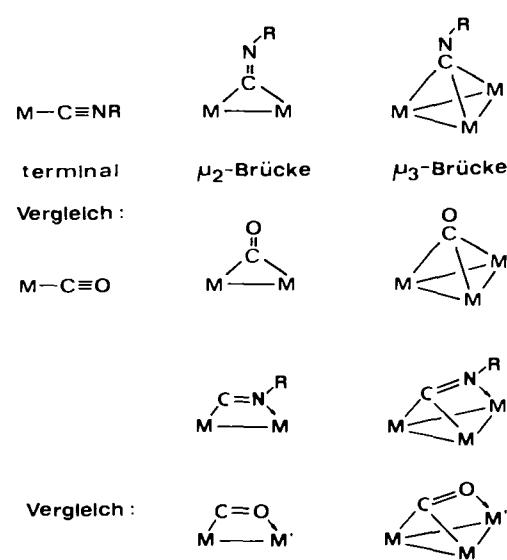


Abb. 11. Koordinationsmöglichkeiten von CNR.

Auch im Reaktionsverhalten gibt es enge Analogien zwischen CO und CNR. Isocyanid- können ebenso wie Carboxylliganden in M-C- σ -Bindungen inserieren, entweder spontan oder bei Zugabe einer Lewis-Base L (Abb. 12). Es hängt letztendlich von der Elektronenkonfiguration und der angestrebten Koordinationsgeometrie des Metalls ab, ob die gebildete Acyl- bzw. Imidoylgruppe einzähnig oder zweizähnig gebunden ist.

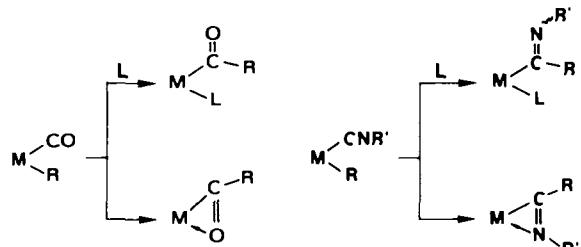


Abb. 12. Insertion von CO und CNR in M-C- σ -Bindungen.

Ein interessanter Reaktivitätsunterschied offenbart sich zwischen strukturanalogen, durch CO- und CNR-Insertion gebildeten Acyl- bzw. Imidoylcobaltkomplexen vom Halbsandwichtyp (Abb. 13). Während die aus $[CpCo(CO)(PMe_3)]$ und Methyliodid in Toluol erhaltene Verbindung $[CpCoMe(CO)(PMe_3)]I$ bei Zugabe von Aceton lediglich zu $[CpCo\{C(O)Me\}(PMe_3)]I$ isomerisiert^[79], tritt beim Lösen des entsprechenden Methylisocyanidkomplexes im gleichen Solvens eine Cycloaddition ein. Vermutlich über eine Zwischenstufe mit der Gruppierung $Co-C(Me) = NMe$ entsteht ein fünfgliedriger Metallahterocyclus, für den im Fall von $O = CMe_2$ als Reaktionspartner eine Kristallstrukturanalyse vorliegt^[80]. Mit Acet- und Benzaldehyd sowie mit zahlreichen Nitriten $R'CN$ ($R' = Me, Ph, c-C_3H_5, CH = CH_2, CMe = CH_2, CH = CHMe, NH_2, NMe_2, SMe$) finden ebenfalls $[3 + 2]$ -Cycloadditionen statt. Der in Abbildung 13 gezeigte kationische Fünfring $[Co] - C(Me) = NR - CR' = N$ ist jedoch thermodynamisch instabil und isomerisiert zu $[Co] - C(=CH_2) - NR = CR' - NH$, unabhängig von der

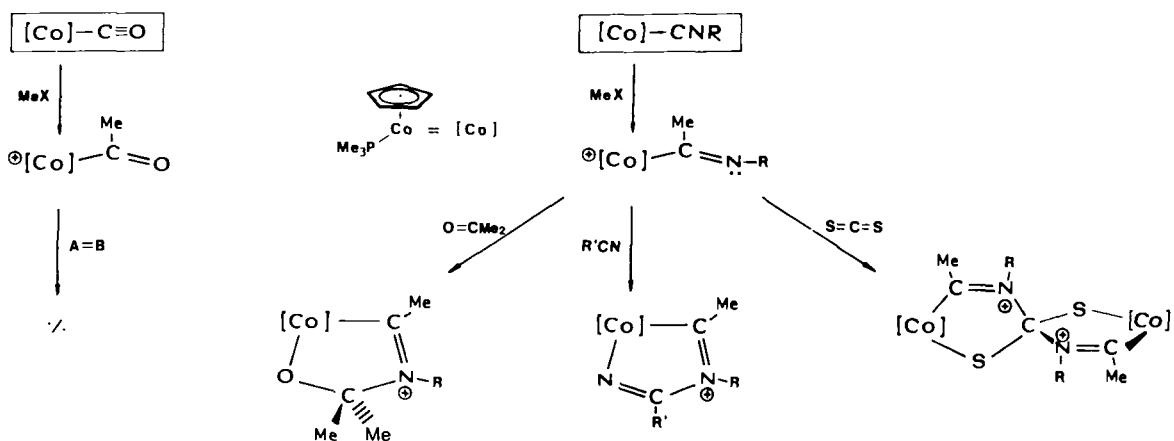
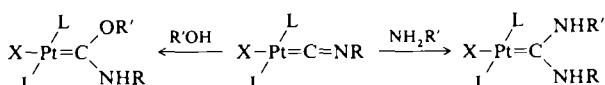


Abb. 13. Reaktionsverhalten von $[\text{CpCo}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$ und dem CNR-Analogon.

Art des Restes R' ^[81]. Mit CS_2 kann sogar eine zweifache Cycloaddition realisiert werden, die zu dem in Abbildung 13 angegebenen, strukturchemisch charakterisierten Dimetalla-spiroheterocyclus führt^[82]. Der durch diese und andere Ergebnisse^[83] dokumentierte Unterschied im Verhalten von koordiniertem CO und CNR ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Basizität des CNR-Stickstoffatoms diejenige des CO-Sauerstoffatoms übertrifft und daß die durch Methylverschiebung gebildete Einheit $[\text{M}-\text{C}(\text{Me})=\text{NR}]$ ein besserer 1,3-Dipol als $[\text{M}-\text{C}(\text{Me})=\text{O}]$ ist.

Da die $\text{C}\equiv\text{NR}$ -Bindung polarer ist als die $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bindung, sind Isocyanidmetallverbindungen auch als Edukte zur Synthese von Aminocarbenkomplexen geeignet. Die Pionierarbeiten hierzu stammen von *Chatt* et al.^[84], die zeigten, daß CNR-Pt^{II}-Verbindungen der Zusammensetzung *cis*- $[\text{PtX}_2(\text{L})(\text{CNR})]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, p\text{-Tol}; \text{L}=\text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PEt}_3, \text{PEt}_2\text{Ph}$) mit primären Alkoholen und Aminen bereits unter recht milden Bedingungen zu *cis*- $[\text{PtX}_2(\text{L})\{\text{C}(\text{NHR})(\text{OR}')\}]$ bzw. *cis*- $[\text{PtX}_2(\text{L})\{\text{C}(\text{NHR})(\text{NHR}')\}]$ reagieren. Wenig später wurde dieses Syntheseprinzip auch auf Isocyanidkomplexe mit Eisen^[85], Nickel^[86], Palladium^[87], Rhodium^[88], Ruthenium^[89], Osmium^[90] und Gold^[91] ausgedehnt, und es konnten zahlreiche Carbenverbindungen dieser Metalle synthetisiert werden^[92]. Die durch kinetische Untersuchungen bestätigten Befunde, daß primäre und auch sekundäre Amine rascher als Alkohole reagieren und daß elektronenziehende Reste R am CNR-Stickstoffatom die Reaktion beschleunigen, deuten an, daß die Carbenliganden $\text{C}(\text{NHR})(\text{NHR}')$ und $\text{C}(\text{NHR})(\text{OR}')$ über einen primären Angriff des Amins bzw. des Alkohols am CNR-Kohlenstoffatom gebildet werden.



Eine ähnliche Umwandlung einer koordinierten Carbonylgruppe in einen Amino(hydroxy)carbenliganden $\text{C}(\text{OH})(\text{NHR})$ oder $\text{C}(\text{OH})(\text{NR}_2)$ ist nicht bekannt. Die Nucleophilie eines primären oder sekundären Amins reicht offensichtlich nicht aus, um dies zu erreichen. *Fischer* und *Koll-*

meier haben jedoch nahezu zeitgleich mit *Chatt* et al. gezeigt (Abb. 14), daß mit Lithiumdialkylamiden ein nucleophiler Angriff an einer metallgebundenen CO-Gruppe, z. B. in $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, möglich ist, wobei sich durch nachfolgende Alkylierung ein Alkoxy(amino)carbenligand bildet^[93]. Diese Va-

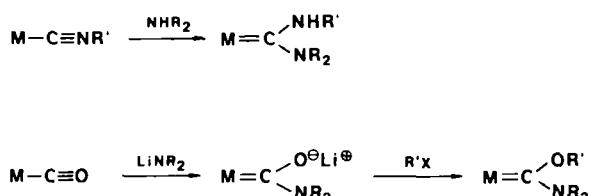


Abb. 14. Nucleophile Additionen an CNR- und an CO-Metallkomplexe.

riante der klassischen Fischer-Methode zur Herstellung von Carbenmetallkomplexen hat noch weitere Anwendungen gefunden^[92] und sich auch in der Organischen Synthese bewährt^[94].

5. Vinylidene als Liganden: die Vervollständigung der Reihe $\text{CO}/\text{CNH}/\text{CCH}_2$

Ebenso wie CNH ist auch Vinylidene in strengem Sinn isoelektronisch zu CO und darüber hinaus in freier Form ähnlich labil wie der „Stickstoffverwandte“ (Schema 4). Die



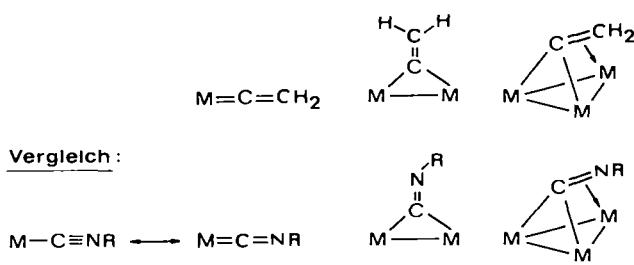
Schema 4. $:\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{rasch}} \text{HC}\equiv\text{CH}$ $:\text{C}\equiv\text{NH} \xrightarrow{\text{rasch}} \text{HC}\equiv\text{N}$

Energiebarriere für die Umwandlung von $\text{C}=\text{CH}_2$ ins isomere Acetylen $\text{HC}\equiv\text{CH}$ beträgt nach Berechnungen von *Schaeffer* et al. nur ca. 4 kcal mol⁻¹ und könnte aufgrund von Nullpunktsenergieeffekten sogar noch niedriger sein^[95]. Damit läßt sich für $\text{C}=\text{CH}_2$ eine Lebensdauer von 10^{-11} bis 10^{-12} s abschätzen, was mit den Ergebnissen von Absangsexperimenten gut übereinstimmt^[96].

Im Unterschied zu Isocyaniden CNR sind auch Vinyliden-derivate der allgemeinen Zusammensetzung $\text{C}=\text{CHR}$ und $\text{C}=\text{CR}_2$ instabil und können somit nicht als Ausgangsmaterialien für die Komplexsynthese verwendet werden. Man muß also in jedem Fall den Liganden $\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{C}=\text{CHR}$ oder $\text{C}=\text{CR}_2$ am Metall erzeugen, wofür mehrere Methoden zur Verfügung stehen.

Der Startschiß in dieser Richtung fiel nur zwei Jahre nach der Entdeckung der Carbenkomplexe, wobei auch hier das Glück Pate stand. *Mills* und *Redhouse*^[97] hatten versucht, durch Bestrahen einer benzolischen Lösung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und Diphenylketen eine Carbeneisenverbindung herzustellen, erhielten jedoch ein Produkt der Zusammensetzung $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{C}_2\text{Ph}_2)]$, das sich als verbrückter Vinylidenkomplex erwies (Röntgenstrukturanalyse). Die erste einkernige Verbindung mit einem Vinylidenliganden beschrieben 1972 *King* und *Saran*, die bei Untersuchungen zur Reaktivität von 1-Chlor-2,2-dicyanovinylmolybdän- und -wolframkomplexen die Verbindungen $[\text{CpM}\{\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2\}\text{L}_2\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$; $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3$ etc.) isolierten^[98]. Die hier schon beobachtete sehr hohe thermodynamische Stabilität der Vinyliden-Metall-Bindung hat sich auch an zahlreichen anderen Beispielen bestätigt, so daß es nicht überrascht, daß heute von nahezu allen Übergangsmetallen Vinylidenkomplexe bekannt sind^[99].

Über den Aufbau und die Bindungsverhältnisse dieser Komplexe liegen recht genaue Informationen vor. Wie aus Abbildung 15 hervorgeht, sind strukturelle Gemeinsamkei-



ten nicht nur zwischen Vinyliden- und Carbonyl-, sondern vor allem auch zwischen Vinyliden- und Isocyanidkomplexen festzustellen. Als endständig gebundene Liganden haben Vinylidene π -Acceptoreigenschaften, die nach einer spektroskopischen Studie besser als die von CO und nur wenig schlechter als die von CS und SO_2 sind^[100]. Bemerkenswerterweise ist nicht nur in Isocyanid-, sondern auch in Vinylidenkomplexen die Rotationsbarriere um die $\text{M}=\text{C}$ -Bindung sehr klein^[101], weshalb auch für Allenanaloga des Typs $\text{LL}'\text{M}=\text{C}=\text{CRR}'$ bisher noch keine optischen Isomeren nachgewiesen werden konnten^[102].

Es gibt zahlreiche Verbindungen mit zweifach verbrückenden Vinylidenliganden; sie können sowohl auf direktem Wege (siehe den schon erwähnten Eisenkomplex $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-C}=\text{CPh}_2)]$)^[97] als auch schrittweise durch Addition einer koordinativ ungesättigten Metallverbindung an eine $\text{M}=\text{C}=\text{CRR}'$ -Einheit synthetisiert werden^[99]. Auf diese Weise sind vor allem Zweikernkomplexe mit zwei verschiedenen Metallatomen erhältlich. Die μ_3 -C,C-Brücken (Abb. 15) sind ebenfalls keine Seltenheit und treten insbesondere in Ruthenium- und Osmiumdreikernclustern auf^[103].

Die schon erwähnte außerordentliche Labilität der Verbindungen $\text{C}=\text{CRR}'$ wirft natürlich die Frage auf, wie Komplexe mit der Baueinheit $\text{M}=\text{C}=\text{CRR}'$ hergestellt werden können. Bis heute haben sich vor allem zwei Methoden als vielseitig anwendbar erwiesen: Die erste geht von Alkinylmetallverbindungen und die zweite von koordinativ ungesättigten oder substitutionslabilen Metallkomplexen und 1-Alkinen aus. Andere Verfahren mit Ketenen^[97], 1,1-Dichlorolefinen^[104], 1,1-Dichlorcyclopropanen^[105], Diazoolefinen^[106] oder α -(Chlorvinyl)silanen^[107] als Vinylidenquelle sind in speziellen Fällen sehr nützlich, haben aber noch keine allgemeine Bedeutung erlangt^[99].

Der Weg zu Vinylidenkomplexen aus Alkinylmetallverbindungen wurde vor allem von *Davison* et al.^[108] und *Bruce* et al.^[109] geebnet (Abb. 16). Cyclopentadienyleisen- und -ru-

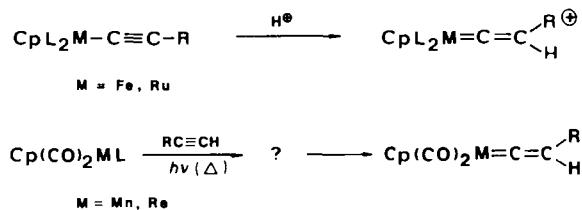


Abb. 16. Synthese von Vinylidenmetallkomplexen aus Alkinylmetallverbindungen und aus 1-Alkinen.

theniumverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{CpML}_2(\text{C}=\text{CR})]$ können nicht nur protoniert, sondern mit MeOSO_2F oder $[\text{OR}_3]\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$) auch alkyliert werden, wobei der praktisch quantitative Umsatz darauf hinweist, daß das β -C-Atom des Alkinylliganden und nicht – auch nicht für $\text{L} = \text{PMe}_3$ – das Metall die bevorzugte Angriffsstelle des Elektrophils ist. Daß anionische Alkinylverbindungen noch bereitwilliger als neutrale Vertreter elektrophile Additionen eingehen, entspricht der Erwartung und ist vor allem von *Berke* et al.^[110] zur Herstellung von Vinylidenmangankomplexen $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{C}=\text{CRR}')]^{103}$ genutzt worden.

Die Pionierarbeiten zur Umwandlung der thermodynamisch sehr viel stabileren 1-Alkine $\text{HC}\equiv\text{CR}$ in die isomeren Vinylidene $\text{C}=\text{CHR}$ in der Koordinationssphäre eines Metalls gehen auf *Antonova* und *Kolobova* et al. zurück^[100, 111]. Sie fanden, daß bei der photochemischen Reaktion von $[\text{CpM}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) mit Phenylacetylen nicht die erwarteten Alkinmetallverbindungen $[\text{CpM}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CH})]$, sondern die isomeren Vinylidenkomplexe $[\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{C}=\text{CHPh})]$ entstehen. Während der Umsetzungen aufgenommene IR-Spektren gaben zwar Hinweise darauf, daß zuerst das Alkin koordiniert wird, doch blieben Versuche zur Isolierung und Charakterisierung der Zwischenstufe $[\text{CpM}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CH})]$ ohne Erfolg^[100, 111]. Ähnlich erging es später auch *Bruce* et al.^[109b, 112], *Berke* et al.^[113] und *Templeron* et al.^[114], die ausgehend von 1-Alkinen und den mit $[\text{CpM}(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) verwandten Systemen $[\text{CpML}_2]^\oplus$ ($\text{M} = \text{Ru, Os}$), $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ und $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PR}_2)]$ nur Vinyliden- und nicht 1-Alkinkomplexe erhielten.

Die Frage nach dem Mechanismus der Umwandlung von 1-Alkinen in metallgebundene Vinylidene ließ sich zunächst nur spekulativ beantworten. Der vor allem von *Antonova* et

al.^[111] geäußerte Vorschlag (Abb. 17), daß nach der Koordination des Alkins eine intramolekulare oxidative Addition eintritt und die gebildete Alkinyl(hydrido)metall-Zwischenstufe unter 1,3-H-Verschiebung zum Vinylidenkomplex reagiert, schien zwar plausibel, entbehrte aber zunächst jeglichen Beweises. Darüber hinaus ergab eine sehr ausführliche Studie von *Silvestre* und *Hoffmann*^[115], daß die Isomerisierung von $[L_nMH(C \equiv CR)]$ zu $[L_nM(C = CHR)]$ eine hohe Aktivierungsenergie erfordert und damit eine schrittweise Umwandlung vom Alkin- zum Vinylidenkomplex, wie im oberen Teil von Abbildung 17 gezeigt, unwahrscheinlich ist. Günstiger sollte ein Weggleiten („slippage“) des 1-Alkins in eine Position sein, in der nur noch ein C-Atom der Dreifachbindung in Wechselwirkung mit dem Metall steht, was an die Bindungsverhältnisse eines Vinylcarbenium-Ions erinnert (Abb. 17).

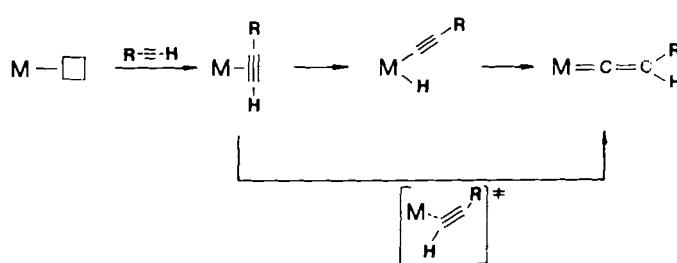
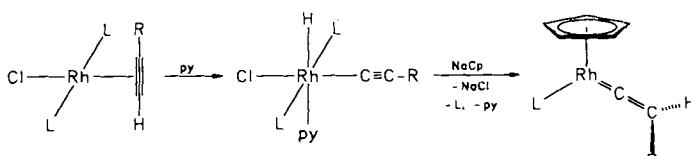


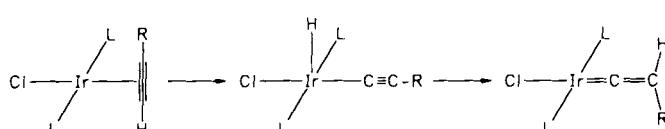
Abb. 17. Vorschläge zum Mechanismus der Vinylidenbildung aus 1-Alkinen.

Den Beweis, daß eine stufenweise Umwandlung doch möglich ist und bei Wahl geeigneter Liganden die drei denkbaren Isomere isoliert werden können, erbrachten unsere eigenen Arbeiten zur Reaktivität koordinativ ungesättigter Triisopropylphosphanrhodium- und -iridiumkomplexe. Nachdem es schon in der Anfangsphase gelungen war (Schema 5), die quadratisch-planaren Alkinverbindungen *trans*-



Schema 5. $L = \text{PiPr}_3$.

$[\text{RhCl}(\text{RC} \equiv \text{CH})(\text{PiPr}_3)_2]$ mit Pyridin in die oktaedrischen Alkinyl(hydrido)rhodium-Komplexe $[\text{RhHCl}(\text{C} \equiv \text{CR})(\text{PiPr}_3)_2(\text{py})]$ zu überführen und daraus durch Umsetzung mit CpNa die Halbsandwichverbindungen $[\text{CpRh}(\text{C} = \text{CHR})(\text{PiPr}_3)]$ zu erhalten^[116], konnte wenig später mit Iridium als Zentralatom auch die lückenlose Reihe der in Schema 6 angegebenen Isomeren synthetisiert werden^[117]. Nach neueren Untersuchungen besteht kein Zweifel, daß ei-



Schema 6. $L = \text{PiPr}_3$; Mitte: $\delta(\text{IrH}) \approx -43$.

ne analoge schrittweise Umwandlung von $\text{RC} \equiv \text{CH}$ in $\text{C} = \text{CHR}$ ebenfalls am Rhodiumatom stattfindet^[102, 118].

Diese Befunde scheinen auf den ersten Blick im krassen Widerspruch zu den Resultaten der MO-Rechnungen von *Silvestre* und *Hoffmann*^[115] zu stehen. Diese gingen aber von Komplexbausteinen $[\text{ML}_n]$ wie $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ (oder vereinfacht $[\text{MnH}_5]^{4+}$) aus, in denen das Metall eine 16-Elektronen-Konfiguration hat und nach Anlagerung eines Alkins eine gefüllte Schale erreicht. Diese Voraussetzung trifft für das Fragment $[\text{MCl}(\text{PiPr}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Rh, Ir}$) nicht zu. Das Metall weist hier nur eine 14-Elektronen-Konfiguration auf, und daher ist auch nach Addition des Alkins noch eine freie Koordinationsstelle am Zentralatom vorhanden. Die Hydridübertragung vom Metall zum β -C-Atom des Alkinylliganden in der Zwischenstufe $[\text{MHCl}(\text{C} \equiv \text{CR})(\text{PiPr}_3)_2]$ könnte also intermolekular erfolgen, was mit vorläufigen kinetischen Daten (am Beispiel $\text{M} = \text{Ir}$) in Einklang ist^[119].

Die Endprodukte in den Schemata 5 und 6 verhalten sich teilweise völlig ähnlich wie ihre CO-Verwandten. So reagieren die Verbindungen *trans*- $[\text{IrCl}(\text{C} = \text{CHR})(\text{PiPr}_3)_2]$ ebenso wie der Vaska-Komplex *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ mit HBF_4 unter Protonierung am Metall (und nachfolgender Umlagerung zu den Kationen *trans*- $[\text{IrCl}(\equiv \text{C-CH}_2\text{R})(\text{PiPr}_3)_2]^{\oplus}$)^[120], und aus den Halbsandwichverbindungen $[\text{CpRh}(\text{C} = \text{CHR})(\text{PiPr}_3)]$ ($\text{R} = \text{H, Me, Ph}$) sind wie aus $[\text{CpRh}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$ mit Benzoylazid fünfgliedrige Metallheterocyclen zugänglich^[121].

Noch engere Gemeinsamkeiten in der Reaktivität bestehen zwischen Isocyanid- und Vinylidenkomplexen. Die von *Chatt* et al. gefundene Methode zur Herstellung von Alkoxy(amino)- und Diaminocarbenmetallverbindungen (siehe Abschnitt 4), die auf dem nucleophilen Angriff einer Lewis-Base wie ROH oder RNH_2 auf das Isocyanid-C-Atom beruht^[84], läßt sich problemlos auf Vinylidenkomplexe übertragen, vor allem, wenn diese kationisch sind. Das α -Kohlenstoffatom des Vinylidenliganden ist dadurch noch elektrophiler als in vergleichbaren Neutralverbindungen, so daß z. B. ausgehend von $[\text{CpFe}(\text{C} = \text{CH}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^{\oplus}$ und Alkoholen, Aminen, Mercaptanen oder Halogenwasserstoffen verschiedeneartige Carbeneisenkomplexe erhältlich sind. Abbildung 18 gibt einen Überblick über die von *Hughes* et al. beschriebenen Produkte^[122].

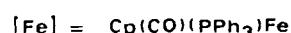
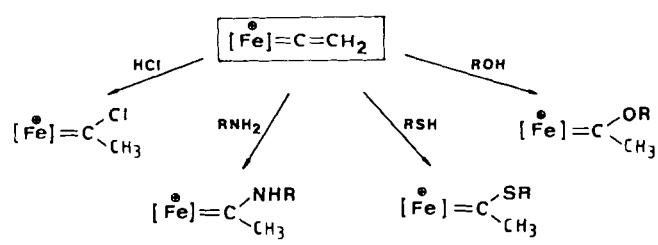


Abb. 18. Reaktionen von $[\text{CpFe}(\text{C} = \text{CH}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^{\oplus}$ mit Nucleophilen.

Eine weitere Gemeinsamkeit zwischen dem „Stammvater“ CO und den engeren Verwandten CS und $\text{C} = \text{CH}_2$ sei noch erwähnt: Schon seit Beginn dieses Jahrhunderts weiß man, daß Metalcarbonyle mit thermisch oder photochemisch er-

zeugten 16-Elektronen-Komplexfragmenten zu CO-verbrückten Zweikernverbindungen reagieren. Der Prototyp dieser Reaktion ist die Bildung von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ aus $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ^[123]. Am Beispiel der isostrukturellen Serie $[\text{CpRh}(\text{CX})(\text{PR}_3)]$ mit $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ und CH_2 konnten wir zeigen, daß diese drei Komplexe mit dem durch Bestrahlung von $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ erhaltenen und durch Anlagerung von THF stabilisierten 16-Elektronen-Teilchen $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ eine völlig gleichartige Reaktion eingehen (Abb. 19)^[125, 124].

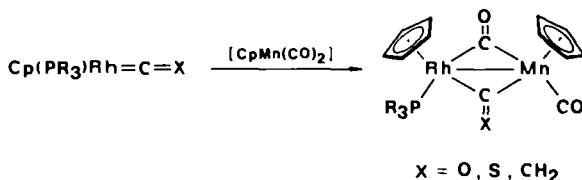


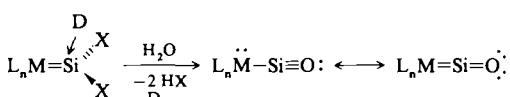
Abb. 19. Reaktion der isostrukturellen Verbindungen $[\text{CpRh}(\text{CX})(\text{PR}_3)]$ mit $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$.

Dabei ist bemerkenswert, daß sich nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalysen nicht nur die CO-, sondern auch die CS- und $\text{C}=\text{CH}_2$ -Brücken in einer unsymmetrischen Position zwischen den beiden Metallatomen befinden, was vermutlich mit der ungleichen Elektronenkonfiguration am Rhodium und Mangan zusammenhängt.

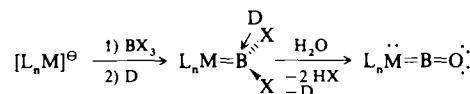
6. Aufbruch ins zweite Jahrhundert: die Suche nach den fehlenden Verwandten

Wie sieht die Zukunft aus? Wird die Familie metallorganischer Verbindungen, die jetzt Geburtstag feiert, sich noch weiter vermehren? Wer wird der nächste Verwandte des CO in Metallkomplexen sein?

Ein aussichtsreicher Kandidat ist zweifellos SiO. Anknüpfend an frühere Untersuchungen von Schmid et al.^[125] haben Zybill et al. in jüngster Zeit in einigen vielbeachteten Arbeiten gezeigt, daß Dichlorsilylen SiCl_2 ähnlich wie ein Carben an einem 16-Elektronen-Komplexfragment erzeugt und daß die M-SiCl₂-Bindung durch Adduktbildung mit geeigneten Lewis-Basen wie Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) stabilisiert werden kann^[126]. Die Röntgenstrukturanalysen von $[(\text{CO})_5\text{CrSiCl}_2(\text{hmpt})]$ und $[(\text{CO})_4\text{FeSiCl}_2(\text{hmpt})]$ belegen einen relativ kurzen M-Si-Abstand und weisen auf ein nur locker gebundenes HMPT-Molekül hin^[126]. Würde es gelingen, den Donor HMPT durch H_2O zu verdrängen und danach zweimal HCl zu eliminieren, so wäre die Erzeugung eines CO-analogen SiO erreicht. Eine sehr ähnliche Umwandlung eines koordinierten CCl_2 in CO am Osmium als Zentralatom haben Roper et al. beschrieben^[129]. Möglicherweise muß man zur Fixierung von Siliciummonoxid statt $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ oder $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ elektronenreichere Komplexbausteine wie $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Re}(\text{PR}_3)_2]$, $[\text{Os}(\text{PMe}_3)_4]$ oder $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ir}(\text{PMe}_3)_2]$ verwenden, um durch eine stärkere π -Rückbindung die M-SiO-Bindung zu stabilisieren.



Wenn SiO fixiert werden könnte, warum nicht auch BO^\ominus ? In Abschnitt 2 wurde bereits auf die Existenz des zu BH_3CO isoelektronischen, sehr kurzlebigen Teilchens CH_3BO verwiesen, das man sich formal aus CH_3^\oplus und BO^\ominus aufgebaut denken kann. Nach Hoffmann^[127] ist CH_3^\oplus isolobal zu $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^\oplus$ und $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\oplus$, so daß Verbindungen wie $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{BO})]$ oder $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{BO})]$, also Analoga von $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, vernünftige Zielobjekte wären. Versuche zur Synthese dieser Komplexe könnten an die Arbeiten von Nöth und Schmid anknüpfen, die schon 1966 über die Darstellung der leicht zersetzbaren Verbindung $[(\text{CO})_4\text{CoBCl}_2]$ berichteten^[128]. Addition einer Lewis-Base wie HMPT würde eine ähnliche Zwischenstufe ergeben, wie sie oben für SiX_2 formuliert ist. Durch vorsichtige Protolyse könnte dann auch hier aus einem ElX_2 - ein ElO -Ligand ($\text{El} = \text{B}$) entstehen. Daß Borverbindungen der Koordinationszahl zwei heute keine Kuriosität mehr sind, haben im letzten Jahrzehnt vor allem Nöth, Parry, Paetzold und Berndt bewiesen^[129].



Was kommt außer SiO und BO^\ominus noch in Frage? Wie steht es mit dem in Schema 2 erwähnten CF^\oplus oder dem zu CO ebenfalls isoelektronischen BF ? Ist dies eine zu große Utopie? Wenn die Intuition nicht täuscht, dann dürfte eine Verbindung des Typs $[\text{L}_n\text{M}(\text{CF})]$ schon bald in der Literatur zu finden sein. Die Frage ist dann nur – und die müßte eine Strukturanalyse, verbunden mit MO-Rechnungen, beantworten – ob dieses Molekül nicht zutreffender als Carbin-Komplex $[\text{L}_n\text{M} \equiv \text{C}-\text{F}]$ denn als Carbonylanalogen $[\text{L}_n\text{M} = \text{C} = \text{F}]$ einzuordnen wäre. Die Markierungspunkte auf dem Weg zu $[\text{L}_n\text{M}(\text{CF})]$ hat vermutlich Roper gesetzt, der in sehr eindrucksvollen Studien mehrere Verbindungen mit der Einheit $\text{M} = \text{CCl}_2$ und $\text{M} = \text{CF}_2$ synthetisierte^[130]. Wenn auch aus den Verbindungen $[\text{RuCl}_2(\text{CF}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Os}(\text{CF}_2)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ bis jetzt noch keine Folgeprodukte mit einer MCF-Gruppierung erhalten werden konnten^[131], so zeigt doch die aus dem gleichen Arbeitskreis stammende Verbindung $[\text{OsCl}(\text{CPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ^[132], daß das Ziel, einen Neutralkomplex $[\text{OsCl}(\text{CF})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ oder ein Kation $[\text{Os}(\text{CF})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]^\oplus$ herzustellen, durchaus realistisch ist. Mut macht in dieser Hinsicht auch die Existenz von Dreikernclustern mit $\mu_3\text{-CF}$ -Brücken wie $[\{(\text{CO})_3\text{Co}\}_3\text{-}(\mu\text{-CF})]$ ^[133] und $[\{(\text{CO})_3\text{Fe}\}_3\text{-}(\mu_3\text{-CF})_2]$ ^[134], die in ihrem Aufbau und in ihren Bindungsverhältnissen den entsprechenden Carbonylverbindungen mit dreifach verbrückenden CO-Liganden ähneln.

Auch ein Komplex wie $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{BF})]$ oder $[(\text{C}_6\text{R}_6)\text{Os}(\text{L})\text{-}(\text{BF})]$ scheint machbar. Schmid, Petz und Nöth^[135] haben schon 1970 Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{-}(\text{BNR}_2)]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) beschrieben, die allerdings außerordentlich thermolabil sind. Der Schritt von $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{-}(\text{BNR}_2)]$ zu $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{BF})]$ ist sicher nicht leicht, aber doch möglich. Umwandlungen am Osmium sind ebenfalls denkbar, wobei die von uns benutzten Baugruppen $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PR}_3)_2]$ ^[136], $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CO})]$ ^[137] und $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}_3)\text{Os}(\text{CO})]$ ^[138] als Pfeiler zum Anknüpfen eines BF-Liganden dienen könnten.

100 Jahre sind vorüber, und eine neue Zeitspanne liegt vor uns. Es gehört nicht allzuviel Prophetie dazu, um vorherzusagen, daß auch das zweite Jahrhundert spannend verlaufen wird, daß weiterhin Überraschungen auf uns warten und daß mit diesem Überblick bestimmt nicht zum letzten Mal der Zufallsentdeckung von *Ludwig Mond* Reverenz erwiesen wird.

Ich danke Heinrich Vahrenkamp für die Anregung, mich mit dem Thema zu beschäftigen, und Ernst Otto Fischer für wertvolle Hinweise bei den Nachforschungen. Oliver Nürnberg unterstützte mich bei der Anfertigung der Schemata, Abbildungen etc., wofür ich ihm herzlich danke.

Eingegangen am 14. Februar 1990 [A 781]

- [1] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc.* 1890, 749.
 [2] M. P. Schützenberger, *Annales (Paris)* 15 (1868) 100.
 [3] Nachruf auf L. Mond: C. Langer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 43 (1910) 3671; siehe auch W. A. Herrmann, *Chem. Unserer Zeit* 22 (1988) 113.
 [4] Übersichtsartikel: H. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 94 (1975) 139.
 [5] Übersichtsartikel: a) E. P. Kündig, M. Moskovits, G. A. Ozin, *Angew. Chem.* 87 (1975) 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 292; b) G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 21.
 [6] a) P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 285; b) R. W. Broach, L. F. Dahl, G. Longoni, P. Chini, A. J. Schultz, J. M. Williams, *Adv. Chem. Ser.* 167 (1978) 93; c) P. Chini, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 37.
 [7] a) B. F. G. Johnson, J. Lewis, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 24 (1981) 225; b) J. Lewis, B. F. G. Johnson, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 97.
 [8] a) V. G. Albano, S. Martinengo, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 654; b) J. S. Bradley, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 1; c) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 56.
 [9] J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 342.
 [10] K. M. Chi, S. R. Frerichs, S. B. Philson, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 303.
 [11] P. Sabatier, *Bull. Soc. Chim. Fr. V. Sér. 6b* (1939) 1261.
 [12] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 565.
 [13] G. Wilke, *Angew. Chem.* 100 (1988) 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 185.
 [14] J. W. Irvine, G. Wilkinson, *Science (Washington D.C.)* 113 (1951) 742.
 [15] a) G. Wilke, E. W. Müller, M. Kröner, *Angew. Chem.* 73 (1961) 33; b) H. Behrens, A. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 341 (1965) 124.
 [16] R. Nast, *Z. Naturforsch. B* 8 (1953) 381.
 [17] N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. – 100. Aufl., de Gruyter, Berlin 1985, S. 754.
 [18] R. Criegee, G. Schröder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 623 (1959) 1.
 [19] W. Hübel, E. H. Braye, A. Clauss, E. Weiss, U. Krüerke, D. A. Brown, G. S. D. King, C. Hoogzand, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 9 (1959) 204.
 [20] a) J. S. Anderson, J. S. Ogden, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 4189; b) M. Auwärter, *Angew. Chem.* 87 (1975) 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 207.
 [21] a) E. R. Lory, R. F. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6301; b) Y. Kawashima, Y. Endo, K. Kawaguchi, E. Hirota, *Chem. Phys. Lett.* 135 (1987) 441; c) D. C. Frost, C. Kirby, W. M. Lau, A. McDowell, N. P. C. Westwood, *J. Mol. Struct.* 100 (1983) 87.
 [22] P. Rosmus, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1329.
 [23] P. Paetzold, P. Bohm, A. Richter, E. Scholl, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 754.
 [24] H. Bock, L. S. Cederbaum, W. von Niessen, P. Paetzold, P. Rosmus, B. Soulouki, *Angew. Chem.* 101 (1989) 77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 88.
 [25] a) G. Schmid, *Angew. Chem.* 82 (1970) 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 819; b) K. B. Gilbert, S. B. Boocock, S. G. Shore in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon, Oxford 1982, S. 879.
 [26] Übersichtsartikel: a) B. F. G. Johnson, J. A. McCleverty, *Prog. Inorg. Chem.* 7 (1966) 277; b) W. P. Griffith, *Adv. Organomet. Chem.* 7 (1968) 211; c) J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* 13 (1974) 339; d) R. Eisenberg, C. D. Meyer, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 26; e) K. G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.* 14 (1975) 317; f) J. A. McCleverty, *Chem. Rev.* 79 (1979) 53; g) R. D. Feltham, J. H. Enemark, *Top. Stereochem.* 12 (1981) 155.
 [27] M. Herberhold, A. Razavi, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 1092.
 [28] I. H. Sabherwal, A. B. Burg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970, 1001.
 [29] R. L. Mond, A. E. Wallis, *J. Chem. Soc.* 1922, 32.
 [30] J. S. Anderson, W. Hieber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 208 (1932) 238.
 [31] C. G. Barraclough, J. Lewis, *J. Chem. Soc.* 1960, 4842.
 [32] F. Seel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 249 (1942) 308.
 [33] P. M. Treichel, E. Pitcher, R. B. King, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2593.
 [34] a) L. Hedberg, K. Hedberg, S. K. Satija, B. I. Swanson, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2766; b) K. Hedberg, L. Hedberg, K. Hagen, R. R. Ryan, L. H. Jones, *ibid.* 24 (1985) 2771.
 [35] a) E. O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner, H. O. Stahl, *Z. Naturforsch. B* 10 (1955) 598; b) T. S. Piper, F. A. Cotton, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem. I* (1955) 165; c) Struktur: A. P. Cox, L. F. Thomas, J. Sheridan, *Nature (London)* 181 (1958) 1157.
 [36] a) R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 791; b) Struktur: J. L. Calderon, S. Fontana, E. Frauendorfer, V. W. Day, *J. Organomet. Chem.* 64 (1974) C 10.
 [37] a) R. C. Elder, F. A. Cotton, R. A. Schunn, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 3645; b) Struktur: R. C. Elder, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1037.
 [38] a) R. L. Pruitt, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 1; b) D. Forster, *ibid.* 17 (1979) 257; c) G. W. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley-Interscience, New York 1980.
 [39] a) W. P. Weiner, M. A. White, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3612; b) W. P. Weiner, R. G. Bergman, *ibid.* 105 (1983) 3922.
 [40] J. Chang, M. D. Seidler, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3258.
 [41] a) A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.* 11 (1973) 87; b) F. Calderazzo, *Angew. Chem.* 89 (1977) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 299; c) E. J. Kuhlmann, J. J. Alexander, *Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 195; d) T. C. Flood, *Top. Stereochem.* 12 (1981) 37.
 [42] a) P. Legzdins, B. Wassink, F. W. B. Einstein, A. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 317; b) P. Legzdins, G. B. Richter-Addo, B. Wassink, F. W. B. Einstein, R. H. Jones, A. C. Willis, *ibid.* 111 (1989) 2097.
 [43] A. Goldhaber, K. P. C. Vollhardt, E. C. Walborsky, M. Wolfgruber, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 516.
 [44] a) R. Steudel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 361 (1968) 180; b) G. Gattow, W. Behrendt, *Top. Sulfur Chem.* 2 (1977) 197; c) E. K. Moltzen, K. J. Klabunde, A. Senning, *Chem. Rev.* 88 (1988) 391; d) K. J. Klabunde, E. K. Moltzen, K. Voska, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 43 (1989) 47.
 [45] a) R. K. Laird, B. F. Barrow, *Proc. Phys. Soc. London Sect. A* 66 (1953) 836; b) R. Steudel, *Angew. Chem.* 79 (1967) 649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 635.
 [46] L. W. Yarbrough II, G. V. Calder, J. G. Verkade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 705.
 [47] a) B. D. Dombek, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7516; b) A. M. English, K. R. Plowman, I. S. Butler, G. Jaouen, P. LeMaux, J. Y. Thepot, *J. Organomet. Chem.* 132 (1977) C 1.
 [48] W. Petz, *J. Organomet. Chem.* 146 (1978) C 23.
 [49] a) G. R. Clark, K. Marsden, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1206; b) G. R. Clark, K. Marsden, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* 338 (1988) 393.
 [50] Übersichtsartikel: a) I. S. Butler, A. E. Fenster, *J. Organomet. Chem.* 66 (1974) 161; b) I. S. Butler, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 359; c) P. V. Yanoff, *Coord. Chem. Rev.* 23 (1977) 183; d) S. Rajan, *J. Sci. Ind. Res.* 38 (1979) 648; e) P. V. Broadhurst, *Polyhedron* 4 (1985) 1801.
 [51] a) M. C. Baird, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1966, 267; b) M. C. Baird, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* 1967, 865.
 [52] a) A. E. Fenster, I. S. Butler, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 915; b) I. S. Butler, N. J. Coville, D. Cozak, *J. Organomet. Chem.* 133 (1977) 59.
 [53] M. Kubota, C. J. Curtis, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2277.
 [54] F. Faraone, P. Piraino, V. Marsala, S. Sergi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 859.
 [55] a) H. Werner, K. Leonhard, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 291; b) H. Werner, O. Kolb, R. Feser, U. Schubert, *ibid.* 191 (1980) 283.
 [56] a) H. Werner, O. Kolb, *Angew. Chem.* 91 (1979) 930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 865; b) O. Kolb, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 268 (1984) 49.
 [57] a) H. Werner, K. Leonhard, *Angew. Chem.* 91 (1979) 663; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 627; b) H. Werner, K. Leonhard, O. Kolb, E. Röttger, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1654.
 [58] a) M. Ebner, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem.* 97 (1985) 522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 518; b) H. Werner, M. Ebner, H. Otto, *J. Organomet. Chem.* 350 (1988) 257.
 [59] M. Ebner, H. Werner, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1449.
 [60] J. W. Dunker, J. S. Finer, J. Clardy, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* 114 (1976) C 49.
 [61] a) M. A. Andrews, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 496; b) J. Y. Saillard, D. Grandjean, P. Caillet, A. Le Beuze, *J. Organomet. Chem.* 190 (1980) 371.
 [62] J. Y. Saillard, G. Le Borgne, D. Grandjean, *J. Organomet. Chem.* 94 (1975) 409.
 [63] J. S. Field, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 2269.
 [64] S. Lotz, R. R. Pille, P. H. van Rooyen, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 3053.
 [65] H. Werner, O. Kolb, P. Thometzek, *J. Organomet. Chem.* 347 (1988) 137.
 [66] N. V. Sidgwick: *The Chemical Elements and Their Compounds*, Oxford Univ. Press, London 1950, S. 699.

- [67] a) R. B. King, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 25; b) J.-F. Guttenberger, *Chem. Ber.* 101 (1968) 403.
- [68] a) E. O. Fischer, R. J. J. Schneider, *J. Organomet. Chem.* 12 (1968) P 27; b) J. A. Dineen, P. L. Pauson, *ibid.* 71 (1974) 91.
- [69] L. Malatesta, F. Bonati: *Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley-Interscience, New York 1969.
- [70] I. Ugi (Hrsg.): *Isocyanide Chemistry*, Academic, New York 1971.
- [71] Neuere Übersichtsartikel über Isocyanidmetallkomplexe (siehe auch [69]): a) P. M. Treichel, *Adv. Organomet. Chem.* 11 (1973) 21; b) F. Bonati, G. Minghetti, *Inorg. Chim. Acta* 9 (1974) 95; c) S. J. Lippard, *Prog. Inorg. Chem.* 21 (1976) 91; d) Y. Yamamoto, *Coord. Chem. Rev.* 32 (1980) 193; e) E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 209.
- [72] G. F. Warnock, N. J. Cooper, *Organometallics* 8 (1989) 1826.
- [73] a) F. Klages, K. Mönkemeyer, *Chem. Ber.* 83 (1950) 501; b) W. Hieber, E. Böckly, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 262 (1950) 344.
- [74] J. Chatt, G. J. Leigh, N. Thankarajan, *J. Organomet. Chem.* 29 (1971) 105.
- [75] a) M. O. Albers, N. J. Coville, T. V. Ashworth, E. Singleton, H. E. Swanepeol, *J. Organomet. Chem.* 199 (1980) 55; b) N. J. Coville, M. O. Albers, T. V. Ashworth, E. Singleton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 408; c) M. O. Albers, N. J. Coville, C. P. Nicolaides, R. A. Webber, T. V. Ashworth, E. Singleton, *J. Organomet. Chem.* 217 (1981) 247; d) M. O. Albers, N. J. Coville, E. Singleton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 1069; e) *J. Organomet. Chem.* 326 (1987) 229.
- [76] E. P. Kündig, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 991.
- [77] V. W. Day, R. O. Day, J. S. Kristoff, F. J. Hirsekorn, E. L. Muettterties, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2571.
- [78] a) E. L. Muettterties, *Angew. Chem.* 90 (1978) 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 545; b) T. N. Rhodin, G. Ertl (Hrsg.): *The Nature of the Surface Chemical Bond*, North-Holland, Amsterdam 1979; c) C. K. Röfer-DePoorter, *Chem. Rev.* 81 (1981) 447.
- [79] A. Spencer, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 171 (1979) 219.
- [80] H. Werner, B. Heiser, U. Schubert, K. Ackermann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1517.
- [81] B. Heiser, A. Kühn, H. Werner, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1531.
- [82] U. Schubert, B. Heiser, L. Hee, H. Werner, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3151.
- [83] H. Werner, B. Heiser, C. Burschka, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3069.
- [84] a) E. M. Badley, J. Chatt, R. L. Richards, G. A. Sim, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1969, 1322; b) E. M. Badley, J. Chatt, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. A* 1971, 21.
- [85] a) R. J. Angelici, L. M. Charley, *J. Organomet. Chem.* 24 (1970) 205; b) J. S. Miller, A. L. Balch, J. H. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4613; c) A. L. Balch, J. S. Miller, *ibid.* 94 (1972) 417; d) D. J. Doonan, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 921; e) R. J. Angelici, P. A. Christian, B. D. Dombek, G. A. Pfeffer, *J. Organomet. Chem.* 67 (1974) 287.
- [86] C. H. Davies, C. H. Game, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 357.
- [87] a) F. Bonati, G. Minghetti, T. Boschi, B. Crociani, *J. Organomet. Chem.* 25 (1970) 255; b) B. Crociani, T. Boschi, M. Nicolini, U. Bellucco, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1292; c) B. Crociani, T. Boschi, G. G. Troilo, U. Croatto, *Inorg. Chim. Acta* 6 (1972) 655; d) J. S. Miller, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2069; e) G. A. Larkin, R. P. Scott, M. G. H. Wallbridge, *J. Organomet. Chem.* 37 (1972) C21.
- [88] a) P. R. Branson, M. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 1303; b) P. R. Branson, R. A. Cable, M. Green, M. K. Lloyd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 364.
- [89] D. J. Doonan, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4769.
- [90] J. Chatt, R. L. Richards, G. H. D. Royston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 1433.
- [91] a) F. Bonati, G. Minghetti, *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.* 1 (1971) 299; b) F. Bonati, G. Minghetti, E. Maiorica, *Gaz. Chim. Ital.* 102 (1972) 731; c) F. Bonati, G. Minghetti, *J. Organomet. Chem.* 59 (1973) 403.
- [92] Übersichtsartikel: K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [93] E. O. Fischer, H. J. Kollmeier, *Angew. Chem.* 82 (1970) 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 309.
- [94] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 587.
- [95] Y. Osamura, H. E. Schaeffer III, S. K. Gray, W. H. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1904.
- [96] P. S. Skell, F. A. Fagone, K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7862.
- [97] a) O. S. Mills, A. D. Redhouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1966, 444; b) *J. Chem. Soc. A* 1968, 1282.
- [98] R. B. King, M. S. Saran, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1052.
- [99] Übersichtsartikel: a) M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 59; b) A. B. Antonova, A. A. Johansson, *Usp. Khim.* 58 (1989) 1197.
- [100] N. E. Kolobova, A. B. Antonova, O. M. Khitrova, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* 137 (1977) 69.
- [101] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* 1 (1982) 974.
- [102] a) H. Werner, J. Wolf, F. J. Garcia Alonso, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* 336 (1987) 397; b) H. Werner, U. Brekau, *Z. Naturforsch. B* 44 (1989) 1438.
- [103] a) A. J. Deeming, S. Hasso, M. Underhill, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 1614; b) C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *ibid.* 1977, 477; c) M. Green, A. G. Orpen, C. J. Schaverien, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 37; d) T. Albiez, W. Bernhardt, C. von Schnerring, E. Roland, H. Bantel, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 120 (1987) 141.
- [104] R. B. King, M. S. Saran, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1811.
- [105] D. F. Marten, E. V. Dehmlow, D. J. Hanlon, M. B. Hossain, D. van der Helm, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4940.
- [106] W. A. Herrmann, C. Weber, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* 297 (1985) 245.
- [107] U. Schubert, J. Grönén, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1237.
- [108] a) A. Davison, J. P. Solar, *J. Organomet. Chem.* 155 (1978) C8; b) A. Davison, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7763; c) *ibid.* 102 (1980) 2455.
- [109] a) M. I. Bruce, R. C. Wallis, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) C1; b) M. I. Bruce, F. S. Wong, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 2203.
- [110] a) H. Berke, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 86; b) *Chem. Ber.* 113 (1980) 1370; c) H. Berke, P. Härtter, G. Huttner, J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* 219 (1981) 317.
- [111] a) A. N. Nesmeyanov, G. G. Aleksandrov, A. B. Antonova, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* 110 (1976) C36; b) A. B. Antonova, N. E. Kolobova, P. V. Petrovsky, B. V. Loshin, N. S. Obezuk, *ibid.* 137 (1977) 55.
- [112] M. I. Bruce, R. C. Wallis, *Aust. J. Chem.* 32 (1979) 1471.
- [113] H. Berke, P. Härtter, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 929.
- [114] K. R. Birdwhistell, S. J. Nieter Burgmayer, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7789.
- [115] J. Silvestre, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1461.
- [116] J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 95 (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 414.
- [117] a) F. J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem.* 97 (1985) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 406; b) A. Höhn, H. Otto, M. Dzallas, H. Werner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 852; c) A. Höhn, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 382 (1990) 255.
- [118] H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H. Otto, J. Wolf, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 722.
- [119] A. Höhn, unveröffentlicht; siehe auch [117c].
- [120] A. Höhn, H. Werner, *Angew. Chem.* 98 (1986) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 737.
- [121] a) H. Werner, A. Höhn, R. Weinand, *J. Organomet. Chem.* 299 (1986) C15; b) A. Höhn, H. Werner, *Chem. Ber.* 121 (1988) 881.
- [122] B. E. Boland-Lüssier, R. P. Hughes, *Organometallics* 1 (1982) 635.
- [123] J. Dewar, H. O. Jones, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 76 (1905) 573.
- [124] H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H. Otto, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1565.
- [125] G. Schmid, E. Welz, *Angew. Chem.* 89 (1977) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 785.
- [126] a) C. Zybill, G. Müller, *Angew. Chem.* 99 (1987) 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 669; b) *Organometallics* 7 (1988) 1368; c) kurzer Übersichtsartikel: C. Zybill, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 37 (1989) 248.
- [127] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.
- [128] H. Nöth, G. Schmid, *Allg. Prakt. Chem.* 17 (1966) 610; siehe auch [25a].
- [129] Übersichtsartikel: H. Nöth, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1603.
- [130] Übersichtsartikel: W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 167.
- [131] W. R. Roper, persönliche Mitteilung (September 1988).
- [132] G. R. Clark, K. Marsden, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6570.
- [133] a) W. T. Dent, L. A. Duncanson, R. G. Guy, H. W. Reed, B. L. Shaw, *Proc. Chem. Soc. London* 1961, 169; b) B. R. Penfold, B. H. Robinson, *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 73.
- [134] D. Lentz, I. Brüdgam, H. Hartl, *Angew. Chem.* 97 (1985) 115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 119.
- [135] G. Schmid, W. Petz, H. Nöth, *Inorg. Chim. Acta* 4 (1970) 423.
- [136] a) H. Werner, H. Kletzin, A. Höhn, W. Paul, W. Knaup, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* 306 (1986) 227; b) K. Röder, H. Werner, *ibid.* 362 (1989) 321.
- [137] K. Röder, H. Werner, *Chem. Ber.* 122 (1989) 833.
- [138] a) A. McCamley, R. N. Perutz, S. Stahl, H. Werner, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1690; b) S. Stahl, H. Werner, *Organometallics* 9 (1990) 1876.