

Komplexe mit substituentenfreien acyclischen und cyclischen Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Bismutliganden

Von Otto J. Scherer *

Professor Max Schmidt zum 65. Geburtstag gewidmet

Unter Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Bismutliganden verstand man bis vor kurzem fast ausschließlich Verbindungen wie R_3E , $R_2E(CH_2)_nER_2$ und $RC[(CH_2)_nER_2]_3$ ($E = P, As, Sb, Bi$), deren freies Elektronenpaar am E-Atom als 2e-Donor fungiert. Das Forschungsinteresse gilt aber zunehmend den substituentenfreien E_n -Liganden ($n = 1-6$), die bevorzugt aus EX_3 ($X = F, Cl, Br, Ph$), $E(SiMe_3)_3$, $(RAs)_n$, P_4S_3 , As_4S_4 , grauem Arsen und vor allem P_4 und As_4 erhältlich sind und die in Gegenwart bestimmter Übergangsmetallkomplexfragmente koordinativ stabilisiert werden können. In Zwei- und Dreikernkomplexen mit P_1 -, As_1 - und Sb_1 -Liganden treten M-E-Mehrfachbindungsanteile auf. E-Atome können aber auch teilweise oder vollständig in Hohlräumen der unterschiedlichsten Metallcluster eingeschlossen sein. Besonders häufig entstehen Metalltetrahedrane mit bis zu drei E-Atomen. Die mit Abstand größte Koordinationsvielfalt weisen neben den E_1 - die E_4 -Liganden auf, denen man sowohl in Form intakter Tetraeder als auch als Bestandteile von Ketten, Polycyclen, Würfeln und eines trigonalen Prismas begegnet. Die zu den carbocyclischen $(CH)_n$ - π -Systemen isoelektronischen Phosphor- und Arsenanaloge *cyclo*- E_n eignen sich als Liganden für Sandwich- ($n = 3, 4, 5$) und Tripeldeckerkomplexe ($n = 3, 5, 6$). Nicht zuletzt sind diese Verbindungen aufgrund ihrer Reaktivität und der Parallelen zur Organischen Chemie und Festkörperchemie bei Chemikern verschiedener Disziplinen auf reges Interesse gestoßen.

1. Einleitung

H. G. von Schnering wies 1981 in seinem faszinierenden Übersichtsartikel „Homonucleare Bindungen bei Hauptgruppenelementen“ darauf hin, daß „nichts die Einsicht in die Unteilbarkeit der Chemie mehr stört, als das Abstecken von Claims“^[1]. Mit der vor allem in den achtziger Jahren geglückten Synthese und Isolierung einer unerwarteten Vielzahl von Verbindungen mit (p-p) π -Mehrfachbindungen sowohl zwischen Elementen der ersten und höheren Achterperioden als auch zwischen Elementen der letzteren allein sowie dem 1982 von R. Hoffmann zusammenfassend beschriebenen Konzept der Isolobal-Analogie^[2] und dessen Anwendung in der Metallorganischen Chemie^[3] wurden immer tragfähigere Brücken zwischen der Anorganischen (Festkörper-, Hauptgruppen- und Nebengruppen-) Chemie, der Organischen und der Theoretischen Chemie geschlagen und damit die Unteilbarkeit der Chemie veranschaulicht. Als sehr nützliches heuristisches Prinzip erwies sich die Schrägbeziehung zwischen Kohlenstoff und Phosphor ($C \searrow P$). So kennt man heute durch die meisterhaften Arbeiten von Baudler et al.^[4] die zu den Alkanen, C_nH_{2n+2} , und Cycloalkanen, $(CH_2)_n$, analogen Polyphosphane, P_nH_{n+2} und $(PH)_n$, sowie durch ihre Strukturen beeindruckende polycyclische Organophosphane mit P- und PR-Bausteinen, die ihrerseits zu den Fragmenten CH und CH_2 ($CH_3 \triangleq PH_2$) iso(valenz)elektronisch und isolobal sind.

Nachdem das N_2 -Analogon P_2 ($:P \equiv P: \triangleq HC \equiv CH$) schon lange bekannt und spektroskopisch gut untersucht war, *trans*- $R-P \equiv P-R$, $R = 2,4,6-tBu_3C_6H_2$, als erstes kinetisch stabilisiertes Diphosphen-Derivat 1981 von Yoshifuji et al.^[5] isoliert und *cyclo*- E_3 ($E = P, As$) von Sacconis Gruppe

in Florenz^[6] sowie *cyclo*- P_6 (Hexaphosphabenzol) von H. Sitzmann in unserem Arbeitskreis^[7] sandwichartig stabilisiert worden waren, wuchs die Hoffnung, daß auch andere E_n -Einheiten ($E = P, As, Sb, Bi$), vor allem aber weitere zu den carbocyclischen π -Systemen $(CH)_n$ isoelektronische E_n -Ringe in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen stabilisierbar sein sollten. In diesem Übersichtsartikel werden die Ligandeneigenschaften „nackter“ acyclischer und cyclischer E_n -Bausteine zusammengefaßt und die Dynamik dieses Forschungsgebietes vorgestellt^[8].

2. E_1 -Liganden

2.1. Terminale Koordination (η^1 -E)

Beim Nachweis von Verbindungen mit einer Metall-Phosphor(Arsen)-Dreifachbindung (Typ I) ist man, im Gegensatz zu den eingehend untersuchten^[9], isolierbaren Phosphaalkinen $R-C \equiv P$, bislang noch auf Spekulationen angewiesen.



Während möglicherweise das Trimetallaphosphatetraederan $[W_3(\mu_3-P)(\mu-OR)_3(OR)_6]$ **10c**, $R = CH_2tBu$, aus $W_2(OR)_6$ und $(RO)_3W \equiv P$ gebildet wird^[10a], konnten bei der Cophotolyse des Mo_3As -Tetraedrans $[As\{Mo(CO)_2Cp\}_3]$ **10d** und $[CpM(CO)_2]$, $M = Co$ ^[10b], Rh ^[10c] (vgl. Abschnitt 2.2.2.3), unter anderem $[Cp(CO)_2Mo \equiv Mo(CO)_2Cp]$ und $[Cp_2(CO)_4Mo_2(\mu, \eta^2-As_2)]$ **33g** nachgewiesen werden (zur gezielten Synthese von **33g** siehe Abschnitt 3.1). Für die Bildung von **33g** wird eine Fragmentierung von **10d** in die beiden zum Acetylen isolobalen Dreifachbindungssysteme $LMo \equiv MoL$ ($L = Cp(CO)_2$) und $LMo \equiv As$ ($LMo \leftarrow \delta \rightarrow CH, P, As$) diskutiert. $LMo \equiv As$ könnte dann durch Dimeri-

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

sierung das isolierbare Mo₂As₂-Tetrahedran **33g** ergeben^[10b, c].

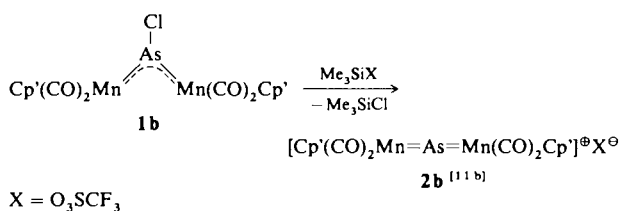
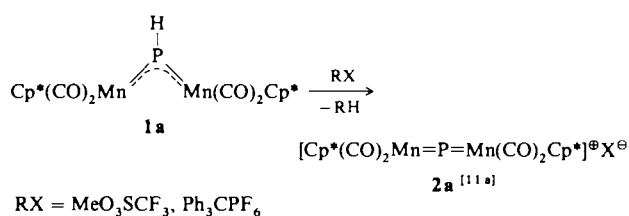
2.2. Verbrückende Koordination

2.2.1. Zweifach verbrückend (μ -E, allenartig)^[*]

Die ungewöhnliche, lineare Zweifachkoordination vom Typ **II** konnte kürzlich von *Huttner et al.* erstmals realisiert werden^[11].



Aus den Phosphiniden- und Arsinidenkomplexen **1a** bzw. **1b** erhält man durch Hydrid- bzw. Chlorid-Abspaltung die sehr hydrolyseempfindlichen Dimetallaphospha- bzw. -arsacumulene **2a**^[11a] bzw. **2b**^[11b].



Charakteristisch für Substanzklasse **2** ist eine im Vergleich zum Edukt **1** sehr viel kleinere Wellenlänge für den π - π^* -Übergang im UV-Spektrum (**1a** \rightarrow **2a**: 522 \rightarrow 411 nm^[11a], **1b** \rightarrow **2b**: 512 \rightarrow 380 nm^[11b]). In Einklang damit ist das ³¹P-NMR-Signal drastisch nach hohem Feld verschoben (**1a** \rightarrow **2a**: δ = 816 \rightarrow δ = 172^[11a]). Beide Befunde weisen auf eine Verstärkung der Mn-E- π -Bindung beim Übergang von **1** nach **2** hin. Die Röntgenstrukturanalyse des Cp*-Analogons

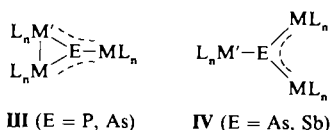
[*] Abkürzungen: Cp = η^5 -C₅H₅, Cp* = η^5 -C₅Me₅, Cp' = η^5 -C₅H₄Me, Cp'' = η^5 -C₅H₃Pr₂, Cp''' = η^5 -1,3-*i*Bu₂C₃H₃, Cp* = η^5 -C₅Me₅Et, triphos = MeC(CH₂PPh₂)₃, np₃ = N(CH₂CH₂PPh₂)₃, py = Pyridin; VE = Valenzelektronen, GE = Gerüstelektronenpaare.

von **2b**^[11b] belegt die Bindungsverstärkung ($d(\text{Mn-As})$ für **1b**(Cp') \rightarrow **2b**(Cp*) = 2.223 \rightarrow 2.147 Å) sowie die lineare Anordnung (Mn-As-Mn = 176.3(1)°) und rechtfertigt die Formulierung des Kations als Allen-Analogon, dessen Cp*(CO)₂Mn-Fragmente bezüglich der Mn-As-Mn-Achse um 88.5° gegeneinander verdreht sind.

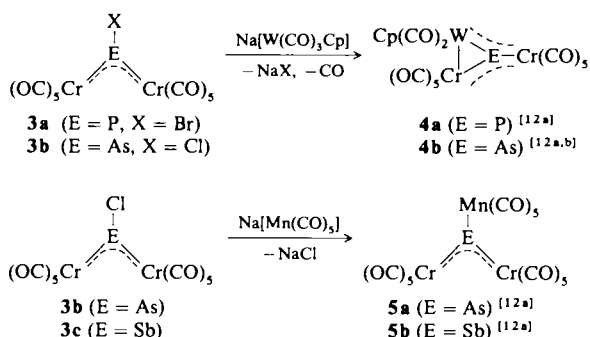
2.2.2. Dreifach verbrückend (μ_3 -E)

2.2.2.1. Trigonal-planares EM₃-Gerüst

Ein trigonal-planar koordiniertes E-Atom (E = P, As, Sb) wurde bei Komplexen vom Typ **III** und **IV** gefunden.



Charakteristisch für diesen Bindungstyp sind ein sp²-hybridisiertes E-Atom und ML_n-Komplexfragmente, die zur π -Bindung befähigt sind. Ideale Edukte sind daher die halogenhaltigen Phosphiniden-, Arsiniden- und Stibinidenkomplexe **3a–c**, deren Umsetzung mit einem metallorganischen Nucleophil unter Substitution des Halogens die Substanzklassen **4** und **5** ergibt^[12].

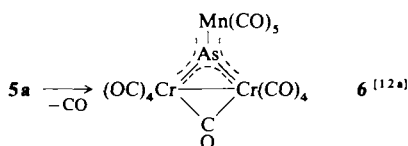


Die fünf Valenzelektronen des E-Atoms (E = P, As, Sb) gehen bei den cyclischen Dreikernclustern **4a, b** Bindungen mit zwei 16e- und einem 15e-Fragment ein. Die stabile 18e-Konfiguration am Wolframatom wird durch CO-Eliminierung und Bildung einer W-Cr-Bindung erreicht. Bei den acyclischen Komplexen **5** verteilen sich die fünf Valenzelektronen

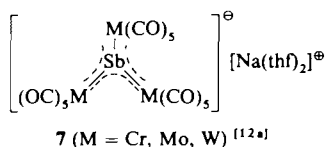


Otto J. Scherer, geboren 1933 in Amberg (Bayern), studierte von 1955 bis 1959 Chemie an der Technischen Hochschule Aachen und an der Universität München, wo er 1962 bei M. Schmidt promovierte. Anschließend ging er als wissenschaftlicher Assistent mit seinem Doktorvater nach Marburg und Würzburg. Nach seiner Habilitation im Jahre 1967 an der Universität Würzburg erfolgte 1968 die Ernennung zum Universitätsdozenten und 1970 die Berufung auf eine C4-Professur an der neugegründeten Universität Kaiserslautern. Schwerpunkte seiner Forschungstätigkeit sind das Studium der Ligandeneigenschaften von niederkoordinierten Phosphazenen sowie die koordinative Stabilisierung „nackter“ Phosphor- und Arsenliganden.

auf zwei 16e- und ein 17e-Fragment. Formal entspricht **5** einem klassischen Methylarsiniden- oder -stibinidenkomplex^[13], bei dem die CH₃-Gruppe durch das isolobale Mn(CO)₅-Fragment ersetzt ist. Charakteristisch für **4a** ist die extreme Tieffeldlage des ³¹P-NMR-Signals ($\delta = 945$), die durch die trigonal-planare Koordination des Phosphoratoms durch drei Metallatome hervorgerufen wird^[12a]. Sowohl bei **4a**, **b**^[12a, b] als auch bei **5a**^[12a] wurde röntgenstrukturanalytisch bestätigt, daß die stärksten E-M-Bindungen (**4a**, **b**: $d(\text{E-W}) \approx d(\text{E-Cr}_{\text{exo}}) < d(\text{E-Cr}_{\text{endo}})$; **5a**: $d(\text{As-Cr}) = 2.44/2.42 \text{ \AA}$, $d(\text{As-Mn}) = 2.52 \text{ \AA}$) zwischen E = P, As und den elektronenärmeren ML_n-Fragmenten auftreten. In Lösung geht **5a** bei Raumtemperatur langsam, bei 80 °C rasch unter Decarbonylierung in den cyclischen Dreikerncluster **6** über^[12a].

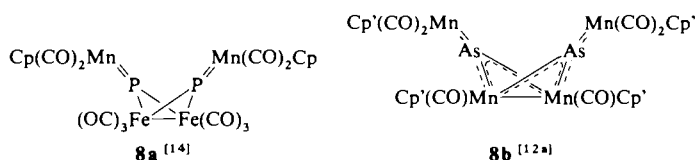


Setzt man **3c** mit den Decacarbonyldimetallaten Na₂[M₂(CO)₁₀] der sechsten Nebengruppe (Gruppe 6) in CH₂Cl₂ um, dann erhält man, nach Abziehen des Lösungsmittels, mit THF die extrem luftempfindlichen, wenig stabilen Salze **7**^[12a].



Die Strukturparameter der Chromverbindung sowie die intensive Farbe der Salze **7** belegen eine Sb-M(d-p) π -Mehrzentrenwechselwirkung.

Auch bei den aus [Cp(CO)₂Mn(PBr₃)] und Fe₂(CO)₉ oder photochemisch aus dem Cp'-Derivat des Komplexes **42**^[27h] (siehe Abschnitt 3.3.) hergestellten Clustern **8a**^[14] und **8b**^[12a] mit E₂M₂-Schmetterlingsstruktur findet man die planare μ_3 -E-Koordination mit E-M- π -Bindungsanteilen.

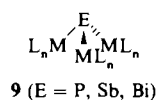


Aus den Bindungslängen der isoelektronischen Moleküle **8a** und **8b**, die unterschiedliche 14e-ML_n-Fragmente als „Flügelachse“ enthalten, wird deutlich, daß in **8a** der π -Bindungsanteil offensichtlich stärker auf die exocyclische Doppelbindung ($\bar{d}(\text{P-Mn}) = 2.10$, $\bar{d}(\text{P-Fe}) = 2.18 \text{ \AA}$) lokalisiert ist. Wie **4a** weist auch **8a** ein ³¹P-NMR-Signal bei extrem tiefem Feld ($\delta = 977$) auf^[14].

2.2.2.2. Trigonal-pyramidales EM₃-Gerüst

Diese Variante der μ_3 -E-Koordination läßt sich in Komplexen ohne und mit Metall-Metall-Bindung zwischen den

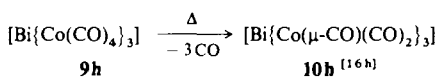
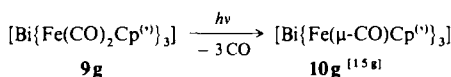
ML_n-Fragmenten unterteilen. Denkt man sich in den pyramidalen Hauptgruppenelement-Verbindungen E(CH₃)₃ E = P, Sb, Bi, formal jede CH₃-Gruppe durch ein isolobales 17e-ML_n-Fragment ersetzt, dann erhält man Substanzklasse **9**.



9	E	ML _n (17e)	Lit.
a	P	Mo(CO) ₃ Cp	[15a]
b	Sb	Mo(CO) ₃ Cp	[15b]
c [*]	Sb	Fe(CO) ₂ Cp	[15b, c]
d [*]	Bi	Mo(CO) ₃ Cp'	[15d]
e	Bi	Mn(CO) ₅	[15e]
f	Bi	Fe(CO) ₂ (PPh ₃)(NO)	[15f]
g [*]	Bi	Fe(CO) ₂ Cp'	[15g]
h [*]	Bi	Co(CO) ₄	[15f, h]

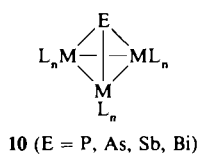
[*] Röntgenstrukturanalyse

Bei der Synthese von **9**^[15] bevorzugt man die Umsetzung von EX₃, X = F, meist Cl, Br, mit den entsprechenden Carbonylmatalen Na(K)[ML_n]. Vereinzelt^[15f, h] werden auch die Zweikernkomplexe L_nM-ML_n, z. B. Co₂(CO)₈, als Quelle für das 17e-ML_n-Fragment verwendet. Das bei **9** noch vorhandene freie Elektronenpaar an E reagiert mit S₈, BF₃ · OEt₂^[15a] und M(CO)₅(thf), M = Cr, W^[15c]. Durch photochemische^[15g] oder thermische^[16h] CO-Eliminierung können die „offenen“ Bi-Verbindungen **9g** und **9h** in die geschlossenen tetraedrischen Cluster **10** mit 15e-ML_n-Fragmenten überführt werden.



2.2.2.3. Tetrahedrane mit EM₃-Gerüst

Sämtliche Cluster des Koordinationstyps **10** haben 50 VE und können formal sowohl vom tetraedrischen 60 VE-Molekül [Ir(CO)₃]₄ als auch vom P₄(E₄)-Tetraeder (20 VE) durch Austausch der isolobalen Einheiten P(E) \leftrightarrow Ir(CO)₃ (allgemein 15e-ML_n-Fragment) abgeleitet werden.

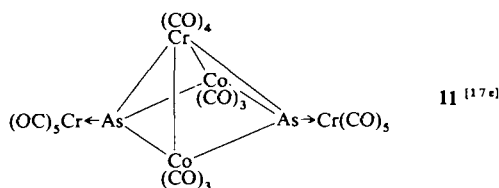


10	E	ML _n (15e)	Lit.
a	P	Ir(PF ₃) ₃	[16a]
b	P	Co(CO) ₃	[16b]
c [*]	P	W(OCH ₂ tBu) ₃	[10a]
d	As	Co(CO) ₃	[16c]
e [*]	As	Mo(CO) ₂ Cp	[16d]
f [*]	Bi	Ir(CO) ₃	[16g]
g [*]	Bi	Fe(CO)Cp'	[15g]
h [*]	Bi	Co(CO) ₃	[16h, i]

[*] Röntgenstrukturanalyse

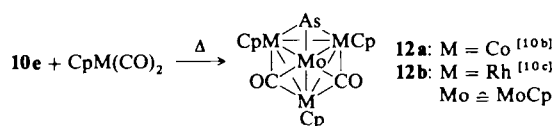
Zur Herstellung (für **10g** und **10h** siehe Substanzklasse **9**) der Cluster **10** werden als Quelle für die E-Liganden PF₃^[16a], P₄ oder EX₃, X = Cl, Br, I (E = P^[10a, 16b], As^[16c], Bi^[16g]), sowie graues Arsen^[16d] verwendet. Edukte für das 15e-ML_n-Fragment sind IrCl₃^[16a], [Co(CO)₄]⁺^[16b, c], [Ir(CO)₄]⁺^[16g],

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$ ^[16d] sowie $[\text{W}_2(\text{OCH}_2t\text{Bu})_6(\text{HNMe}_2)_2]$ ^[10a]. Vom Antimon kennt man nur anionische Komplexe des Typs **10**, z. B. $[(\text{OC})_4\text{Fe} \leftarrow \text{Sb}\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_3(\mu\text{-H})]^{2-}$ **10i**^[16e], bei dem das freie Elektronenpaar am Sb-Atom zusätzlich an ein $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment koordiniert. Edukte für die Synthese von **10i** sind $[\text{Sb}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_4]^{3-}$ **16a** und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ^[16e]. Das strukturell verwandte 50VE-Cluster-Anion $[\text{Bi}\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_3(\mu_3\text{-CO})]^\ominus$ **10j**^[16f] mit zusätzlicher μ_3 -CO-Haube bildet sich aus NaBiO_3 und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Methanol. Die Alkylierung von **10j** mit $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{CF}_3$ ergibt $[\text{Bi}\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_3(\mu_3\text{-COCH}_3)]$, ein ungeladenes BiFe_3 -Tetraeder mit einem μ_3 -Methoxyalkylidin-Liganden als 3e-Donor^[17a]. Gut untersucht ist für einen Großteil von **10** die weitere Koordination zum μ_4 -Typ $[(\text{L}_n\text{M})_3\text{E} \rightarrow \text{M}'\text{L}_n]$ ^[16b, 17b-f]. Derartige Cluster können auch auf ganz anderem Wege, nämlich durch Reaktion von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PBr}_3)]$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $[(\text{OC})_3\text{Cr}]_2\text{AsCl}$ mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, aufgebaut werden. Dabei entstehen die Trimetalltetrahedrane $[(\text{OC})_3\text{Co}]_3\text{E} \rightarrow \text{M}'\text{L}_n$, $\text{E} = \text{P}$, $\text{M}'\text{L}_n = \text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ und $\text{E} = \text{As}$, $\text{M}'\text{L}_n = \text{Cr}(\text{CO})_5$ ^[17e]. Ändert man bei der Umsetzung des Arsinidenkomplexes mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ die Reaktionsführung geringfügig ab, dann erhält man den Cluster **11**, dessen (idealisiert) quadratisch-pyramidales $\text{As}_2\text{Co}_2\text{Cr}$ -Gerüst strukturell charakterisiert wurde^[17e] (vgl. Komplex **14**).



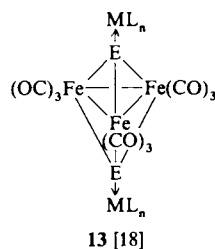
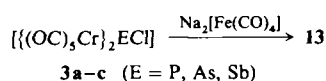
Bei dem aus $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ und PCl_3 hergestellten Anion $[\mu\text{-CO}\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_3\text{P} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4]^\ominus$ werden die 50 VE des Tetrahedrangerüsts von drei $14\text{e-Fe}(\text{CO})_3$ -Fragmenten, einer CO-Brücke, dem P-Atom sowie der negativen Ladung zur Verfügung gestellt^[17f].

10b^[16b] und **10d**^[16c] neigen zur Cyclotrimerisierung unter Erhaltung des tetraedischen EM_3 -Gerüsts und Eliminierung von drei Molekülen CO. **10e**^[16d] ergibt bei der Co-thermolyse mit $\text{CpM}(\text{CO})_2$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$, die Cluster **12a, b** mit trigonal-bipyramidalem Gerüst^[10b, c]. **12b** enthält zusätzlich ein an das freie Elektronenpaar des As-Atoms koordiniertes $\text{CpRh}(\text{CO})$ -Fragment.



2.2.2.4. Trigonale Bipyramiden mit EM_3E -Gerüst

Die M_3 -Basis des *closo*-Clustertyps **13**^[18a] besteht bevorzugt aus drei $14\text{e-Fe}(\text{CO})_3$ -Fragmenten. Zur Synthese von **13** setzt man **3** mit $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ um, wobei im Falle von **13a** das terminale $\text{Cr}(\text{CO})_5$ - durch ein $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment verdrängt wird.

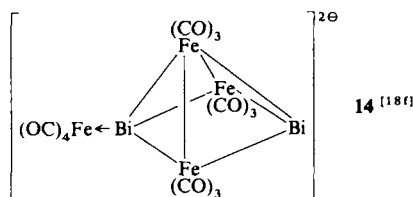


13	E	ML_n	Lit.
a	P	$\text{Cr}(\text{CO})_5$ ($1 \times \text{Fe}(\text{CO})_4$)	[18a]
b	P	$\text{Mo}(\text{CO})_5$	[18a]
c	P	$\text{W}(\text{CO})_5$	[18a]
d [*]	P	$\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$	[18a]
e	As	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	[18a]
f [*]	As		[18b, c]
g	Sb	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	[18a]
h [*]	Bi		[18d]

[*] Röntgenstrukturanalyse

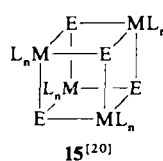
13a-c entstehen in höherer Ausbeute aus $(\text{OC})_5\text{M}(\text{PX}_3)$, $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ^[18a]. Die bemerkenswerte Umwandlung von einem μ_3 -P- in einen μ_4 -P-Komplex beobachtet man bei der Bildung von **13d**^[18a] aus **8a** und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. **13d** entsteht formal aus **8a** durch Verbrückung der beiden P-Atome des P_2Fe_2 -Gerüsts durch ein $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment und Knüpfung zweier weiterer Fe-Fe-Bindungen. Am längsten bekannt ist der ML_n -freie Komplex **13f**, der sich sowohl aus AsF_3 und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ^[18b] als auch aus AsX_3 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ^[18c], und $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ synthetisieren läßt. Edukte für die zu **13f** isoelektronischen Cluster **13h**^[18d] und $[\text{Bi}\{\text{M}(\text{CO})_3\}_3\text{Bi}]$, $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ^[18e], sind NaBiO_3 und $\text{Na}[\text{HFe}(\text{CO})_4]$ bzw. $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$.

Bei der Umsetzung von $[\text{Bi}\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_3\text{Bi}]$ **13h**^[18d] mit $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ entsteht unter Öffnung einer Fe-Fe-Bindung $[\text{Bi}_2\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ **14**^[18f], ein Cluster-Anion vom *nido*-Typ (vgl. Komplex **11**) mit quadratisch-pyramidalem Bi_2Fe_3 -Gerüst (Röntgenstrukturanalyse) und terminal gebundenem $\text{Fe}(\text{CO})_4$.



2.2.2.5. Cubane mit E_4M_4 -Gerüst

Übergangsmetall-Cluster mit mehr oder weniger stark verzerrtem Cuban-Gerüst nehmen eine Schlüsselstellung ein^[19]. Elemente der 5. Hauptgruppe (Gruppe 15) bilden bevorzugt Cubane vom A_4B_4 -Typ (Substanzklasse **15**).



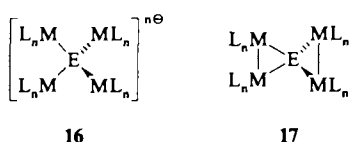
15	E	ML_n	Lit.
a	P	CoCp	[20a]
b	P	NiCp'	[20b]
c	As	NiCp'	[20b]
d	As	MoCp	[78d]
e	Sb	$\text{Co}(\text{CO})_3$	[20c]
f	Bi	$\text{Co}(\text{CO})_3$	[20d]

1970 gelang *Dahl et al.*^[20c] mit dem aus $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und SbCl_3 in Methanol unter CO/H_2 -Druck hergestelltem **15e** die erste Synthese eines derartigen E_4M_4 -Cubans. Die Komplexe **15d**^[178d] und **15f**^[20d] entstehen bei der Thermolyse von $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2\{\mu-(\text{AsMe})_5\}]$ bzw. $[\text{Bi}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_3]$ **9h**, **15a**^[20a] und **15b,c**^[20b] bei der Cothermolyse von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ bzw. $[\text{Cp}'\text{Ni}(\text{CO})]_2$ mit E_4 , $\text{E} = \text{P, As}$. Bevorzugte ML_n -Bausteine sind zu E isolobale 15e-Fragmente. Von den durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Cubanen **15a**^[20a], **15e**^[20c] und **15f**^[20d] weist **15a** mit dem 14e-CoCp-Fragment erwartungsgemäß die stärkste Verzerrung auf. Neben zwei sehr kurzen $\text{Co}\cdots\text{Co}$ -Abständen auf gegenüberliegenden Flächendiagonalen (Mittelwert 250 pm) findet man noch vier kurze $\text{P}\cdots\text{P}$ -Abstände (Mittelwert 257 pm^[20a]).

2.2.3. Vierfach verbrückend (μ_4 -E)

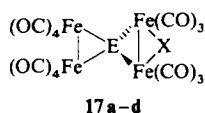
2.2.3.1. Tetraedrische EM_4 -Gerüste

Auch dieser Koordinationstyp läßt sich in Mehrkernkomplexe ohne (Substanzklasse **16**) und mit M-M-Bindung (Spirocyclen **17**) unterteilen.



Bei den anionischen Komplexen **16** ist E bislang auf Sb und Bi , ML_n auf $\text{Fe}(\text{CO})_4$ und $\text{Co}(\text{CO})_4$ beschränkt. $[\text{Sb}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_4]^{3-}$ **16a**^[16e] läßt sich z. B. aus SbCl_3 oder SbCl_5 und $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, $[\text{Bi}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_4]^{3-}$ **16b**^[21a] aus NaBiO_3 und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in methanolischer KOH herstellen. $[\text{Bi}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_4]^-$ **16c**^[21b] entsteht aus BiCl_3 und $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$; die Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{Co}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit $[\text{Bi}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_3]$ **9h** führt zu $[\text{Cp}_2\text{Co}][\text{Bi}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_4]$ **16d**^[21c], einem paramagnetischen Komplex mit zehn Elektronen am Bi -Atom. Die tetraedrische Umgebung des Sb - und Bi -Zentrums wurde bei **16a–d** durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen. Strukturell nicht gesichert sind dagegen die kationischen Komplexe^[15f] $[\text{Sb}\{\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)\}_4]^+$ und $[\text{Sb}\{\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\}_4]^+$.

Bevorzugte ML_n -Fragmente sind bei der Substanzklasse **17** $\text{Fe}(\text{CO})_n$ -Bausteine. So reagieren PX_3 , $\text{X} = \text{Cl, Br}$, und $i\text{Pr}(\text{H})\text{PCH}_2\text{PH}_2$ sowie AsCl_3 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu den spirocyclischen Komplexen **17a–d**.



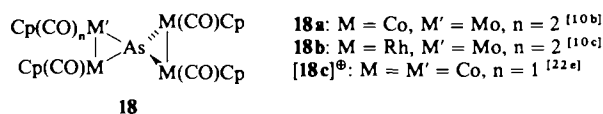
17	E	X	Lit.
a ^[*]	P	Cl	[22a]
b ^[*]	P	Br	[18a]
c ^[*]	P	PMeiPr	[22b]
d ^[*]	As	Cl	[22a]

[*] Röntgenstrukturanalyse

Bei der Umsetzung von SbCl_3 mit $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ oder $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]^{2-}$ erhält man den Doppelspiro-Mehrkerncluster $[\{(\text{OC})_8\text{Fe}_2(\mu_4\text{-Sb})\}_2\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_2]$ **17e**^[22c], dessen Struktur

sich von **17a** ableiten läßt, wenn man P durch Sb und den 3e-Liganden X durch das 3e-Donorfragment $\{(\text{OC})_4\text{Fe}\}_2\text{Sb}$ ersetzt. **17e** weist ein zentrales SbFe_2Sb -Gerüst mit Schmetterlingsstruktur auf^[22c]. Beim Bi-Mehrkerncluster $[\{(\text{OC})_8\text{Ru}_2\}(\mu_4\text{-Bi})(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}]$ **17f**^[22d], der aus $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}[\text{Ru}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]$ in Methanol synthetisiert wird, bleibt das spirocyclische Grundgerüst ebenfalls erhalten. Anstelle eines 3e-Donors X verbrücken H und $\text{Ru}(\text{CO})_4$, d. h. Fragmente des dreikernigen Ru -Eduktes, eine Ru-Ru-Kante ^[22d].

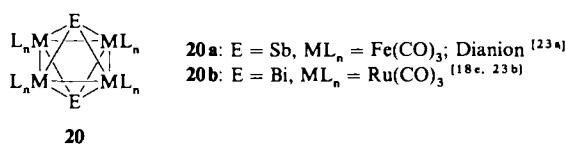
Die röntgenstrukturanalytisch charakterisierten ungeladenen Arsa-Spirocyclen **18a, b** und das Kation **18c** entstehen bei der Cophotolyse von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_3(\mu_3\text{-As})]$ **10e**^[16d] mit $[\text{CpM}(\text{CO})_2]$, $\text{M} = \text{Co, Rh}$ ^[10b, c], bzw. bei der Umsetzung von $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ mit AsF_3 ^[22e].



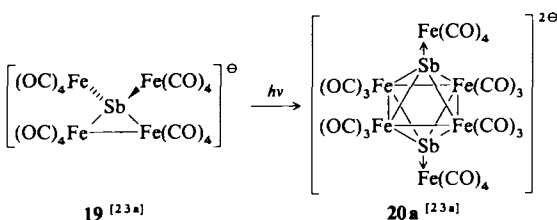
Bei diesen anorganischen Pendants des Spiropentans wird bei **18a, b** der „Elektronenüberschuß“ des Spirozentrums (As statt C) vom 15e-Fragment des Molybdäns kompensiert; im symmetrischen Kation **18c** liegt stattdessen ein zum C -Atom isoelektronisches und isolobales kationisches As^+ -Spirozentrum vor.

2.2.3.2. Quadratisch-bipyramidales EM_4E -Gerüst

Denkt man sich in einem Oktaeder mit sechs 14e- ML_n -Fragmenten *trans*-Positionen durch Sb - oder Bi -Atome ersetzt, dann erhält man als Prototyp der quadratisch-pyramidalen μ_4 -E-Koordination den *closo*-Cluster **20b** ($n + 1 = 7$ GEP).

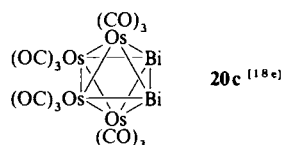


Das Dianion **20a** mit zusätzlicher Koordination am Sb -Atom bildet sich unter anderem photochemisch aus **19**, dessen μ_4 - Sb -Atom stark verzerrt tetraedrisch von den Fe -Atomen umgeben ist^[23a].



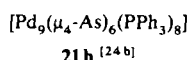
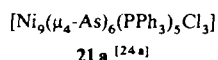
Während bei dem aus $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ synthetisierten Cluster **20b** die vier Ru -Atome in einer Ebene liegen^[18c, 23b], findet man beim elektronenreicheren Anion **20a** (8 GEP = $n + 2$ -Typ) eine Faltung des Fe_4 -Vierrin-

ges^[23a]. Das für die Substanzklasse **20** ebenfalls denkbare *cis*-Isomer **20c** läßt sich beim schwersten Homologen der Gruppe 8 realisieren^[18e].

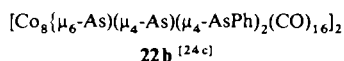
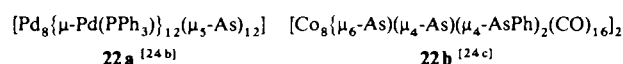


20c besteht aus einem Os₄-Schmetterlingsgerüst, das durch eine Bi₂-Einheit überbrückt ist [*d*(Bi-Bi) = 3.017(2) Å, vgl. Abschnitt 3].

Bei den röntgenographisch charakterisierten kubisch-innenzentrierten Clustern **21a, b** sind alle Würfelflächen durch μ₄-As-Liganden überdacht^[24a, b]. Edukte für ihre Synthese sind [NiCl₂(PPh₃)₂] und PhAs(SiMe₃)₂ bzw. [Pd₃(μ₃-S)₂Cl₂(PPh₃)₄] und As(SiMe₃)₃.



Zusätzlich zur verzerrt-tetraedrischen μ₄-As-Koordination findet man bei den komplizierter aufgebauten Makroclustern **22a, b** auch die flächenüberbrückende μ₅-As-Koordination^[24b] sowie μ₆-As-Atome bei eckenverknüpften Tetraedern^[24c].



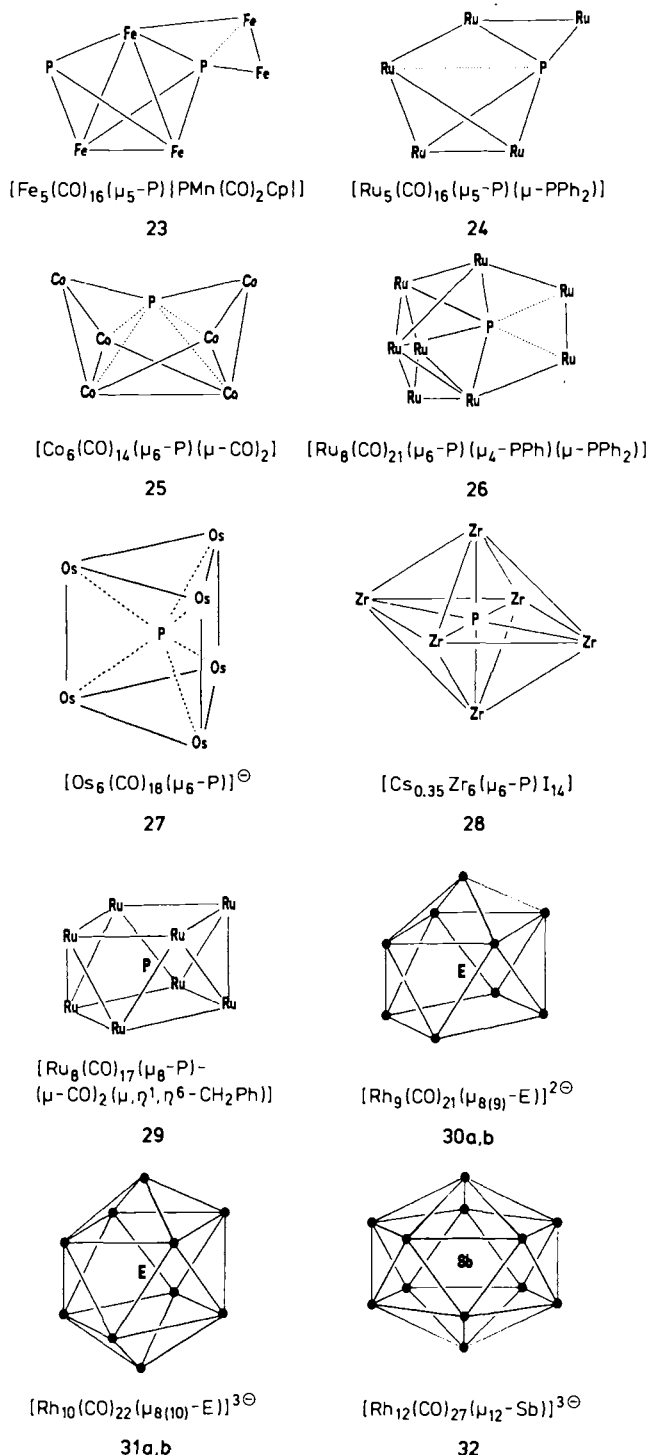
Als Quellen für die nackten As-Atome dienen bei **22a** As(SiMe₃)₃, bei **22b** *cyclo*-(PhAs)₆, die mit [PdCl₂(PPh₃)₂] bzw. [Co₂(CO)₈] zur Reaktion gebracht werden.

2.2.4. Cluster mit semi-interstitiellem P- und interstitiellem E-Atom (E = P, As, Sb)

Teilweiser und/oder vollständiger Einbau von E_i in offene und geschlossene Metallpolyeder ergibt für P_i die in ihrer Strukturvielfalt faszinierenden Cluster **23–32** (Schema 1). Ersetzt man das P-Atom durch seine größeren Homologen (Kovalenzradius: P = 110, As = 121, Sb = 141, Bi = 146 pm), dann bieten einem interstitiellen As-Atom noch das ein- und zweifach überdachte quadratische Antiprisma aus Rh-Atomen (**30b, 31b**), dem Sb-Atom jedoch nur noch das verzerrte Rh₁₂-Ikosaeder (**32**) genügend Innenraum. Bei allen Clustern mit semi-interstitiellem P-Atom lassen sich Teile der Schmetterlingsstruktur erkennen.

Für die Koordinationspolyeder von **27–31** finden sich bemerkenswerte Parallelen in den Festkörperstrukturen von metallreichen Phosphiden^[26]. Bei den aus **27**^[25d] und Ph₃PAu⁺ bzw. FeCl₃ herstellbaren Clustern [Os₆(CO)₁₈(μ₆-P)(μ-AuPPh₃)] **27a**^[25d] und [Os₆(CO)₁₈(μ₆-P)(μ-Cl)] **27b**^[25k] zeigt die Kristallstruktur, daß bei **27a** eine intakte Dreieckskante von **27**, bei **27b** eine geöffnete verbrückt wird. Fenske-Hall-Rechnungen an Modellverbindungen (Ru statt Os) von **27** und **27b** weisen die Wechselwirkung des tangen-

tialen Cl-Atomorbitals mit dem antibindenden Ru-Ru-LUMO von [Ru₆(CO)₁₈P][−] als entscheidend aus; dadurch erhöht sich bei **27b** die Gerüstelektronenzahl auf 92^[25k]. Die röntgenographisch bestimmten längeren Metall-P-Abstände sind bei den Clustern **23–26** durch punktierte Linien gekennzeichnet. Bei **30** und **31** sind dies die Rh-P-Abstände zu den Hauben^[25g–i]. Temperaturabhängige Multikern-NMR-Studien^[25l] zeigen für die Substanzklassen **30** und **31** bei höheren Temperaturen sowohl Fluktuation der CO-Liganden als auch des Polyedergerüsts; derartige dynamische



Schema 1. Schematische Darstellungen der Polyedergerüste von Clustern mit semi-interstitiellem P- (**23–26**) und interstitiellem P-, As- und Sb-Atom (**27–32**).

Prozesse laufen bei **32** in Lösung sogar noch bei -97°C schnell ab^[25i].

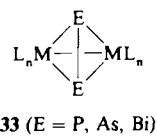
Edukte für die E_1 -Liganden sind: $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PCl}_3)]$ (für **23**)^[18a], $[\text{Ru}_3(\text{CO})_n(\text{PPh}_2)(\text{H})]$ (für **24**, **26**)^[25a, c], PCl_3 (für **25**)^[25b], $[\text{Os}_6\text{H}_2(\text{CO})_{21}(\text{PH})]$ (für **27**)^[25d], roter Phosphor (für **28**)^[25e], HPPH_2 (für **29**)^[25f] sowie Ph_3E , $\text{E} = \text{P, As, Sb}$ (für **30–32**)^[25g–j].

3. E_2 -Liganden

3.1. $\mu_3\eta^2$ -Koordination (4e-Donor)

3.1.1. Tetrahedrane mit E_2M_2 -Gerüst

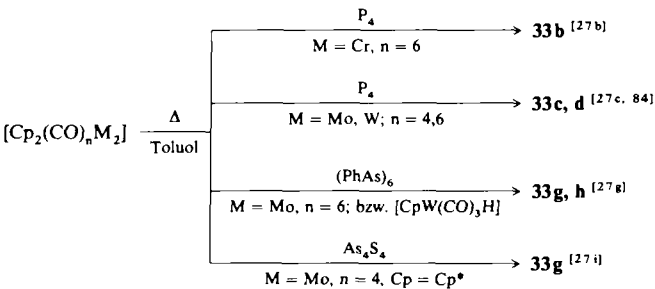
Die zum Acetylen isoelektronischen P_2 , As_2 und Bi_2 bilden mit $15e\text{-ML}_n$ -Fragmenten bevorzugt die tetraedrischen Cluster **33** mit side-on-kordiniertem E_2 -Liganden.



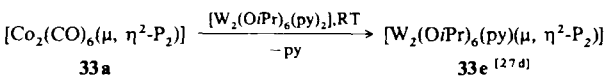
33	E	ML _n	Lit.
a	P	Co(CO) ₃	[16b, 27a]
b	P	Cr(CO) ₂ Cp	[27b]
c	P	Mo(CO) ₂ Cp	[27c]
d	P	W(CO) ₂ Cp	[84]
e[*]	P	W(OiPr) ₃	[27d]
f	As	Co(CO) ₃	[27e, f]
g	As	Mo(CO) ₂ Cp(*)	[27g, h, i]
h	As	W(CO) ₂ Cp	[27g, h]
i	Bi	Mo(CO) ₂ Cp(*)	[27j]

[*] enthält noch einen py-Liganden

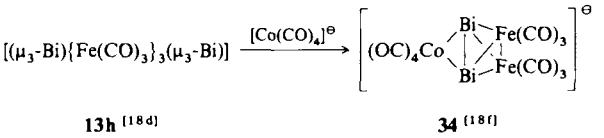
$[(\text{OC})_3\text{Co}]_2(\mu_3\eta^2\text{-As}_2)$ **33f**, das erste Beispiel für diese Substanzklasse, wurde bereits 1969 aus $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und AsCl_3 hergestellt^[27e] und in Form seiner Derivate $[\text{Co}_2(\text{CO})_{6-n}(\text{PPh}_3)_n(\mu_3\eta^2\text{-As}_2)]$ (**33f'**, $n = 1$, **33f''**, $n = 2$) röntgenographisch (Tabelle 1) charakterisiert^[27f]. Als E_2 -Quelle dienen bei den phosphorhaltigen Clustern P_4 ^[16b, 27b, c] und PX_3 , $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ^[16b], bei den arsenhaltigen werden *cyclo*-(AsPh)₆^[27g], die $\mu_3\text{-As}$ -Dreikerncluster **4b, c**^[12a, b] (bei **4c** ist W durch Mo ersetzt) und As_4S_4 ^[27i] eingesetzt. **33i** bildet sich photochemisch aus $[\text{Bi}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}\}_3]$ **9d**^[15d]. Die $15e\text{-ML}_n$ -Fragmente des Cr, Mo und W lassen sich bevorzugt nach folgenden Thermolysereaktionen gewinnen:



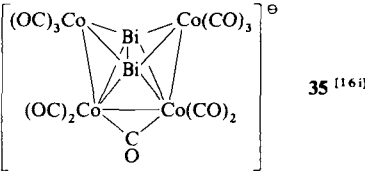
Bemerkenswert ist die Übertragung einer E_2 -Einheit von **33**, die bislang anhand eines Beispiels beschrieben wurde^[27d].



Setzt man den trigonal-bipyramidalen Cluster **13h** mit $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ um, dann entsteht unter formalem Ersatz eines $\text{Fe}(\text{CO})_3$ - durch ein $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Fragment und gleichzeitiger Knüpfung einer Bi-Bi-Bindung das überbrückte Tetraederanion **34**^[18f] (vgl. **14**).



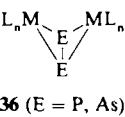
Drei flächenverknüpfte Tetraeder bilden das Bi_2Co_4 -Gerüst des paramagnetischen Anions **35**^[16i], das sich unter anderem bei der Umsetzung von BiCl_3 mit $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ isolieren läßt.



Die für die Tetrahedrane **33** charakteristische Valenzelektronenzahl 40 (*nido*-Typ mit $(n + 2)\text{-GEP}$) wird bei **34** dadurch erreicht, daß $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ die beiden fehlenden Elektronen zur Verfügung stellt.

3.1.2. Verbindungen mit E_2M_2 -Schmetterlingsgerüst

Charakteristisch für die E_2M_2 -Gerüstvariante **36** sind $14e\text{-}$ und $16e\text{-ML}_n$ -Fragmente.

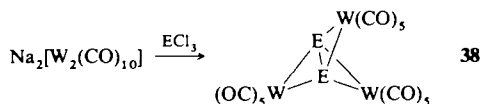
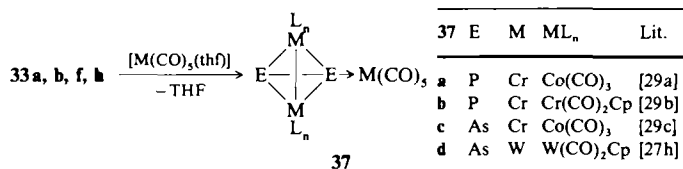


36	E	ML _n	Lit.
a	P	Ni(Et ₂ PCH ₂) ₂	[28a]
b	P	Ni(PEt ₃) ₂	[28b]
c	P	Pt(PEt ₃) ₂	[28c]
d	As	Pd(PPh ₃) ₂	[24b]
e	As	Mn(CO) ₂ Cp*	[28d]

Während **36e** bei der Thermolyse des Arsinidenkomplexes $[\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{AsH}]$ entsteht^[28d], werden **36a–d** aus $[\text{Cl}_2\text{Ni}(\text{Et}_2\text{PCH}_2)_2]$ ^[28a] oder $[\text{Cl}_2\text{M}(\text{PR}_3)_2]$, $\text{M} = \text{Ni, Pt}$; $\text{R} = \text{Et}$ ^[28b, c]; $\text{M} = \text{Pd}$, $\text{R} = \text{Ph}$ ^[24b] und $\text{E}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{E} = \text{P, As}$ oder $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[28b, c] synthetisiert.

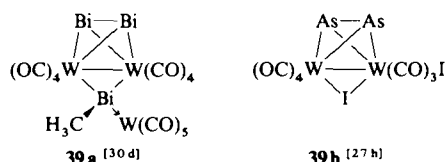
3.2. 6e-Donor- E_2 -Liganden

Neben den Komplexen **37** mit zusätzlicher Koordination am E-Atom eines E_2M_2 -Tetraedrans **33** kennt man noch die sternförmigen Moleküle **38**, bei denen die ungewöhnliche $\mu_3\eta^2\text{-E}_2$ -Koordination realisiert ist.



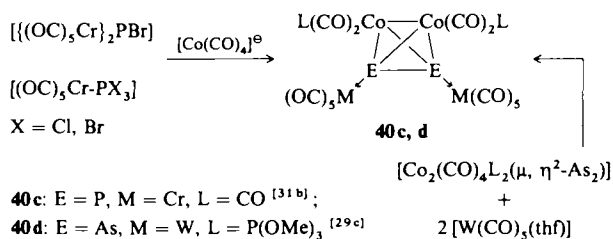
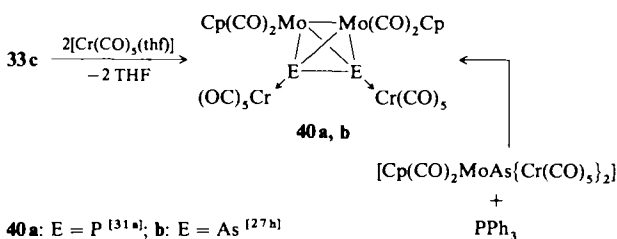
38 a: E = As [30 a]; b: E = Sb [30 b]; c: E = Bi [30 c]

38 c entsteht auch bei der Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBiCl}_2$ mit $\text{Na}_2[\text{W}(\text{CO})_5]$, eine Reaktion, die gleichzeitig das kantenverbrückte Bi_2W_2 -Tetrahedran 39 a ergibt [30 d]. Der vergleichbare As_2W_2 -Cluster 39 b [$d(\text{As}-\text{As}) = 2.305(10) \text{ \AA}$] mit Iodbrücke bildet sich aus 38 a und Iod [27 b].

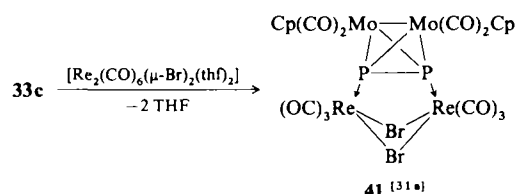


3.3. 8e-Donor-E₂-Liganden

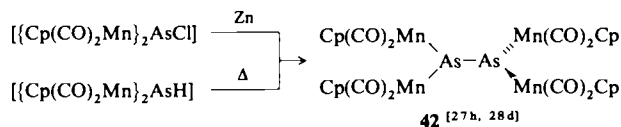
Die zahlreichen, anhand einzelner Beispiele vorgestellten Komplexe 40, in denen beide E-Atome des E₂M₂-Gerüsts zusätzlich koordiniert sind, können sowohl aus den Tetrahedran-Vorstufen 33 als auch direkt in der Koordinations-sphäre der Übergangsmetalle aufgebaut werden.



Ein verbrückend koordiniertes E₂M₂-Gerüst liegt bislang nur im Komplex 41 [31 a] vor.



42, bei dem ein As₂-Ligand an vier 16e-Fragmente koordiniert ist, entsteht durch reduktive Kupplung [27 h, 28 d].



Röntgenstrukturanalytisch findet man, daß bei 42 die beiden 3z-4e-Mn≡As≡Mn-Hälften um 75.9° gegeneinander verdreht und somit nicht zu einer π-π-Wechselwirkung befähigt sind. Die As-As-Bindungslänge von 2.445(4) Å (vgl. Tabelle 1) sowie die planare As-Umgebung weisen auf das Vorliegen eines Diarsiniden-Liganden $\cdot\text{As}-\text{As}\cdot$ hin [27 b].

3.4. Strukturelle und theoretische Aspekte

Beim Vergleich der Röntgenstrukturdaten (Tabelle 1) fällt auf, daß sich die E-E- und M-M-Abstände eines E₂M₂-Tetrahedrans beim Übergang vom 4e(μ, η²)- zum 8e(μ, η^{2:1:1})-

Tabelle 1. ³¹P{¹H}-NMR-Daten (δ-Werte, J in Hz, 85% H₃PO₄ ext.) sowie E-E- und M-M-Bindungslängen [Å] von ausgewählten Beispielen mit E₂M₂-Gerüst.

Verbindung	³¹ P	E-E	M-M	Lit.
33 a'	$[(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)\text{Co}]_2\text{P}_2$	2.019(9)	2.574(3)	[27 a]
33 c	$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2\text{P}_2]$	-42.9(s)	3.022(1)	[27 c]
33 e	$[(i\text{PrO})_6(\text{py})\text{W}_2\text{P}_2]$	2.154(4)	2.695(1)	[27 d]
33 f'	$[(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)\text{Co}_2\text{As}_2]$	2.273(3)	2.594(3)	[27 f]
33 g	$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2\text{As}_2][\text{a}]$	2.311(3)	3.039(2)	[27 g, h]
33 i	$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2\text{Bi}_2]$	2.838(1)	3.167(2)	[27 j]
36 a	$[\{\text{Et}_1\text{PCH}_2\}_2\text{Ni}]_2\text{P}_2[\text{a}]$	2.121(6)	2.908(3)	[28 a]
36 d	$[\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}\}_2\text{As}_2]$	2.274	3.46(M...M)	[24 b]
36 e	$[\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{As}_2]$	2.225(1)	4.02(M...M)	[28 d]
37 b	$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2(\text{P}_2)\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}]$	2.052(2)	2.996(1)	[29 b]
38 a	$[\{(\text{CO})_5\text{W}\}_2\text{As}_2]$	2.279(4)		[30 a]
38 b	$[\{(\text{CO})_5\text{W}\}_2\text{Sb}_2]$	2.663(3)		[30 b]
38 c	$[\{(\text{CO})_5\text{W}\}_2\text{Bi}_2]$	2.818(3)		[30 c]
40 b	$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\text{As}_2)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$	2.310(3)	3.064(3)	[27 h]
40 c	$[\{(\text{CO})_5\text{Co}\}_2(\text{P}_2)\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}_2]$	2.060(5)	2.565(3)	[31 b]
40 d	$[\{(\text{CO})_5(\text{MeO})_3\text{PCo}\}_2(\text{As}_2)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$	2.28(1)	2.59(2)	[29 c]
41	$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\text{P}_2)\{\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu-\text{Br})_2\}]$	-78.5(s)	3.077(2)	[31 a]
42	$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\}_4\text{As}_2]$	2.445(4)		[27 h]

[a] Zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle.

E₂-Donorliganden nur unwesentlich ändern (z. B.: **33a'**/**40c**, **33c/41** und **33g/40b**). Deutlich länger wird *d*(Bi-Bi), wenn man von den ungeladenen Tetrahedranen **33i** (2.838(1) Å)^[27j] und **39a** (2.796(1) Å)^[30d] zu den Anionen **34** (3.092(2) Å)^[18f] und **35** (3.088(1) Å)^[16i] übergeht.

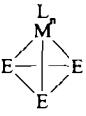
Die side-on-Koordination eines E≡E-Liganden führt, wie auch EH-Rechnungen an N₂-Komplexen^[32] zeigen, erwartungsgemäß zu einer Verlängerung der E-E-Bindung. So findet man beispielsweise beim Tetrahedran **33e** (Tabelle 1) einen um 0.26 Å längeren P-P-Abstand als im unkomplexierten P₂[*d*(P≡P)_{exp.} = 1.894, *d*(P≡P)_{ber.} = 1.896 Å^[33]]. Bei den Metallphosphiden mit P₂⁴⁻-Hanteln beträgt *d*(P-P) ca. 2.23 Å^[34].

Am Beispiel der Modell-Substanzklasse [Co₂(CO)₆E₂], E = P, PH und PCr(CO)₃, wurde mit EH-Rechnungen analysiert, welche Kriterien für die Tetrahedran- oder verschiedene Schmetterlingsstrukturen (vgl. **36** mit **8a**) bestimmend sind^[35]. Analoge Rechnungen an den Modellverbindungen (L₅W)₃As₂, L = CO, zeigen, daß bei der Substanzklasse **38** der E₂-Ligand zusätzlich zu den vier π-Elektronen sein σ-Bindungspaar zur Koordination zur Verfügung stellt^[30a].

4. E₃-Liganden

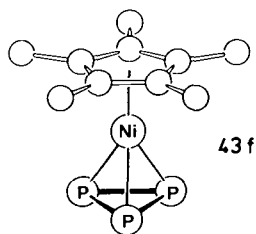
4.1. Einkernkomplexe mit *cyclo*-E₃-Liganden

Zu den interessantesten Verbindungen der Tetrahedranreihe [(L_nM)₄-_nE_n], *n* = 1, 2, 3, gehört die metallärmste Substanzklasse **43** mit einem *cyclo*-E₃-Liganden. Mit **43a-h** wird je ein typisches Beispiel für die unterschiedlichsten ML_n-Fragmente (bevorzugt 15e) vorgestellt.

 43 (E = P, As)	43	E	ML _n	Lit.
	a	P	Mo(CO) ₂ Cp	[27c]
	b	P	W(OCH ₂ tBu) ₃ (HNMe ₂)	[10a, 36a]
	c	P	Co(CO) ₃	[16b]
	d	P	Co(triphos)	[6, 36b]
	e	P	Ni(triphos) [a]	[6, 36b]
	f	P	NiCp*	[20b]
	g	As	Mo(CO) ₂ Cp*	[27i]
	h	As	Co(CO) ₃	[36c]

[a] Kation

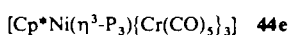
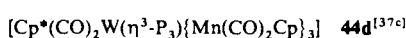
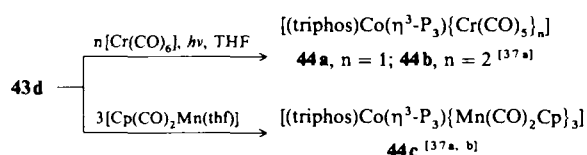
Wie bei den E₂M₂-Tetrahedranen war es auch hier der Arbeitskreis *Dahl*, dem mit der Synthese von [(OC)₃Co(η³-As₃)] **43h**^[36c] aus (MeAs)₃ und [(Co₂(CO)₈] (200 °C, CO-Druck) das bahnbrechende Experiment gelang. **43a, c, g** fallen im Gemisch mit den E₂M₂-Clustern **33a, c, g** an. **43b**^[10a] und **10c** entstehen bei der Thermolyse von [W₂(OCH₂tBu)₆(HNMe₂)₂] mit P₄, das auch, neben P₄S₃,



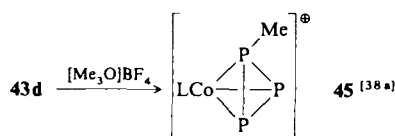
für **43d, e** als P₃-Quelle dient; die (triphos)M-Fragmente werden aus [M(H₂O)₆][BF₄]₂, M = Co, Ni und triphos aufgebaut^[6, 36b]. Edukte für den „klassischen“ Sandwichkomplex **43f**^[20b] sind [Cp*Ni(μ-CO)]₂ und P₄.

4.1.1. Reaktivität des *cyclo*-P₃-Liganden

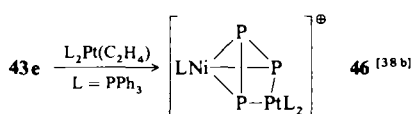
An das freie Elektronenpaar eines jeden Dreiring-P-Atoms können erwartungsgemäß weitere Metallkomplexfragmente koordiniert werden^[37a, b].



Bei dem zu **44c** analogen **44d** konnte ³¹P-NMR-spektroskopisch die gehinderte Rotation (Δ*G*[‡] bei der Koaleszenztemperatur *T*_c ≈ 330 K ca. 55 kJ · mol⁻¹) der *cyclo*-P₃-Scheibe nachgewiesen werden^[37c]. Mit überschüssigem [Cr(CO)₅(thf)] bildet **43f** den vollständig *P*-koordinierten Komplex **44e**^[20b]. Während bei der Alkylierung^[38a] von **43d** der P₃-Ring intakt bleibt, beobachtet man bei der Umsetzung des kationischen Komplexes **43e** mit L₂Pt(C₂H₄) die Öffnung einer P-P-Kante^[38b].

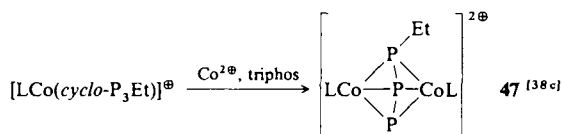


L = triphos



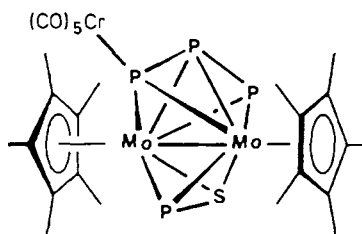
L = triphos

Setzt man das Ethylderivat von **45** mit Co²⁺ und triphos um, dann läßt sich im Zweikernkomplex **47** EtP₃, das Phosphor-Analogon des Ethylazids, stabilisieren^[38c].



L = triphos

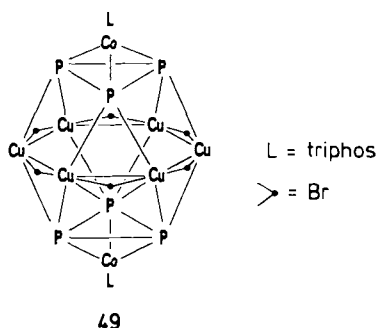
47 weist eine gewisse Parallele zu **48** auf, das sich neben [Cp*(CO)₂Mo(η³-P₃)], [{Cp*(CO)₂Mo}₂(μ, η²-P₂)] und [Cp*₂Mo₂P₂S₃] bei der Cothermolyse von [Cp*(CO)₂Mo]₂ und P₄S₃ bildet^[39].



48

Charakteristisch für die Komplexe **45** bis **48** sind die röntgenographisch belegten, deutlichen Unterschiede in den P-P- und M-P-Bindungslängen (Tabelle 2).

Der EtP₃-Ligand von **47** weist – wie temperaturabhängige ³¹P-NMR-Messungen zeigen – eine bemerkenswerte Ringschluß-Ringöffnungs-Dynamik auf^[38c]. Ein besonders schönes Beispiel für eine Clusteraufbau-Reaktion ist die Umsetzung von [(triphos)Co(η³-P₃)] **43d** mit CuBr zum beeindruckenden „Mehrschichten-Sandwich“ **49**, der aus ei-

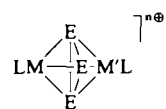


49

nem Cu₆-Mitteldeck und zwei *cyclo*-P₃-Decks [$\bar{d}(\text{P-P}) = 2.03(1) \text{ \AA}$] aufgebaut ist^[40]. Alternativ kann das Cu₆P₆-Gerüst auch als kuboktaedrischer Cluster beschrieben werden.

4.2. Zweikernkomplexe mit *cyclo*-E₃-Liganden

Einen Meilenstein auf dem Gebiet der Komplexe mit nackten E_n-Liganden stellen die von Sacconi et al.^[6] erstmals synthetisierten Tripeldeckerkomplexe **50** mit *cyclo*-E₃-Mitteldeck (E = P, As) dar. Typische Beispiele sind **50a–f**^[6].



50: E = P, As, L = triphos

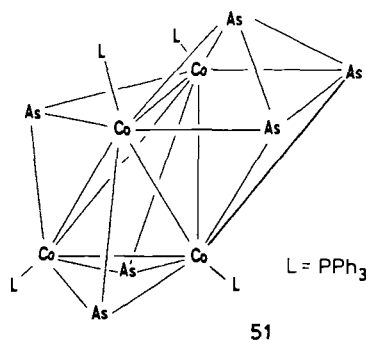
50	E	M	M'	n	VE	Lit.
a	P	Co	Co	2	31	[6]
b	P	Ni	Ni	2	33	[6]
c	P	Pd	Pd	1	34	[6, 41]
d[a]	P	Co	Fe	2	30	[6]
e	P	Co	Ni	2	32	[6]
f	As	Co	Co	2	31	[6]

[a] L = MeC(CH₂PEt₂)₃ am Fe

Die homonuclearen Komplexe **50a, b, c, f** werden aus [M(H₂O)₆]²⁺, M = Co, Ni oder [PdCl₂(PBU₃)₂], triphos und E₄, E = P, As^[6] oder As₄S₃^[42] hergestellt. **43d** läßt sich mit einem so erzeugten [(triphos)Ni]²⁺-Fragment zum „gemischten“ Tripeldeckerkomplex **50e** aufstocken^[6], wobei der *cyclo*-P₃-Ligand als π-Donor fungiert. Mit NaBH₄ kön-

nen einige dieser Komplexe zum Monokation reduziert werden^[6]. Cyclovoltammetrisch läßt sich z. B. **50a** sowohl oxidieren (30 VE) als auch reduzieren (32, 33 VE)^[6]. Komplexe mit 31 bis 33 VE sind paramagnetisch^[6]. Eine Ausnahme ist [(triphos)Ni(P₃)Rh(triphos)]²⁺, ein 32 VE-Komplex mit stark verzerrtem P₃-Mitteldeck [$\bar{d}(\text{P-P}) = 2.15\text{--}2.31 \text{ \AA}$]^[6]. Hier und beim kantengeöffneten 32 VE-Zweikernkomplex **47**^[38c] wird durch eine Jahn-Teller-Verzerrung die zweifache Entartung des HOMOs aufgehoben, wodurch der Triplett- in einen Singulett-Grundzustand übergeht^[6, 38c].

Wendet man auf die Tripeldecker **50**, welche die klassische 30/34e-Regel^[43] befolgen, die Wade/Mingos-Elektronenzählregeln^[44] für *closo*-Dreieckspolyeder an, dann zeigt sich, daß nur die 30e-Spezies **50d** die für eine trigonale Bipyramide (n + 1-Typ) notwendigen 6 GEP aufweist. Auch *cyclo*-As₃ kann Baustein eines Mehrkernclusters sein. Das Gerüst des aus [CoCl₂L₂] und PhAs(SiMe₃)₂ synthetisierten **51**^[46]



51

setzt sich aus einem dreifach As-überdachten Co₄-Tetraeder zusammen, dessen vierte Fläche mit einem As₃-Liganden ein Oktaeder aufspannt [$\bar{d}(\text{As-As}) = 2.463(2) \text{ \AA}$].

4.3. Spektroskopische, strukturelle und theoretische Aspekte

Bei den Einkernkomplexen **43** findet man bei **43f** (Tabelle 2) und [(triphos)Pd(η³-P₃)]BF₄ **43i**, $\delta = -132.9(\text{q})$ ^[36b], die stärkste Entschirmung des ³¹P-NMR-Signals. Letzteres ist im vergleichbaren Zweikernkomplex **50c** um $\Delta\delta \approx 200$ hochfeldverschoben. Die sehr kleinen ¹J(MP)-Kopplungskonstanten [**43b**: ¹J(¹⁸³W³¹P) = 16 Hz^[10a], [(triphos)Rh(η³-P₃)] **43j**: ¹J(¹⁰³Rh³¹P) = 13 Hz^[36b]] weisen auf einen überwiegend π-gebundenen η³-P₃-Liganden hin.

Die Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen, daß der Mittelwert der P-P-Abstände bei den Einkernkomplexen **43** im engen Bereich von 2.100–2.155 Å liegt und die Aufstockung zum Tripeldeckerkomplex mit μ,η³-P₃-Mitteldeck eine nur geringfügige Verlängerung zur Folge hat; ein Trend, der auch bei den wenigen Vergleichsdaten für die As-Komplexe zu erkennen ist (Tabelle 2). Der im K₄P₃^[47] für die gewinkelte, symmetrische P₃-Kette des 19e-Radikalanions P₃⁴⁻ gefundene P-P-Abstand von 2.183 Å unterscheidet sich – im Gegensatz zum P-P-P-Winkel – nur geringfügig vom $\bar{d}(\text{P-P})$ des P₃-Liganden bei **47** (2.16 Å^[38c]) und **48** (2.20 Å^[39]). Bei den Zweikernkomplexen **50** mit *cyclo*-E₃-Mitteldeck liegen die M···M-Bindungslängen im nichtbindenden Bereich.

Tabelle 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (δ -Werte, J in Hz, 85% H_3PO_4 ext.) sowie E-E- und M-M-Bindungslängen [\AA] von ausgewählten Beispielen mit $\text{E}_3\text{M}_{1(2)}$ -Gerüst.

Verbindung		^{31}P	E-E[a]	M-M	Lit.
43a	$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MoP}_3][\text{b}]$	− 351.5(s)	2.127		[27 c, 45]
43b	$[(\text{Me}_2\text{NH})(t\text{BuCH}_2\text{O})_3\text{WP}_3]$	− 205.2(s), $^1J(\text{WP})16$	2.155		[10 a, 36 a]
43d	$[(\text{triphos})\text{CoP}_3]$	− 276.2(m)	2.141		[6, 36 b]
43e	$[(\text{triphos})\text{NiP}_3]\text{BF}_4$	− 155.7(q), $^2J(\text{PP})14$	2.122		[6, 36 b]
43f	$[\text{Cp}^*\text{NiP}_3]$	− 141.8(s)	2.100		[20 b]
43g	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{MoAs}_3]$		2.375		[27 i]
43h	$[(\text{CO})_3\text{CoAs}_3]$		2.372		[36 c]
44d	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{WP}_3\{\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_3]$	− 154.5(t), − 234.0(d) (243 K), $^1J(\text{PP})248$	2.139		[37 c]
45	$[(\text{triphos})\text{Co}(\text{P}_3\text{Me})]\text{BF}_4$	− 121.0(t), − 342.2(d) $^1J(\text{PP})362$	$2 \times 2.08(2)$ $1 \times 2.17(2)$		[38 a]
46	$[(\text{triphos})\text{Ni}(\text{P}_3\text{PtL}_2)]\text{BPh}_4$	− 103.5(m)	2.17, 2.53($\text{P} \cdots \text{P}$)		[38 b]
47	$[\{(\text{triphos})\text{Co}\}_2(\text{P}_3\text{Et})](\text{BF}_4)_2$	317(d) 399(d), − 131(t) (221 K) $J(\text{PP})280/300$	2.21, 2.11[c] 2.62($\text{P} \cdots \text{P}$)		[38 c]
48	$[\{\text{Cp}^*\text{Mo}\}_2(\text{PS})\{\text{P}_3\text{Cr}(\text{CO})_3\}]$	[d]	2.109(7), 2.286(6)	2.676(1)	[39]
50a	$[\{(\text{triphos})\text{Co}\}_2\text{P}_3](\text{BPh}_4)_2$		2.18[c]	3.86[c]	[6]
50c	$[\{(\text{triphos})\text{Pd}\}_2\text{P}_3]\text{BPh}_4$	− 334.0(sept) $^2J(\text{PP})20$	2.14[c]	4.33[c]	[6, 41]
50f	$[\{(\text{triphos})\text{Co}\}_2\text{As}_3](\text{BPh}_4)_2$		2.43[c]	3.91[c]	[6]

[a] Mittelwert (Ausnahmen: **45–48**). [b] Zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle. [c] Standardabweichungen $< 0.01 \text{ \AA}$. [d] ABMX-Spinsystem beim Edukt $[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}]$.

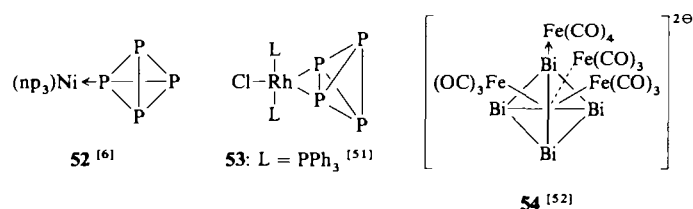
Ab-initio-Rechnungen für das Azid-homologe 16e^- -Anion P_3^\ominus ergeben, daß das gewinkelte Isomer nur geringfügig instabiler als das lineare ist^[48].

EH-Rechnungen an den Modellkomplexen $[\text{LM}(\mu, \eta^3\text{-P}_3)\text{-ML}]^n$ ^[6, 49a] weisen die Wechselwirkungen zwischen den xz- und yz-Metallorbitalen (e'' -Kombinationen des $\text{LM} \cdots \text{ML}$ -Systems) und den z-Orbitalen des Phosphors (e'' -Orbitalsatz des *cyclo*- P_3 -Fragments) als entscheidend aus. Analoge Rechnungen wurden auch an den 32 VE-Modellkomplexen $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{M}(\text{E}_2\text{S})\text{M}(\text{PH}_3)_3]^n$, $\text{E} = \text{P, As}$, durchgeführt^[50].

5. E_4 -Liganden

5.1. E_4 -Tetraeder ($\text{E} = \text{P, Bi}$) als Liganden

Von den drei denkbaren Koordinationsarten eines E_4 -Tetraeders konnten im Falle von P_4 die terminale η^1 - und die kantenüberbrückende η^2 -, im Falle von Bi_4 die flächenüberbrückende η^3 -Koordinationsart realisiert werden.



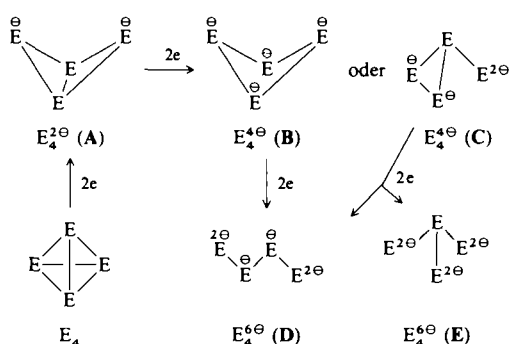
Edukte für **52**^[6] und **53**^[51] sind neben P_4 die Komplexe $[(\text{np}_3)\text{Ni}]$ und $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3]$; **54** bildet sich bei der Umsetzung von $[\text{Bi}\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_3(\mu_3\text{-CO})]^\ominus$ **10j**^[16f] mit CO ^[52].

Röntgenographisch findet man bei **52–54** charakteristische Unterschiede in den E-E-Bindungslängen. Während bei **52** $\bar{d}(\text{P}_{\text{ap}}\text{-P}_{\text{bas}})$ mit 2.20 \AA um 0.1 \AA länger als $\bar{d}(\text{P}_{\text{bas}}\text{-P}_{\text{bas}})$ ist^[6], findet man bei **54** sogar einen Unterschied von ca. 0.3 \AA [$\bar{d}(\text{Bi}_{\text{ap}}\text{-Bi}_{\text{bas}}) = 3.47$, $\bar{d}(\text{Bi}_{\text{bas}}\text{-Bi}_{\text{bas}}) = 3.16 \text{ \AA}$]; ein Trend, der mit den EH-Rechnungen für $[\text{Bi}_4(\mu_3\text{-FeL}_3)_3]^{2\ominus}$, $\text{L} = \text{CO}$, im Einklang steht^[52]. Die side-on-Koordination

der zur $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClRh}]$ -Ebene annähernd senkrechten P_4 -Kante führt bei **53** zu einer Bindungsverlängerung auf 2.462 \AA . Von den verbleibenden fünf P-P-Kanten ist die der längsten gegenüberliegende mit 2.188 \AA geringfügig kürzer als die anderen, bei denen $\bar{d}(\text{P-P})$ mit 2.21 \AA dem P-P-Abstand im weißen Phosphor entspricht^[51]. Die an den Modellkomplexen $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{Ni}(\eta^1\text{-P}_4)]$ ^[6] und $[(\text{H}_3\text{P})_2\text{ClRh}(\text{P}_4)]$ ^[51, 53] durchgeführten EH-Rechnungen erlauben für $\eta^2\text{-P}_4$ keine eindeutige Unterscheidung^[53] zwischen intakter oder durch oxidative Insertion geöffneter P-P-Kante (vgl. die Komplexe **55** und **56**). Für die Struktur der in der Gasphase nachgewiesenen Intermetallaggregate M_6Sb_4 , $\text{M} = \text{Na, Cs}$, wird ein von einem Alkalimetall-Oktaeder umgebener tetraedrischer Sb_4 -Keim vorgeschlagen^[54].

5.2. E_4 -Liganden, die sich formal durch Öffnung von Kanten in einem E_4 -Tetraeder ableiten lassen

Denkt man sich in einem E_4 -Tetraeder drei Kanten sukzessive durch eine 2e^- -Reduktion geöffnet, dann gelangt man zu den Zintl-Ionen^[11, 55] $\text{E}_4^{n\ominus}$, $n = 2, 4, 6$ ($\text{E} = \text{P, As, Sb, Bi}$).

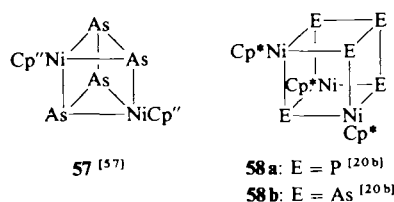
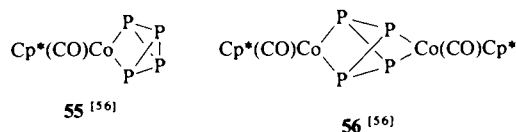


Schema 2. Vom E_4 -Tetraeder abgeleitete $\text{E}_4^{n\ominus}$ -Bausteine. $\equiv\text{E}$ weist ein, $=\text{E}^\ominus$ zwei und $-\text{E}^{2\ominus}$ drei freie Elektronenpaare auf.

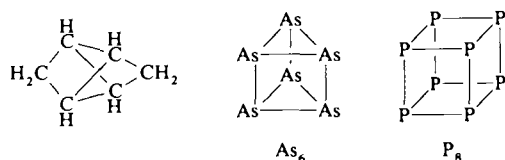
Geht man von einer kovalenten Betrachtungsweise aus, dann ergibt die sukzessive, homolytische E-E-Bindungsspaltung in einem E_4 -Tetraeder die formal A-E entsprechenden

ungeladenen Spezies ($\equiv \ddot{\text{E}} \cdot \cong$ zweibindig, $-\ddot{\text{E}} \cdot \cong -\ddot{\text{E}} \cong$ einbindig).

Von den E_4^{2-} -Bausteinen aus Schema 1 konnten bislang A, B, D und E in Form der Verbindungen **55** (A)^[56], **56** (B)^[56], **57** (D)^[57] und **58** (E)^[20b] koordinativ stabilisiert werden.



Nach dem Isolobal-Prinzip^[2] können z. B. **56**–**58** formal vom Tricyclo[2.2.0.0^{2,5}]hexan ($\text{Cp}(\text{CO})\text{Co} \leftarrow \text{CH}_2$, $\text{P} \leftarrow \text{CH}$) sowie den noch hypothetischen Molekülen Hexaarsaprisman und E_8 -Cuban, E = P, As ($\text{CpNi} \leftarrow \text{P, As}$) abgeleitet werden.

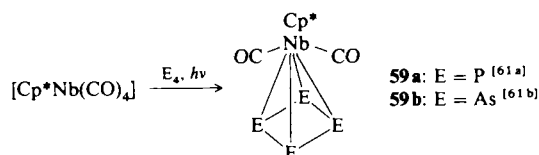


Beim Vergleich von **55** und **56** mit **53**^[51], einem Komplex mit intakter P_4 -Kante, weisen die ^{31}P -NMR^[56]- und Röntgenstrukturdaten der Cobaltatetraphosphatrimetacycloalkane **55** [$d(\text{P} \cdots \text{P}) = 2.61 \text{ \AA}$] und **56** [$d(\text{P} \cdots \text{P}) = 2.57 \text{ \AA}$] auf eine einfache (P_4^{2-}) bzw. doppelte (P_4^{4-}) oxidative Addition von P_4 hin^[56]. Die für das massenspektrometrisch nachgewiesene K_2P_4 ^[58a] vorgeschlagene P_4^{2-} -Schmetterlingsstruktur (A in Schema 2) konnte für HP_4^{2-} ^[58b] ^{31}P -NMR-spektroskopisch bewiesen werden.

Im verzerrten Dinickelatetraarsaprisman **57**^[57] ist $\bar{d}(\text{As}-\text{As})$ mit 2.40 \AA geringfügig kürzer als der Vergleichswert von 2.44 \AA im ebenfalls verzerrten Trinickelapentaarsacuban **58b**^[20b]. Die bemerkenswerteste Teilstruktur in den Cubanen **58** ist der tripodartige E_4 -Tetraeder entspricht. Dies führt erwartungsgemäß zu einer Aufweitung des E-E-E-Winkels von 60° auf ca. 82° ; identisch mit den Bindungslängen in P_4 und As_4 sind dagegen $\bar{d}(\text{E}-\text{E})$ von 2.21 in **58a** und 2.44 \AA in **58b**^[20b]. **58a** weist eine interessante Parallele zur Festkörperstruktur von $\text{La}_6\text{Ni}_6\text{P}_{17}$ auf^[59], in der 16 P-Atome formal vier trigonal-pyramidale P_4^{3-} -Einheiten bilden und das siebzehnte P-Atom als P^{3-} fungiert. Die entsprechenden Ni-P- und P-P-Abstände stimmen in beiden Molekülen nahezu überein. Die Bindungs-Topologie von binären und ternären Übergangsmetall-Polyphosphiden wurde anhand kantenlokalisierter Modelle untersucht^[60].

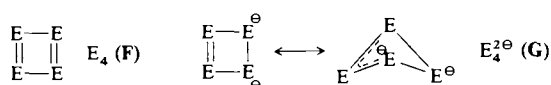
Die Synthese von **56**–**58** gelingt durch Thermolyse von $[\text{Cp}^*\text{M}(\mu\text{-CO})_2]$, M = Co^[56], Ni^[20b] sowie $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu\text{-CO})_2]$ ^[57] mit P_4 bzw. As_4 .

Zur koordinativen Stabilisierung von Tetraphospha- und Tetraarsacyclobutadien eignete sich bislang nur das 14e-Fragment $\text{Cp}^*\text{Nb}(\text{CO})_2$.



Die leicht verzerrte, quadratische E_4Nb -Pyramide von **59** kann nach den Wade/Mingos-Elektronenzählregeln^[44] als ein *nido*-Cluster ($n + 2 = 7 \text{ GEP}$) betrachtet werden; der Mittelwert der E-E-Abstände (**59a**: 2.16 \AA ^[61a], **59b**: 2.38 \AA ^[61b]), liegt im Erwartungsbereich für einen sandwich-artig koordinierten *cyclo*- E_4 -Liganden.

In Analogie zum Cyclobutadien^[62] und dessen allylartig verzerrtem Dianion^[63] wären für E_4^{2-} (E = P, As \cong CH) die Strukturen **F** und **G** zu postulieren (Schema 3).



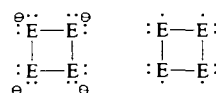
Schema 3. E = CH, P, As.

Ob die drachenförmige Verzerrung (die beiden zu den CO-Gruppen annähernd parallelen P-P-Bindungen sind geringfügig kürzer^[61]) der planaren P_4 -Pyramidenbasis in **59** für einen *cyclo*- P_4^{2-} -Liganden **G** ($d^2\text{-Nb}$) oder einen komplexierten, ungeladenen *cyclo*- P_4 -Liganden **F** ($d^4\text{-Nb}$) spricht, der möglicherweise durch die unterschiedlichen Liganden am Nb-Atom leicht verzerrt wird, muß dahingestellt bleiben.

Nach theoretischen Untersuchungen^[64] bevorzugt *cyclo*- P_4 , das „antiaromatische“ Phosphoranalogen des Cyclobutadiens, die quadratische Anordnung mit einem P-P-Abstand ($6\text{-}31\text{G}^*$ -Wert) von 2.143 \AA (Mittelwert bei **59a**: 2.16 \AA ^[61a]).

In der Serie der quadratisch-planaren Zintl-Anionen *cyclo*- E_4^{2-} , E = As^[65], Sb und Bi^[66], wurde für das durch EXAFS-Studien charakterisierte *cyclo*- As_4^{2-} , das mit *cyclo*- As_6^{4-} im Gleichgewicht vorliegt, ein As-As-Abstand von 2.35 \AA ($\bar{d}(\text{As}-\text{As})$ in **59b**: 2.38 \AA ^[61b]) ermittelt^[65].

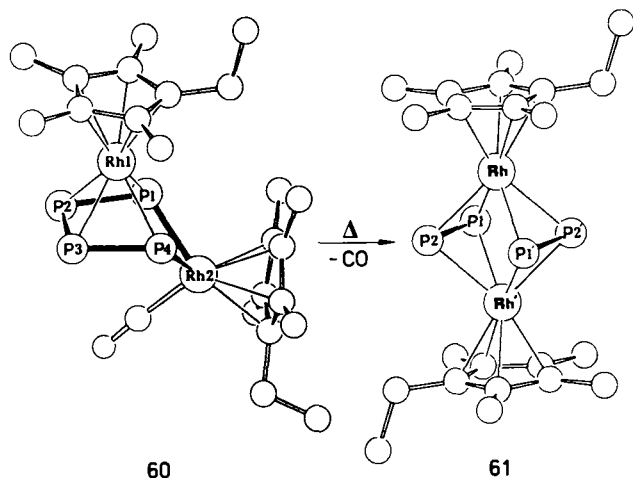
Planare *cyclo*- E_4 -Einheiten finden sich auch in Festkörperstrukturen. So liegen z. B. in CoE_3 , E = P, As (Skutterudit-Typ)^[67], E_4 -Rechtecke mit deutlich längeren E-E-Abständen vor (CoP_3 ^[67a]: $2.24/2.34 \text{ \AA}$, CoAs_3 ^[67b]: $2.47/2.56 \text{ \AA}$). Dieser Molekültyp kann sowohl in der ionischen als auch kovalenten Form beschrieben werden.



Thermolysiert man $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2]$ und P_4 in Xylol, dann entsteht neben **61**^[68b] der Zweikernkomplex **60**^[68a], dessen Metallatetraphosphacyclopentadien-Teil als η^4 -Ligand fun-

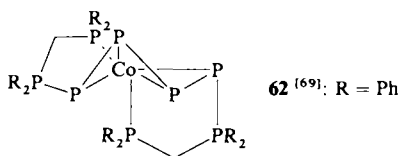
giert. **60** läßt sich bei 150 °C in Xylol unter CO Abspaltung in **61** überführen (Schema 4).

Die Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß in **60**^[68a] die planare P₄-Einheit und das „obere“ Cp⁺-Deck wie in einem Sandwichkomplex parallel angeordnet sind. Die nahezu gleich langen P-P-Abstände (Mittelwert 2.15 Å) spalten im P₄-Rechteck des zweikernigen (μ,η²-P₂)₂-Sandwichkomplexes **61**^[68b] (Rh...Rh = 3.324(1) Å) in einen kurzen (2.052(2) Å; vgl. Tabelle 1) und einen sehr langen (2.845(2) Å, P...P) P-P-Abstand auf.

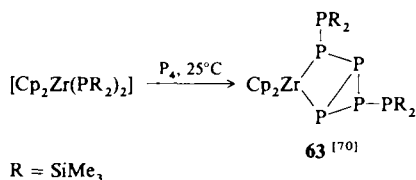


Schema 4. Umwandlung von **60** in **61** bei erhöhter Temperatur.

Bei dem aus [Co(H₂O)₆]²⁺, P₄ und R₂PCH₂PR₂ synthetisierten Einkernkomplex **62**^[69] findet man für den zickzackförmig angeordneten η⁴-Tetraphosphabutadien-Ligand mit teils P-P-Abstände im Bereich von 2.171–2.197(3) Å.



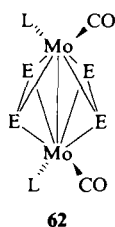
Weißer Phosphor inseriert bereits unter sehr milden Reaktionsbedingungen in beide Zr-P-Bindungen des für die Herstellung von **63**^[70] eingesetzten Bis(phosphido)zirconium-Komplexes. Für die bei **63** vom P₄-Edukt noch vorhandenen



vier Kanten ergeben sich P-P-Bindungslängen von 2.241 und 2.213 Å (Mittelwert der Kantenlängen des P-Dreiecks)^[70].

5.3. (E₂)₂-Liganden (E = P,As)

Im Gegensatz zu der bereits im Sandwichkomplex **61**^[68b] vorgestellten rechteckigen Anordnung von zwei P₂-Liganden tritt bei den zweikernigen Molybdänkomplexen **62** ein trapezförmiger (E₂)₂-Ligand auf.



62	E	L	Lit.
a	P	Cp*	[7]
b	As	Cp*	[71 a, 85]
c	As	Cp'	[71 b]

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle waren bei **62a** nur für das P-koordinierte Derivat [Cp*(CO)MoP₂{Cr(CO)₅}]₂ **62a'**^[71a] zu erhalten. Bei **62a'** und **62c**^[71b] liegen die vier trapezförmig angeordneten E-Atome in einer Ebene, die senkrecht zur Mo-Mo-Achse [*d*(Mo-Mo) = 2.905(1) (**62a'**), 2.950(1) Å, (**62c**)] steht, die ihrerseits die gemeinsame Kante zweier Mo₂E₂-Tetraedra ist. Die E₂-Bausteine [*d*(P-P) = 2.063(5)/2.071(5), *d*(As-As) = 2.279(2)/2.300(2) Å, vgl. Tabelle 1] nähern sich bei der Phosphorverbindung bis auf 2.849(5) Å (Kante ohne Cr(CO)₅-Liganden) und beim Arsenkomplex **62c** bis auf 3.051(2) Å.

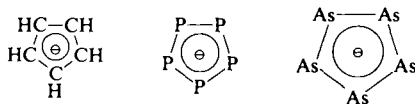
62a' und **61** weisen somit vergleichbare bindende und nichtbindende P-P-Abstände auf. Die Struktur von **62** läßt die gezielte Synthese^[71a] des Tripeldeckerkomplexes [(Cp*Mo)₂(μ,η⁶-P₆)] **68a**^[71] aus **62a** und weißem Phosphor plausibel erscheinen (siehe Abschnitt 7.1).

62a–c entstehen neben weiteren Produkten bei der Thermolyse von [Cp*(CO)₂Mo]₂ bzw. [Cp'(CO)₃Mo]₂ und E₄, E = P^[7], As^[71a, 85] sowie *cyclo*-(MeAs)₅^[71b].

6. *cyclo*-E₅-Liganden (E = P,As)

6.1. Sandwichkomplexe

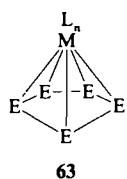
1987 konnte aus weißem Phosphor, P₄, das zum klassischen Cyclopentadienid-Ion C₅H₅[−] isoelektronische Penta-phosphacyclopentadienid-Ion, *cyclo*-P₅[−], erzeugt und im Sandwichkomplex [Cp*FeP₅]₂ **63a**^[72a] erstmals stabilisiert werden.



Zur gleichen Zeit^[73a] gelang es Baudler et al., aus P₄ und Natrium in Diglyme (Diethylenglycoldimethylether) oder aus P₄ und MPH₂ in THF, M = Li^[73a], oder in THF/[18]Krone-6, M = Na^[73c], stabile Lösungen von MP₅ herzustellen und durch ³¹P-NMR-, UV-Spektroskopie und Negativionen-Massenspektrometrie^[73b] (nach dieser Methode wurde bei 325 °C im Spektrum des roten Phosphors P₅[−]

nachgewiesen^[74]) sowie durch Umsetzung zu **63a** zweifelsfrei zu charakterisieren^[73b].

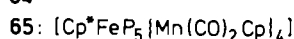
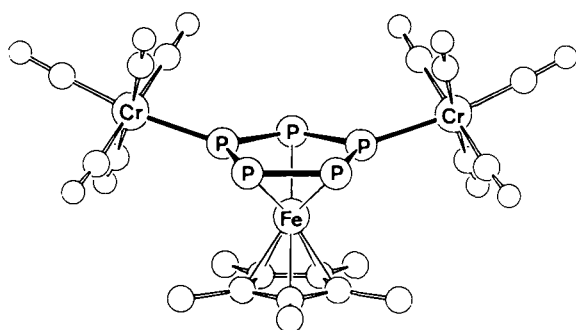
Auch das aus gelbem Arsen, As₄, gewonnene *cyclo*-As₅⁰, der bislang größte Fünfring-6π-Ligand, eignet sich, wie neueste Untersuchungen zeigen^[75], zum Aufbau der Sandwichkomplexe **63**.



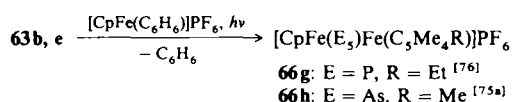
63	E	ML _n	Lit.
a	P	FeCp*	[72a, 73b]
b	P	FeCp*	[72b]
c	P	RuCp*	[72b]
d	P	RuCp*	[72b]
e	As	FeCp*	[75a]
f	As	FeCp*	[75a]
g	As	RuCp*	[75b]
h	As	RuCp*	[75b]

Die thermisch und an Luft größtenteils sehr stabilen Metallocene **63** mit einem *cyclo*-E₅-Deck sind – wie die Ferrocene – typische *nido*-Verbindungen ($n + 2 = 8$ GEP) mit einem pentagonal-pyramidalen ME₅-Gerüst.

63a reagiert mit [Cr(CO)₅(thf)] und [CpMn(CO)₂(thf)] zu **64**^[76] bzw. **65**^[76]. In **64** werden maximal zwei, in **65** sogar vier der fünf freien Elektronenpaare des Eduktes koordiniert.

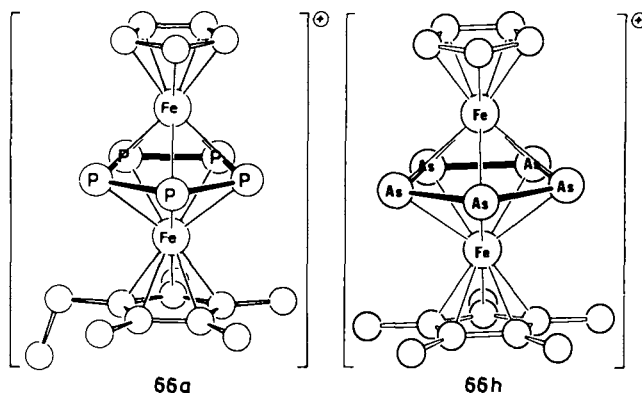
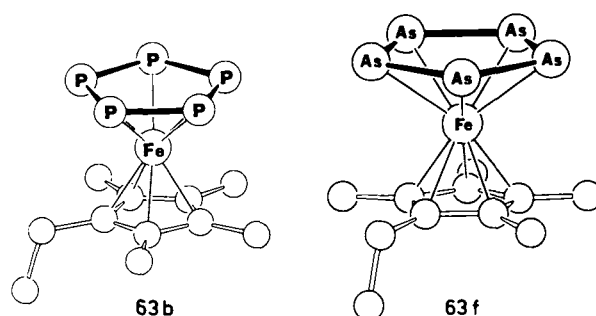


Das für die Synthese des 30 VE-Tripeldecker-Sandwichkomplexes [(C₅H₅)Fe(C₅Me₅)Fe(C₅Me₅)]PF₆ von Rybinskaya et al.^[77] gefundene, elegante Decamethylferrocen-Aufstockungsverfahren läßt sich z. B. auf **63b** und **63e** übertragen.

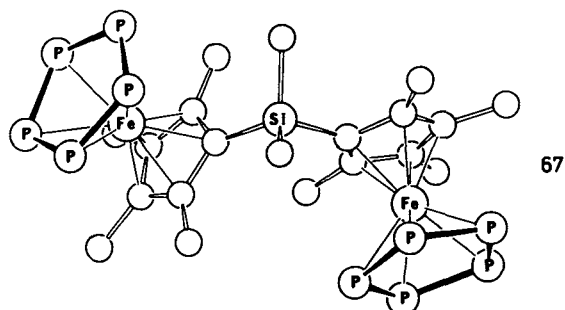


Die gemischten Sandwichkomplexe **63** bilden sich bei der Cothermolyse von E₄, E = P^[72], As^[75] mit [(η⁵-C₅Me₄R)M(CO)₂]₂, M = Fe, Ru bzw. [(η⁵-C₅Me₄R)Ru(CO)₂Br], R = Me, Et.

Geht man zum Me₂Si-verbrückten Zweikernkomplex [(C₅Me₄)₂SiMe₂Fe₂(CO)₂(μ-CO)₂] über, dann kann bei

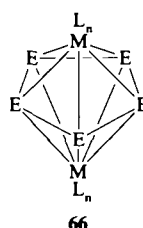


dessen Umsetzung mit P₄ in Decalin (12 h, 190 °C) sogar der „Doppelsandwich“ **67** hergestellt und seinerseits wiederum – analog zu **66g** – an beiden P₃-Ringen aufgestockt werden^[79].



6.2. Tripeldeckerkomplexe

Während die Aufstockung von **63** zu den kationischen, diamagnetischen 30 VE-Tripeldeckerkomplexen führt, ergeben die in^[78a–d] beschriebenen Synthesen ausschließlich die paramagnetischen 27 VE-Spezies **66a–f**.



66	E	ML _n	Lit.
a	P	CrCp*	[78a]
b	P	CrCp	[78a]
c	P	CrCp'	[78a]
d	As	CrCp'	[78b]
e	As	CrCp*	[78c]
f	As	MoCp	[78d]

Möglicherweise ist entscheidend, daß für die Herstellung von **66f**^[78d], der einzigen Molybdänverbindung (vgl. dazu

die Tripeldeckerkomplexe mit *cyclo*-P₆-Mitteldeck), *cyclo*-(MeAs)₃ und nicht – wie bei den Chromkomplexen – P₄^[78a] und As₄^[78b, c] als Quelle für das *cyclo*-E₃-Mitteldeck dienen. In beiden Fällen werden bei der Thermolyse unterschiedlich Cp-substituierte Zweikernkomplexe des Typs [CpM(CO)₃]₂, M = Cr, Mo, zur Erzeugung der ML_n-Fragmente von **66** eingesetzt. Ebenfalls bekannt ist die photochemische Umwandlung von [Cp⁺(CO)₂Cr(η³-As₃)] in **66e**^[78c].

Cyclovoltammetrische Studien^[78a] zeigen, daß z. B. der gemischtvalente (d⁴/d⁵-Cr), paramagnetische (μ = 2.07 μ_B^[78e]) 27 VE-Tripeldeckerkomplex **66a** leicht reversibel reduziert (28 VE-Spezies, E_{red} = – 0.97 V) und oxidiert (26 VE-Spezies, E_{ox} = + 0.07 V) werden kann; mit [Cp₂Fe][⊕] ist die Oxidation auch im präparativen Maßstab möglich^[78f].

6.3. Spektroskopische, strukturelle und theoretische Aspekte

In den ³¹P-NMR-Spektren findet man für das Signal des *cyclo*-P₅-Ringes beim Übergang von LiP₅^[73a, b] (δ = 470) zu den Sandwich- und Tripeldeckerkomplexen eine kontinuierliche Hochfeldverschiebung (Tabelle 3, z. B.: **63a, b** und **66g**).

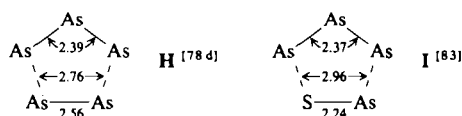
Die für [Cp⁺FeP₅] **63a** durch Elektronenbeugung in der Gasphase^[80], für alle anderen *cyclo*-P₅-Sandwichkomplexe röntgenographisch ermittelten P-P-Abstände (Mittelwerte, siehe Tabelle 3) weisen nur geringfügige Unterschiede auf und stimmen gut mit den für *cyclo*-P₅[⊖] [2.081 Å (3-21 G^{*}), 2.093 (DZ + P)^[81a, b]] sowie NaP₅ [2.093 Å (3-21 G^{*})^[81a]] durch ab-initio-Rechnungen^[81] gefundenen Bindungslängen überein. EH-Rechnungen an den Modellkomplexen (C₆H₆)₂Cr, (C₆H₆)CrP₆, [(C₅H₅)₂Cr]^{2⊖}, [(C₅H₅)CrP₅]^{2⊖}, (C₅H₅)₂Fe und (C₅H₅)FeP₅ weisen die Verbindungen mit *cyclo*-P₅₍₆₎-Liganden als mindestens so stabil wie deren carbocyclische Analoga aus^[82]; ein Ergebnis, das bislang nur beim [Cp⁺FeP₅] **63a** und anderen P₅-Metallocenen mit hoch alkylierten Cp-Liganden bestätigt werden konnte (Tabelle 3).

Bei allen Sandwich- und Tripeldeckerkomplexen sind die Fünfringe planar und parallel zueinander angeordnet. Der

Abstand des Fe-Atoms zu den Fünfringzentren ist in [Cp⁺FeP₅] **63b** und [Cp⁺FeAs₅] **63f** nahezu gleich (Tabelle 3). Die gegenüber den 30VE-Tripeldeckerkomplexen (*d*(M-M) ≈ 3.05 Å) deutlich kürzeren M-M-Abstände (≈ 2.73–2.78 Å) bei den elektronenärmeren 27 VE-Spezies führen zu einer Stauchung (Verkleinerung des Winkels M-E-M von ca. 8°) des pentagonal-bipyramidalen ME₅M-Gerüsts, was gleichzeitig *d*(E-E) um ca. 0.09 Å verlängert (vgl. **66g** mit **66a** und **66h** mit **66d, e** in Tabelle 3).

Für die Tripeldeckerkomplexe [CpM(μ,ηⁿ-E_n)MCp] (n = 5, E = P, As; n = 6, E = P) mit bindenden M-M-Abständen ergeben EH-Rechnungen^[49] als magische Zahl für die Valenzelektronen 28 (vgl. dazu die 30/34e-Regel^[43]). Erhöht man diese auf 30, dann besetzen zwei Elektronen das antibindende a₂⁺(σ^{*})-Orbital^[49], was die experimentell gefundene Verlängerung des M-M-Abstandes um ca. 0.3 Å (Tabelle 3) verständlich macht.

Unter den Tripeldeckerkomplexen **66h–f** mit *cyclo*-As₅-Mitteldeck nimmt [CpMo(As₅)MoCp] **66f**^[78d] eine Sonderstellung ein. Die überraschenderweise bislang nur hier gefundene „allyl-en“-artige Verzerrung **H** seines As₅-Mitteldecks ist – wie EH-Rechnungen^[49] zeigen – auf Jahn-Teller-Effekte zurückzuführen. Bei dem aus [CpMo(CO)₃]₂ und *cyclo*-(MeAsS)₃₍₄₎ synthetisierten 28 VE-Tripeldecker [(CpMo)₂(μ,η³-As₃)(μ,η²-AsS)] **67**^[83] findet man für das As₄S-Mitteldeck, dessen As-S-Teil fehlgeordnet ist, die in **I** aufgezeigte und mit der Theorie^[49a] im Einklang stehende Verzerrung (vgl. dazu den analogen Tripeldecker **48**^[39] mit P₄S-Mitteldeck).



Wendet man auf die Substanzklasse **66** die Wade/Mingos-Elektronenzählregeln^[44] an, dann weisen nur die beiden 30 VE-Tripeldecker **66g**^[76] und **66h**^[75a] die für eine pentagonale Bipyramide (n + 1 = 8 GEP) notwendige Anzahl von acht Gerüstelektronenpaaren auf.

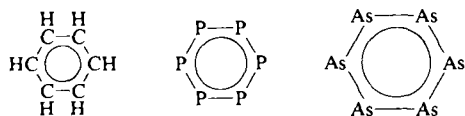
Tabelle 3. ³¹P{¹H}-NMR-Daten (δ-Werte, 85% H₃PO₄ ext.) sowie ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Sandwich- und Tripeldeckerkomplexen mit einem *cyclo*-E₃-Liganden.

Verbindung	³¹ P	E-E[a]	M-M	M-E ₅ (Zentr.)	M-C ₅ (Zentr.)	M-E-M[a]	VE	Lit.	
63a	[Cp*FeP ₅][b]	153.0(s)	2.12	1.55	1.75(Cp*)		18	[72a, 80]	
63b	[Cp*FeP ₅]	152.8(s)	2.10	1.53	1.71(Cp*)		18	[72b]	
67	[{(C ₅ Me ₄) ₂ SiMe ₂ }{FeP ₅ } ₂]	156.6(s)	2.07	1.54	1.71(C ₅ Me ₄)		18	[79]	
			2.09	1.54	1.71				
63d	[Cp*RuP ₅]	84.8(s)	2.10	1.65	1.85(Cp*)		18	[72b]	
64	[Cp*Fe(P ₃){Cr(CO) ₃ } ₂]	[c]	2.10	1.58	1.72(Cp*)		18	[76]	
66g	[CpFe(P ₃)FeCp*]PF ₆ [d]	−15.5(s)	2.11	3.043(2)	1.52	1.69(Cp)	80.6	30	[78a]
				1.52	1.71(Cp*)				
66a	[Cp*Cr(P ₃)CrCp*]	−290.5(s)	2.19	2.727(5)	1.36[a]	1.86[a]	72.5	27	[78a]
63f	[Cp*FeAs ₅]		2.32	1.54	1.715(Cp*)		18	[75a]	
66h	[CpFe(As ₃)FeCp*]PF ₆		2.33	3.074(3)	1.53	1.68(Cp)	75.6	30	[75a]
				1.54	1.71(Cp*)				
66d	[Cp*Cr(As ₃)CrCp*]		2.42	2.776(4)	1.39[a]	1.84[a]	68.0	27	[78b]
66e	[Cp*Cr(As ₃)CrCp*]		2.42	2.773(2)	1.39[a]	1.85[a]	67.8	27	[78c]
66f	[CpMo(As ₅)MoCp]		2.389(2)– 2.762(3)	2.764(2)				27	[78d]

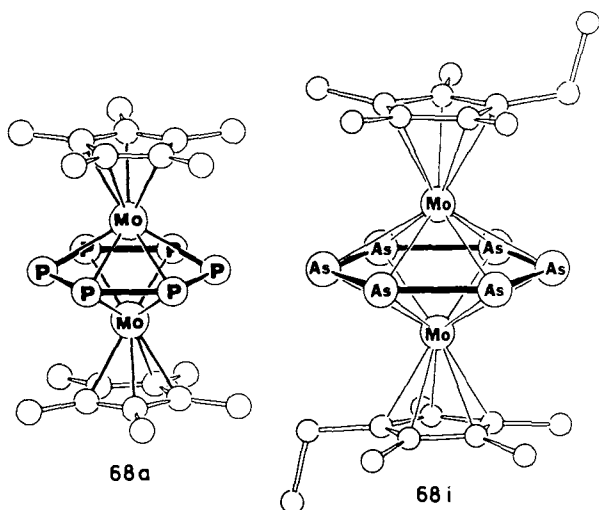
[a] Mittelwert. [b] Elektronenbeugung. [c] AMM'XX'-Spinsystem. [d] Werte von einem der beiden unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle. VE = Anzahl der Valenzelektronen.

7. *cyclo-E₆*-Liganden (E = P,As)

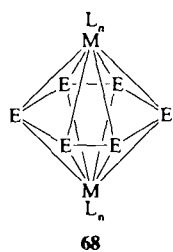
7.1. Tripeldeckerkomplexe



Die zum Benzol isoelektronischen ($\text{CH} \cong \text{P,As}$) Moleküle *cyclo-P₆* (Hexaphosphabenzol) und *cyclo-As₆* (Hexaarsabenzol) konnten erstmals 1985^[7] bzw. 1989^[85] im Mitteldeck der Tripeldeckerkomplexe **68a** und **68i** koordinativ stabilisiert werden.



Für die Herstellung von **68** kommt neben der Thermolyse von E_4 , E = P,As mit $[\text{Cp}^*(\text{x})\text{M}_2(\text{CO})_n]$, $n = 4,6$; M = Mo^[7, 85], W^[84] bzw. $[\text{Cp}^*(\text{x})\text{M}(\text{CO})_4]$, M = V^[84], Nb^[61a, 87], auch die Photolyse von $[\text{Cp}^*(\text{x})(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-E}_3)]$, E = P^[86], As^[85], in Frage.

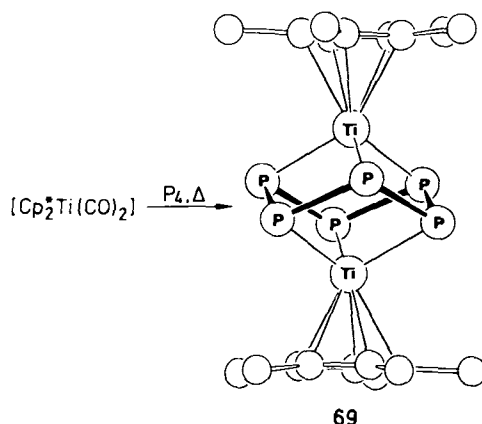


68	E	ML _n	Lit.
a	P	MoCp*	[7, 86]
b	P	WCp*	[84]
c	P	VCp*	[84]
d	P	VCp*	[84]
e	P	NbCp*	[61a]
f	P	NbCp*	[61a]
g	P	NbCp'''	[87]
h	As	MoCp*	[85]
i	As	MoCp*	[85]

Geht man zu Edukten der Gruppe 4 über, dann bedarf es zur Synthese von **69**^[88] zusätzlich zur CO-Eliminierung noch der Ablösung eines Cp*-Liganden aus dem Ti-Einkernkomplex.

68 und **69** sind thermisch sehr stabil und können an Luft gehandhabt werden. Cyclovoltammetrische Untersuchungen^[84] zeigen, daß z. B. die Tripeldeckerkomplexe **68a–c** mit 28 bzw. 26 VE eine bevorzugte Neigung zur Bildung der 27 VE-, d. h. Open-shell-Konfiguration durch Reduktion (V-

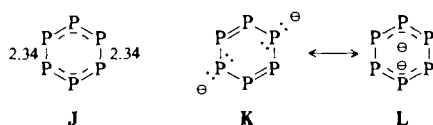
Komplex **68c**) oder Oxidation (W-Komplex **68b**) aufweisen. Der 24 VE-Komplex **69** läßt sich cyclovoltammetrisch irreversibel zum 23 VE-Kation oxidieren und ideal reversibel zum 25 VE-Anion reduzieren^[88].



Nicht geglückt ist der Versuch, aus **69** und zwei Mol PX_3 , X = Cl, Br, einen P_8 -Kubus herzustellen^[88].

7.2. Spektroskopische, strukturelle und theoretische Aspekte

Die Verringerung der Valenzelektronenzahl von 28 auf 24 geht im ³¹P-NMR-Spektrum von **68** und **69** mit einer deutlichen Tieffeldverschiebung für das *cyclo-P₆*-Signal einher (Tabelle 4). Parallel dazu findet man röntgenographisch eine immer stärkere Verzerrung des *cyclo-P₆*-Liganden. Die bereits beim 26 VE-Tripeldeckerkomplex $[\text{CpV}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{VCp}]$ ^[89] schwach angedeutete Auftrennung des Benzol- π -Systems in zwei allylartige 3e-Einheiten ist beim *cyclo-P₆*-Mitteldeck von **68g** besonders stark ausgeprägt: So findet man hier (**J**) vier kurze (2.104(2)–2.116(3) Å) und zwei sehr lange (2.345(3) Å) P-P-Abstände (Tabelle 4, vgl. **68f**^[61a]). Formal läßt sich das *cyclo-P₆*-Mitteldeck auch als zweifach negativer Ligand mit den Grenzstrukturen **K** und **L** betrachten.



In der Reihe *cyclo-P₆ⁿ⁻* ($n = 0,2,4,6$) ergeben LCAO-MO-Rechnungen^[90] für *cyclo-P₆²⁻* (idealisierte Symmetrie 6/*mmm*) die größte Stabilität.

Die 28 VE-Tripeldecker **68a, b** und **68i** weisen ein innerhalb der Fehlergrenze reguläres P- bzw. As-Sechseck auf, dessen E-E-Mittelwert (Tabelle 4) sich nur geringfügig von dem der Metallpolyphosphide M_4P_6 ^[90] (M = K, Rb, 2.15 Å; Cs 2.14 Å) und des Metallpolyarsenids Rb_4As_6 ^[11] (2.37 Å) mit ebenfalls regulärem E_6^{4-} Ring (10 π -System) unterscheidet. Die deutliche Vergrößerung des *cyclo-E₆*-Mitteldecks beim Übergang von E = P (**68a, b**) nach E = As (**68i**) bedingt bei nahezu gleichbleibendem Mo-Mo-Abstand (Tabelle 4) eine Abflachung (Mo-E-Mo-Winkel) des hexagonalbipyramidalen $\text{Mo}(\text{E}_6)\text{Mo}$ -Gerüsts.

Tabelle 4. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (δ -Werte, 85% H_3PO_4 ext.) sowie ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Tripeldeckerkomplexen mit einem *cyclo*- E_6 -Mitteldeck.

Verbindung		^{31}P	E-E [a]	M-M	M-E _{6(centr.)}	M-C _{5(centr.)}	M-E-M [a]	VE	Lit.
68a	[Cp*Mo(P ₆)MoCp*]	−315.6(s)	2.17	2.647(1)	1.32	2.00(Cp*)	62.8	28	[7, 86]
68b	[Cp*W(P ₆)WCp*]	−338.2(s)	2.17	2.639(1)	1.32	1.99(Cp*)	62.5	28	[84]
68d	[Cp*V(P ₆)VCp*]	160.3(s)	2.13	2.627(2)	1.31[a]	1.94[a]	63.2	26	[84]
		$\Delta\nu_{1/2} = 543$ [b]				(Cp*)			
68f	[Cp*Nb(P ₆)NbCp*]	126.0(s)	2.140(9)– 2.243(9)	2.791(2)	1.395 1.40	2.08(Cp*) 2.07(Cp*)	65.1	26	[61 a]
68g	[Cp'''Nb(P ₆)NbCp''']	113.4	2.104(2)– 2.345(3)	2.818(1)	1.41	2.10(Cp''')	66.4	26	[87]
69	[Cp*Ti(P ₆)TiCp*]	386.7(s)	2.23	3.187(4)(M···M)		2.00(Cp*)		24	[88]
68i	[Cp*Mo(As ₆)MoCp*]		2.35	2.639(1)	1.32	1.98(C)	58.7	28	[85]

[a] Mittelwert. [b] ^{51}V -NMR(VOCl₃ ext.): $\delta = 60$ (sept), $^1J(^{51}\text{V}^{31}\text{P}) = 56$ Hz.

Schreibt man dem sesselförmigen P₆-Ring im verzerrten Ti₂P₆-Cubangerüst von **69**^[88] die Formalladung *cyclo*-P₆^{6−} (isoelektronisch mit *cyclo*-S₆) zu, dann läßt diese Betrachtungsweise eine interessante Analogie zur μ,η^3,η^3 -*cyclo*-P₆^{6−}-Teilstruktur des Th₂P₁₁^[91] erkennen. Die dort gefundenen Mittelwerte der Sechsring-P-P-Abstände sowie P-P-P-Winkel stimmen mit denen von **69** (2.23 Å, 105.9°)^[88] weitgehend überein.

Nach EH-Rechnungen^[49] gilt für die Modellverbindung [CpMo(P₆)MoCp], wie bei den Tripeldeckerkomplexen mit *cyclo*-P₅-Mitteldeck, 28 als magische Zahl der Valenzelektronen; die HOMO-LUMO-Aufspaltung (ca. 0.7 eV) ist aber hier wesentlich schwächer. Der für den *cyclo*-P₆-Liganden von **68a, b** kristallographisch gefundene P-P-Mittelwert von 2.17 Å ist um ca. 0.07 Å länger als der 6-31G*-Wert (2.096 Å) der ab-initio-Rechnungen^[64, 81b, 92a, b] für unkomplexiertes *cyclo*-P₆. Während sich *cyclo*-P₅^{5−} in jeder Hinsicht als das Allphosphor-Analogon des C₅H₅[−] erweist, unterscheidet sich *cyclo*-P₆ von Benzol weniger in den π -Elektro-neneffekten als im σ -Gerüst^[81b].

8. Ausblick

Die zum Teil überraschend einfach zu realisierende koordinative Stabilisierung zahlreicher, substituentenfreier Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Bismutliganden hat die Kenntnisse auf diesem Forschungsgebiet in sehr kurzer Zeit erfreulich anwachsen lassen. Damit stieg auch die Zahl der Beispiele, die Brücken zur Organischen Chemie und zur Festkörperchemie schlagen.

Ob sich in Zukunft beispielsweise *cyclo*-P₆ sandwichartig und *cyclo*-P₇₍₈₎ analog oder im Tripeldeckerkomplex stabilisieren lassen oder Polydecker-Sandwichkomplexe^[93] hergestellt und die As-Einheiten in Anionen wie [As₇Cr(CO)₃]^{3−}^[94] und $^1[\text{Rb}\{\text{NbAs}_6\}]^{2\ominus}$ ^[95] als ungeladene Liganden koordinativ stabilisiert werden können, hängt auch davon ab, ob es gelingt, weitere Synthesestrategien zu entwickeln. Auf dem Weg dorthin werden Überraschungen nicht ausbleiben, ein willkommener, zusätzlicher Forschungsanreiz. Es ist nicht sehr gewagt zu prognostizieren, daß in nächster Zeit vor allem eine wachsende Zahl neuartiger Cluster und Käfigmoleküle mit acyclischen und cyclischen E_n-Bausteinen synthetisiert werden wird. Die Bemühungen, die mechanistischen Aspekte^[27b] ein klein wenig zu erhellen, sollten fortgesetzt, die cyclovoltammetrischen und magnetischen Messungen

vertieft und das Studium der katalytischen Eigenschaften dieser neuen Substanzklassen in Angriff genommen werden. Von großem Nutzen wird es sein, wenn das bislang so rege Interesse der Theoretiker anhält.

Mein besonderer Dank gilt den in den Literaturzitierten genannten tüchtigen und engagierten Mitarbeitern, die mit viel Begeisterung dieses für uns neue Forschungsgebiet bearbeitet haben. Ebenso herzlich danken wir Prof. Kaim, Stuttgart, für die spontane Zusage zur Zusammenarbeit sowie Dr. G. Wolmershäuser für die stets gerne gewährte, rasche Unterstützung bei den zahlreichen Röntgenstrukturanalysen. Beide Hilfen haben den Fortgang unserer Arbeiten entscheidend beeinflusst. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die stets großzügige Förderung gedankt.

Eingegangen am 29. März 1990 [A 782]

- [1] H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33.
- [2] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.
- [3] F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* 96 (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 89.
- [4] M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; *ibid.* 97 (1987) 429 bzw. 26 (1987) 419.
- [5] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587; *ibid.* 104 (1982) 6167.
- [6] Übersichtsartikel: M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* 94 (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 330.
- [7] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 97 (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 351.
- [8] Alleine in den letzten fünf Jahren wurden Teilgebiete mehr oder weniger ausführlich in folgenden Übersichtsartikeln erwähnt: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 924; W. A. Herrmann, *ibid.* 98 (1986) 57 bzw. 25 (1986) 56; O. J. Scherer, *Comments Inorg. Chem.* 6 (1987) 1; M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *Polyhedron* 6 (1987) 351; D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenai, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1277; K. H. Whitmire, *J. Coord. Chem.* 17 (1988) 95; N. C. Norman, *Chem. Soc. Rev.* 17 (1988) 269; A.-J. Di Maio, A. L. Rheingold, *Chem. Rev.* 90 (1990) 169. Neueste Gesamtübersicht: M. Scheer, E. Hermann, *Z. Chem.* 30 (1990) 41.
- [9] Übersichtsartikel: M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1484; M. Regitz, *Chem. Rev.* 90 (1990) 191.
- [10] a) M. H. Chisholm, K. Folting, J. W. Pasterczyk, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3057; b) M. L. Ziegler, H. P. Neumann, *Chem. Ber.* 122 (1989) 25; c) H. P. Neumann, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* 377 (1989) 255.
- [11] a) A. Strube, J. Heuser, G. Huttner, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 356 (1988) C9; b) A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1529.
- [12] a) G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 282 (1985) 331; b) G. Huttner, B. Sigwarth, J. von Seyerl, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2035.

- [13] Übersichtsartikel: G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 406; siehe auch: G. Huttner, K. Knoll, *Angew. Chem.* 99 (1987) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 743.
- [14] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 976; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1451.
- [15] a) V. Großbruchhaus, D. Rehder, *Inorg. Chim. Acta* 141 (1988) 9; b) W. Malisch, P. Panster, *Z. Naturforsch. B30* (1975) 229; A. M. Barr, M. D. Kerlogue, N. C. Norman, P. M. Webster, L. J. Farrugia, *Polyhedron* 8 (1989) 2495; c) W. Malisch, P. Panster, *Angew. Chem.* 88 (1976) 680; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 618; d) W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, A. J. Tucker, M. J. Winter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 2941; e) J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 458; f) W. R. Cullen, D. J. Patmore, J. R. Sams, *ibid.* 12 (1973) 867; g) J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* 325 (1987) 159; W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, *Polyhedron* 6 (1987) 2031; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 1671; h) G. Eitzrodt, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2574.
- [16] a) T. Kruck, G. Sylvester, J. P. Kunau, *Z. Naturforsch. B28* (1973) 38; b) A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó, *J. Organomet. Chem.* 60 (1973) C25; A. Vizi-Orosz, *ibid.* 111 (1976) 61; c) A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Pályi, L. Markó, G. Bor, G. Natile, *ibid.* 107 (1976) 235; d) K. Blechschmitt, H. Pfisterer, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 97 (1985) 73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 66; e) S. Luo, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 1424; f) K. H. Whitmire, C. B. Lagrone, M. R. Churchill, J. C. Fetting, L. V. Biondi, *ibid.* 23 (1984) 4227; g) W. Kruppa, D. Bläser, R. Boese, G. Schmid, *Z. Naturforsch. B37* (1982) 209; h) K. H. Whitmire, J. S. Leigh, M. E. Gross, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 926; i) S. Martinengo, G. Ciani, *ibid.* 1987, 1589.
- [17] a) K. H. Whitmire, C. B. Lagrone, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2472; b) A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Pályi, L. Markó, *J. Organomet. Chem.* 216 (1981) 105; c) R. Lai De, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B40* (1985) 1250; d) A. Vizi-Orosz, V. Galamb, I. Ötrös, G. Pályi, L. Markó, *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)* 4 (1979) 294; e) H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, I. Jibril, L. Zsolnai, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* 304 (1986) 137; f) A. Gourdon, Y. Jeannin, *ibid.* 304 (1986) C1.
- [18] a) H. Lang, G. Huttner, L. Zsolnai, G. Mohr, B. Sigwarth, U. Weber, O. Orama, I. Jibril, *J. Organomet. Chem.* 304 (1986) 157; b) L. T. J. Delbaere, L. J. Kruczyński, D. W. Mc Bride, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 307; c) T. Zimler, A. Vizi-Orosz, L. Markó, *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)* 2 (1977) 97; d) M. R. Churchill, J. C. Fetting, K. H. Whitmire, *J. Organomet. Chem.* 284 (1985) 13; e) H. G. Ang, C. M. Hay, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, A. J. Whitton, *ibid.* 330 (1987) C5, siehe auch [23b]; f) K. H. Whitmire, K. S. Raghuveer, M. R. Churchill, J. C. Fetting, R. F. See, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2778; K. H. Whitmire, M. Shieh, C. B. Lagrone, B. H. Robinson, M. R. Churchill, J. C. Fetting, R. F. See, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2798.
- [19] C. D. Garner in B. F. G. Johnson (Hrsg.): *Transition Metal Clusters*, Wiley, New York 1980, S. 265.
- [20] a) G. L. Simon, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2175; b) O. J. Scherer, J. Braun, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* 123 (1990) 471; siehe auch: O. J. Scherer, T. Dave, J. Braun, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 350 (1988) C20; c) A. S. Foust, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 7337; d) G. Ciani, M. Moret, A. Fumagalli, S. Martinengo, *J. Organomet. Chem.* 362 (1989) 291.
- [21] a) M. R. Churchill, J. C. Fetting, K. H. Whitmire, C. B. Lagrone, *J. Organomet. Chem.* 303 (1986) 99; b) S. Martinengo, A. Fumagalli, G. Ciani, M. Moret, *ibid.* 347 (1985) 413; c) J. S. Leigh, K. H. Whitmire, *Angew. Chem.* 100 (1988) 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 396.
- [22] a) G. Huttner, G. Mohr, B. Pritzlaff, J. von Seyerl, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2044; b) D. J. Brauer, S. Hiefkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Z. Naturforsch. B40* (1985) 1677; c) A. L. Rheingold, S. J. Geib, M. Shieh, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 463; A. M. Arif, A. H. Cowley, M. Pakulski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 622; d) B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, A. J. Whitton, *ibid.* 1988, 401; e) C. F. Campana, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* 127 (1977) 209.
- [23] a) S. Luo, K. H. Whitmire, *J. Organomet. Chem.* 376 (1989) 297; b) C. M. Hay, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, A. J. Whitton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 2091.
- [24] a) D. Fenske, K. Merzweiler, J. Ohmer, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1512; b) D. Fenske, H. Fleischer, C. Persau, *ibid.* 101 (1989) 1740 bzw. 28 (1989) 1665; c) A. L. Rheingold, P. J. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 39.
- [25] a) S. A. Mc Laughlin, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1409; b) P. Chini, G. Ciani, S. Martinengo, A. Sironi, L. Longhetti, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 188; G. Ciani, A. Sironi, *J. Organomet. Chem.* 241 (1983) 385; c) F. Van Gastel, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 384; d) S. B. Colbran, C. M. Hay, B. F. G. Johnson, F. J. Lahoz, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1766; e) G. Rosenthal, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 53; f) L. M. Bullock, J. S. Field, R. J. Haines, E. Minshall, D. N. Smit, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* 310 (1986) C47; g) J. L. Vidal, W. E. Walker, R. L. Pruett, R. C. Schoening, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 129; h) J. L. Vidal, *ibid.* 20 (1981) 243; i) J. L. Vidal, W. E. Walker, R. C. Schoening, *ibid.* 20 (1981) 238; j) J. L. Vidal, J. M. Troup, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 351; k) S. B. Colbran, C. E. Housecroft, B. F. G. Johnson, J. Lewis, S. M. Owen, P. R. Raithby, *Polyhedron* 7 (1988) 1759; l) B. T. Heaton, L. Strona, R. D. Pergola, J. L. Vidal, R. C. Schoening, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1941.
- [26] D. E. C. Corbridge: *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, New York 1974.
- [27] a) C. F. Campana, A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3054; b) L. Y. Goh, C. K. Chu, R. C. S. Wong, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, 1951; c) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 268 (1984) C9; d) M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, J. J. Koh, *Polyhedron* 4 (1985) 893; e) A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5633; f) A. S. Foust, C. F. Campana, J. D. Sinclair, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3047; g) P. J. Sullivan, A. L. Rheingold, *Organometallics* 1 (1982) 1547; h) G. Huttner, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, L. Zsolnai, O. Orama, *ibid.* 4 (1985) 326; i) I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 438; j) W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, *Polyhedron* 7 (1988) 2239.
- [28] a) H. Schäfer, D. Binder, D. Fenske, *Angew. Chem.* 97 (1985) 523; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 522; b) H. Schäfer, D. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 546 (1987) 55; c) H. Schäfer, D. Binder, *ibid.* 560 (1988) 65; d) W. A. Herrmann, B. Koumbouris, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 812; W. A. Herrmann, B. Koumbouris, A. Schäfer, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2472.
- [29] a) A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó, R. Boese, G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* 288 (1985) 179; b) L. Y. Goh, R. C. S. Wong, T. C. W. Mak, *ibid.* 373 (1989) 71; c) M. Müller, H. Vahrenkamp, *ibid.* 252 (1983) 95.
- [30] a) B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 226 (1982) C5; b) G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, *Angew. Chem.* 94 (1982) 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 215; c) G. Huttner, U. Weber, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. B37* (1982) 707; d) A. M. Arif, A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4836.
- [31] a) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 96 (1984) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 968; b) H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *ibid.* 95 (1983) 1017 bzw. 22 (1983) 976.
- [32] K. I. Goldberg, D. M. Hoffman, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3863.
- [33] Beispielsweise R. Ahlrichs, S. Brode, C. Ehrhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7260, zit. Lit.
- [34] Übersichtsartikel: H. G. von Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.* 88 (1988) 243.
- [35] J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *J. Organomet. Chem.* 327 (1987) 365.
- [36] a) M. H. Chisholm, J. C. Huffman, J. W. Pasterczyk, *Inorg. Chim. Acta* 133 (1987) 17; b) M. Di Vaira, L. Sacconi, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 183; c) A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5631.
- [37] a) C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 301; b) C. Mealli, S. Midollini, S. Moneti, L. Sacconi, *Cryst. Struct. Commun.* 9 (1980) 1017; c) O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, *New J. Chem.* 13 (1989) 399.
- [38] a) G. Capozzi, L. Chiti, M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1799; b) M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *Polyhedron* 6 (1987) 351; c) A. Barth, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* 102 (1990) 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 929.
- [39] H. Brunner, U. Klement, W. Meier, J. Wachter, O. Serhadle, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* 335 (1987) 339.
- [40] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 229.
- [41] P. Dapporto, L. Sacconi, P. Stoppioni, F. Zanobini, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3834.
- [42] P. Stoppioni, M. Peruzzini, *J. Organomet. Chem.* 262 (1984) C5.
- [43] J. W. Lauher, M. Elan, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3219.
- [44] Beispielsweise K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1; D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 311.
- [45] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Acta Crystallogr. Sect. C* 41 (1985) 1761.
- [46] D. Fenske, J. Hachgenei, *Angew. Chem.* 98 (1986) 165; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 175.
- [47] H. G. von Schnering, M. Hartweg, U. Hartweg, W. Hönle, *Angew. Chem.* 101 (1989) 98; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 56.
- [48] J. K. Burdett, C. J. Marsden, *New J. Chem.* 12 (1988) 797.
- [49] a) W. Tremel, R. Hoffmann, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2030; b) E. D. Jemmis, A. C. Reddy, *Organometallics* 7 (1988) 1561.
- [50] M. Di Vaira, F. Mani, S. Moneti, M. Peruzzini, L. Sacconi, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2230.
- [51] A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. R. Sprinkle, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 403.
- [52] K. H. Whitmire, T. A. Albright, S. K. Kang, M. R. Churchill, J. C. Fetting, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2799.
- [53] S. K. Kang, T. A. Albright, J. Silvestre, *Croat. Chem. Acta* 57 (1984) 1355.

- [54] A. Hartmann, K. G. Weil, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1111; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1091, zit. Lit..
- [55] Übersichtsartikel: H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* 85 (1973) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 694.
- [56] O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Organometallics* 8 (1989) 841.
- [57] O. J. Scherer, J. Braun, G. Wolmershäuser, unveröffentlicht.
- [58] a) T. P. Martin, *Angew. Chem.* 98 (1986) 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 197; b) M. Baudler, C. Adamek, S. Opiela, H. Budzikiewicz, D. Ouzounis, *ibid.* 100 (1988) 1110 bzw. 27 (1988) 1059.
- [59] D. J. Braun, W. Jeitschko, *Acta Crystallogr. Sect. B* 34 (1978) 2069.
- [60] R. B. King, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3048.
- [61] a) O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1355; b) O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 376 (1989) C35.
- [62] Neueste Übersicht: G. Maier, *Angew. Chem.* 100 (1988) 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 309.
- [63] B. A. Hess Jr., C. S. Ewig, L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 5869.
- [64] G. Ohanessian, P. C. Hiberty, J.-M. Lefour, J.-P. Flament, S. S. Shaik, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2219.
- [65] J. Rozière, A. Seigneurin, C. Belin, A. Michalowicz, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3710.
- [66] Neueste Übersicht: J. D. Corbett, *Chem. Rev.* 85 (1985) 383.
- [67] a) S. Rundqvist, N. O. Ersson, *Ark. Kemi* 30 (1968) 103; b) A. Kjekshus, T. Rakke, *Acta Chem. Scand. A28* (1974) 99.
- [68] a) O. J. Scherer, M. Swarowsky, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 100 (1988) 738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 694; b) O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *ibid.* 100 (1988) 423 bzw. 27 (1988) 405.
- [69] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1766.
- [70] E. Hey, M. F. Lappert, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 597.
- [71] a) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 309 (1986) 77; b) A.-J. Di Maio, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 404.
- [72] a) O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* 99 (1987) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 59; b) O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* 121 (1988) 935.
- [73] a) M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 544 (1987) 87; b) M. Baudler, S. Akpoglou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* 100 (1988) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 280; c) M. Baudler, D. Ouzounis, *Z. Naturforsch. B44* (1989) 381.
- [74] J. T. Snodgrass, J. V. Coe, C. B. Freidhoff, K. M. Mc Hugh, K. H. Bowen, *Chem. Phys. Lett.* 122 (1985) 352.
- [75] a) O. J. Scherer, C. Blath, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 387 (1990) C21; b) O. J. Scherer, C. Blath, G. Wolmershäuser, unveröffentlicht.
- [76] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* 122 (1989) 2049.
- [77] A. R. Kudinov, M. I. Rybinskaya, Y. T. Struchkov, A. I. Yanovskii, P. V. Petrovskii, *J. Organomet. Chem.* 336 (1987) 187.
- [78] a) O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Angew. Chem.* 98 (1986) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 363; b) O. J. Scherer, W. Wiedemann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 361 (1989) C11; c) O. J. Scherer, W. Wiedemann, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* 123 (1990) 3; d) A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4727; e) W. Bronger, persönliche Mitteilung; f) J. Schwalb, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1988.
- [79] O. J. Scherer, A. Schneider, unveröffentlicht.
- [80] R. Blom, T. Brück, O. J. Scherer, *Acta Chem. Scand.* 43 (1989) 458.
- [81] a) T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *Angew. Chem.* 101 (1989) 500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 485; b) R. Janoschek, *Chem. Ber.* 122 (1989) 2121.
- [82] M. C. Kerins, N. J. Fitzpatrick, M. T. Nguyen, *Polyhedron* 8 (1989) 1135.
- [83] A.-J. DiMaio, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 798.
- [84] O. J. Scherer, J. Schwalb, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Chem. Ber.* 121 (1988) 443.
- [85] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 101 (1989) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 212.
- [86] P. Jutzi, R. Kroos, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1399.
- [87] O. J. Scherer, R. Winter, unveröffentlicht.
- [88] O. J. Scherer, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, S. Kohlmann, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1153.
- [89] K. Angermund, K. H. Claus, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 237, zit. Lit..
- [90] H. G. von Schnering, T. Meyer, W. Hönl, W. Schmettow, U. Hinze, W. Bauhofer, G. Kliche, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 553 (1987) 261, zit. Lit..
- [91] H. G. von Schnering, M. Wittmann, R. Nesper, *J. Less-Common Met.* 76 (1980) 213.
- [92] a) S. Nagase, K. Ito, *Chem. Phys. Lett.* 126 (1986) 43; b) M. T. Nguyen, A. F. Hegarty, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 383. Für MNDO-Rechnungen siehe: N. C. Baird, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 341.
- [93] Übersicht: W. Siebert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 943.
- [94] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, J. C. Huffman, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1032.
- [95] H. G. von Schnering, J. Wolf, D. Weber, R. Ramirez, T. Meyer, *Angew. Chem.* 98 (1986) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 353.