

# 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 Metallatetrahedrane 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  $(CH)_n$ - $\pi$ -Systemen isoelektronischen Phosphor- und Arsenanaloga *cyclo-E<sub>n</sub>* 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“<sup>[1]</sup>. Mit der vor allem in den achtziger Jahren geglückten Synthese und Isolierung einer unerwarteten Vielzahl von Verbindungen mit (p-p) $\pi$ -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<sup>[2]</sup> und dessen Anwendung in der Metallorganischen Chemie<sup>[3]</sup> wurden immer tragfähiger 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.<sup>[4]</sup> 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  $CH_2$  ( $CH_3 \doteq PH_2$ ) iso(valenzen)elektronisch und isolobal sind.

Nachdem das  $N_2$ -Analogon  $P_2$  ( $:P \equiv P: \doteq HC \equiv CH$ ) schon lange bekannt und spektroskopisch gut untersucht war, *trans*-R-P=P-R,  $R = 2,4,6-tBu_3C_6H_2$ , als erstes kinetisch stabilisiertes Diphosphen-Derivat 1981 von Yoshifuji et al.<sup>[5]</sup> isoliert und *cyclo-E<sub>3</sub>* ( $E = P, As$ ) von Sacconis Gruppe

in Florenz<sup>[6]</sup> sowie *cyclo-P<sub>6</sub>* (Hexaphosphabenzol) von H. Sitzmann in unserem Arbeitskreis<sup>[7]</sup> 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  $\pi$ -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<sup>[8]</sup>.

## 2. E<sub>1</sub>-Liganden

### 2.1. Terminale Koordination ( $\eta^1$ -E)

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



Während möglicherweise das Trimetallaphosphatetrahedran  $[W_3(\mu_3-P)(\mu-OR)_3(OR)_6]$  **10c**,  $R = CH_2-tBu$ , aus  $W_2(OR)_6$  und  $(RO)_3W \equiv P$  gebildet wird<sup>[10a]</sup>, konnten bei der Cophotolyse des  $Mo_3As$ -Tetrahedrals  $[As\{Mo(CO)_2Cp\}_3]$  **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  $LMo \equiv As$  ( $LMo \leftarrow \sigma CH, P, As$ ) diskutiert.  $LMo \equiv As$  könnte dann durch Dimeri-

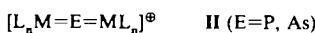
[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

sierung das isolierbare  $\text{Mo}_2\text{As}_2$ -Tetrahedran **33g** ergeben<sup>[10b,c]</sup>.

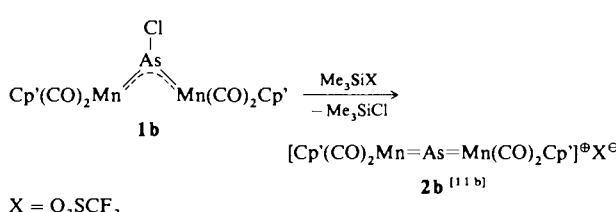
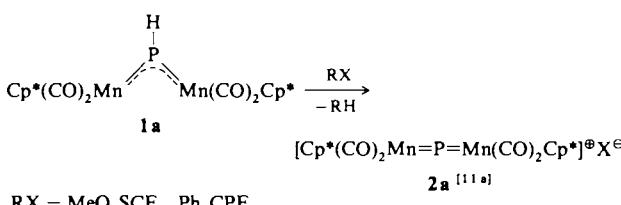
## 2.2. Verbrückende Koordination

### 2.2.1. Zweifach verbrückend ( $\mu$ -E, allenartig)<sup>[1]</sup>

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



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



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

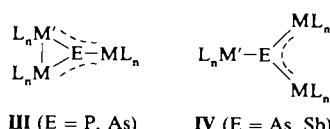
[\*] Abkürzungen:  $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ,  $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ,  $\text{Cp}'' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Pr}_4$ ,  $\text{Cp}''' = \eta^5\text{-1,3-}i\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$ ,  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ , triphos =  $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPH}_2)_3$ , np<sub>3</sub> =  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPH}_2)_3$ , py = Pyridin; VE = Valenzelektronen, GEP = Gerüstelektronenpaare.

von **2b**<sup>[11b]</sup> belegt die Bindungsverstärkung ( $\bar{d}(\text{Mn-As})$  für  $\text{1b}(\text{Cp}') \rightarrow \text{2b}(\text{Cp}^*) = 2.223 \rightarrow 2.147 \text{ \AA}$ ) sowie die lineare Anordnung ( $\text{Mn-As-Mn} = 176.3(1)^\circ$ ) und rechtfertigt die Formulierung des Kations als Allen-Analogon, dessen  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragmente bezüglich der Mn-As-Mn-Achse um  $88.5^\circ$  gegeneinander verdreht sind.

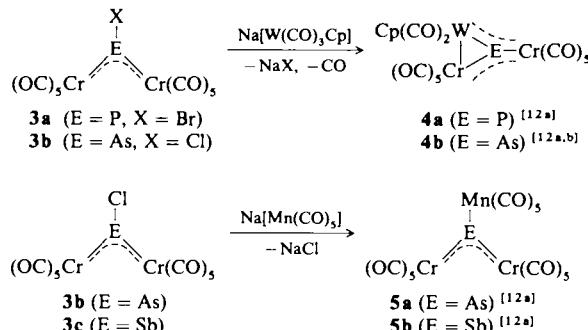
### 2.2.2. Dreifach verbrückend ( $\mu_3$ -E)

#### 2.2.2.1. Trigonal-planares $\text{EM}_3$ -Gerüst

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



Charakteristisch für diesen Bindungstyp sind ein  $\text{sp}^2$ -hybridisiertes E-Atom und  $\text{ML}_n$ -Komplexfragmente, die zur  $\pi$ -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<sup>[12]</sup>.

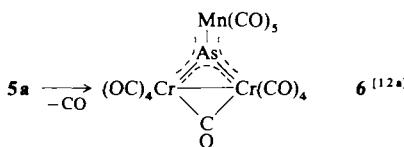


Die fünf Valenzelektronen des E-Atoms ( $\text{E} = \text{P, As, Sb}$ ) gehen bei den cyclischen Dreikernclustern **4a, b** Bindungen mit zwei 16e- und einem 15e-Fragment ein. Die stabile 18e-Konfiguration am Wolframatom wird durch CO-Eliminierung und Bildung einer W-Cr-Bindung erreicht. Bei den acyclischen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

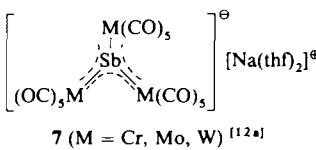


*Otto J. Scherer, geboren 1933 in Amberg (Bayern), studierte von 1955 bis 1959 Chemie an der Technischen Hochschule Aachen und an der Universität München, wo er 1962 bei M. Schmidt promovierte. Anschließend ging er als wissenschaftlicher Assistent mit seinem Doktorvater nach Marburg und Würzburg. Nach 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 niederkooordinierten Phosphazenen sowie die koordinative Stabilisierung „nackter“ Phosphor- und Arsenliganden.*

auf zwei 16e- und ein 17e-Fragment. Formal entspricht **5** einem klassischen Methylarsiniden- oder -stibinidenkomplex<sup>[13]</sup>, bei dem die  $\text{CH}_3$ -Gruppe durch das isolobale  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Fragment ersetzt ist. Charakteristisch für **4a** ist die extreme Tieffeldlage des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals ( $\delta = 945$ ), die durch die trigonal-planare Koordination des Phosphoratoms durch drei Metallatome hervorgerufen wird<sup>[12a]</sup>. Sowohl bei **4a, b**<sup>[12a, b]</sup> als auch bei **5a**<sup>[12a]</sup> 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  $\text{ML}_n$ -Fragmenten auftreten. In Lösung geht **5a** bei Raumtemperatur langsam, bei  $80^\circ\text{C}$  rasch unter Decarbonylierung in den cyclischen Dreikerncluster **6** über<sup>[12a]</sup>.

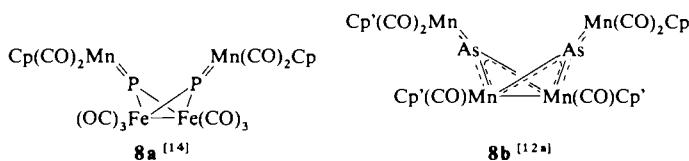


Setzt man **3c** mit den Decacarbonyldimetallaten  $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$  der sechsten Nebengruppe (Gruppe 6) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  um, dann erhält man, nach Abziehen des Lösungsmittels, mit THF die extrem luftempfindlichen, wenig stabilen Salze **7**<sup>[12a]</sup>.



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

Auch bei den aus  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PBr}_3)]$  und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  oder photochemisch aus dem  $\text{Cp}'$ -Derivat des Komplexes **42**<sup>[27b]</sup> (siehe Abschnitt 3.3.) hergestellten Clustern **8a**<sup>[14]</sup> und **8b**<sup>[12a]</sup> mit  $\text{E}_2\text{M}_2$ -Schmetterlingsstruktur findet man die planare  $\mu_3$ -E-Koordination mit E-M-π-Bindungsanteilen.



Aus den Bindungslängen der isoelektronischen Moleküle **8a** und **8b**, die unterschiedliche 14e- $\text{ML}_n$ -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  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal bei extrem tiefem Feld ( $\delta = 977$ ) auf<sup>[14]</sup>.

#### 2.2.2.2. Trigonal-pyramidales $\text{EM}_3$ -Gerüst

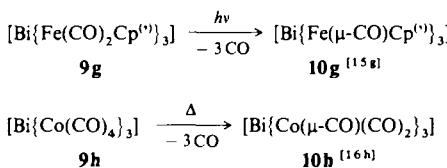
Diese Variante der  $\mu_3$ -E-Koordination läßt sich in Komplexe ohne und mit Metall-Metall-Bindung zwischen den

$\text{ML}_n$ -Fragmenten unterteilen. Denkt man sich in den pyramidalen Hauptgruppenelement-Verbindungen  $\text{E}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{E} = \text{P}, \text{Sb}, \text{Bi}$ , formal jede  $\text{CH}_3$ -Gruppe durch ein isolobales 17e- $\text{ML}_n$ -Fragment ersetzt, dann erhält man Substanzklasse **9**.

	<b>9</b>	<b>E</b>	$\text{ML}_n$ (17e)	Lit.
<b>9</b> ( $\text{E} = \text{P}, \text{Sb}, \text{Bi}$ )	<b>a</b>	P	$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Cp}$	[15a]
	<b>b</b>	Sb	$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Cp}$	[15b]
	<b>c</b> [*]	Sb	$\text{Fe}(\text{CO})_5\text{Cp}$	[15b, c]
	<b>d</b> [*]	Bi	$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Cp}'$	[15d]
	<b>e</b>	Bi	$\text{Mn}(\text{CO})_5$	[15e]
	<b>f</b>	Bi	$\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)(\text{NO})$	[15f]
	<b>g</b> [*]	Bi	$\text{Fe}(\text{CO})_5\text{Cp}'$	[15g]
	<b>h</b> [*]	Bi	$\text{Co}(\text{CO})_5$	[15f, h]

[\*] Röntgenstrukturanalyse

Bei der Synthese von **9**<sup>[15]</sup> bevorzugt man die Umsetzung von  $\text{EX}_3$ ,  $\text{X} = \text{F}$ , meist  $\text{Cl}, \text{Br}$ , mit den entsprechenden Carbonylmetallaten  $\text{Na}(\text{K})[\text{ML}_n]$ . Vereinzelt<sup>[15f, h]</sup> werden auch die Zweikernkomplexe  $\text{L}_n\text{M-ML}_n$ , z. B.  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , als Quelle für das 17e- $\text{ML}_n$ -Fragment verwendet. Das bei **9** noch vorhandene freie Elektronenpaar an E reagiert mit  $\text{S}_8$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ <sup>[15a]</sup> und  $\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})$ ,  $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ <sup>[15c]</sup>. Durch photochemische<sup>[15g]</sup> oder thermische<sup>[16h]</sup> CO-Eliminierung können die „offenen“ Bi-Verbindungen **9g** und **9h** in die geschlossenen tetraedrischen Cluster **10** mit 15e- $\text{ML}_n$ -Fragmenten überführt werden.



#### 2.2.2.3. Tetrahedrane mit $\text{EM}_3$ -Gerüst

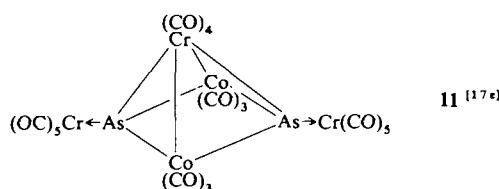
Sämtliche Cluster des Koordinationstyps **10** haben 50 VE und können formal sowohl vom tetraedrischen 60 VE-Molekül  $[\text{Ir}(\text{CO})_3]_4$  als auch vom  $\text{P}_4(\text{E}_4)$ -Tetraeder (20 VE) durch Austausch der isolobalen Einheiten  $\text{P}(\text{E}) \leftrightarrow \text{Ir}(\text{CO})_3$  (allgemein 15e- $\text{ML}_n$ -Fragment) abgeleitet werden.

	<b>10</b>	<b>E</b>	$\text{ML}_n$ (15e)	Lit.
<b>10</b> ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ )	<b>a</b>	P	$\text{Ir}(\text{PF}_3)_3$	[16a]
	<b>b</b>	P	$\text{Co}(\text{CO})_3$	[16b]
	<b>c</b> [*]	P	$\text{W}(\text{OCH}_2t\text{Bu})_3$	[10a]
	<b>d</b>	As	$\text{Co}(\text{CO})_3$	[16c]
	<b>e</b> [*]	As	$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Cp}$	[16d]
	<b>f</b> [*]	Bi	$\text{Ir}(\text{CO})_3$	[16g]
	<b>g</b> [*]	Bi	$\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}'$	[15g]
	<b>h</b> [*]	Bi	$\text{Co}(\text{CO})_3$	[16h, i]

[\*] Röntgenstrukturanalyse

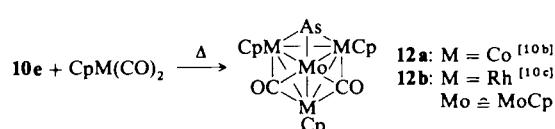
Zur Herstellung (für **10g** und **10h** siehe Substanzklasse **9**) der Cluster **10** werden als Quelle für die E-Liganden  $\text{PF}_3$ <sup>[16a]</sup>,  $\text{P}_4$  oder  $\text{EX}_3$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  ( $\text{E} = \text{P}^{[10a, 16b]}, \text{As}^{[16c]}, \text{Bi}^{[16g]}$ ), sowie graues Arsen<sup>[16d]</sup> verwendet. Edukte für das 15e- $\text{ML}_n$ -Fragment sind  $\text{IrCl}_3$ <sup>[16a]</sup>,  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^\ominus$ <sup>[16b, c]</sup>,  $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^\ominus$ <sup>[16g]</sup>,

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2^{16\text{d}}$  sowie  $[\text{W}_2(\text{OCH}_2t\text{Bu})_6\text{-(HNMe}_2)_2]^{10\text{a}}$ . Vom Antimon kennt man nur anionische Komplexe des Typs **10**, z. B.  $[(\text{OC})_4\text{Fe} \leftarrow \text{Sb}\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_3(\mu\text{-H})]^{2\Theta} \text{10i}^{16\text{e}}$ , 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  $[\text{Sb}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_4]^{3\Theta} \text{16a}$  und  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}^{16\text{e}}$ . Das strukturell verwandte 50VE-Cluster-Anion  $[\text{Bi}\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_3(\mu_3\text{-CO})]^{2\Theta} \text{10j}^{16\text{f}}$  mit zusätzlicher  $\mu_3\text{-CO}$ -Haube bildet sich aus  $\text{NaBiO}_3$  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  $\text{BiFe}_3$ -Tetrahedran mit einem  $\mu_3\text{-Methoxyalkylidin-Liganden}$  als 3e-Donor<sup>[17a]</sup>. Gut untersucht ist für einen Großteil von **10** die weitere Koordination zum  $\mu_4$ -Typ  $[(\text{L}_n\text{M})_3\text{E} \rightarrow \text{M}'\text{L}_n]^{16\text{b}, 17\text{b}-\text{f}}$ . 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  $[(\text{OC})_5\text{Cr}_2\text{AsCl}]$  mit  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ , aufgebaut werden. Dabei entstehen die Trime-tallatetrahedrane  $[(\text{OC})_3\text{Co}_3\text{E} \rightarrow \text{M}'\text{L}_n]$ ,  $\text{E} = \text{P}$ ,  $\text{M}'\text{L}_n = \text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$  und  $\text{E} = \text{As}$ ,  $\text{M}'\text{L}_n = \text{Cr}(\text{CO})_5$ <sup>[17e]</sup>. 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<sup>[17e]</sup> (vgl. Komplex **14**).



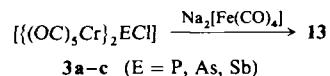
Bei dem aus  $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2\Theta}$  und  $\text{PCl}_3$  hergestellten Anion  $[\mu\text{-CO}\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_3\text{P} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4]^\Theta$  werden die 50 VE des Tetrahedangerüstes von drei 14e- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragmenten, einer CO-Brücke,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

**10b**<sup>[16b]</sup> und **10d**<sup>[16c]</sup> neigen zur Cyclotrimerisierung unter Erhaltung des tetraedrischen  $\text{EM}_3$ -Gerüstes und Eliminierung von drei Molekülen CO. **10e**<sup>[16d]</sup> ergibt bei der Co-thermolysen mit  $\text{CpM}(\text{CO})_2$ ,  $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$ , die Cluster **12a, b** mit trigonal-bipyramidalem Gerüst<sup>[10b, c]</sup>. **12b** enthält zusätzlich ein an das freie Elektronenpaar des As-Atoms koordiniertes  $\text{CpRh}(\text{CO})$ -Fragment.



#### 2.2.2.4. Trigonale Bipyramiden mit $\text{EM}_3\text{E}$ -Gerüst

Die  $\text{M}_3$ -Basis des *closo*-Clustertyps **13**<sup>[18a]</sup> besteht bevorzugt aus drei 14e- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -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.

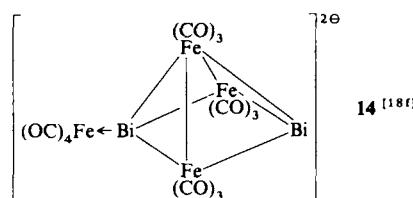


	13	E	ML <sub>n</sub>	Lit.
<b>a</b>	<b>13a</b>	P	$\text{Cr}(\text{CO})_5$ (1 $\times$ $\text{Fe}(\text{CO})_4$ )	[18a]
<b>b</b>	<b>13b</b>	P	$\text{Mo}(\text{CO})_5$	[18a]
<b>c</b>	<b>13c</b>	P	$\text{W}(\text{CO})_5$	[18a]
<b>d</b> <sup>[*]</sup>	<b>13d</b>	P	$\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$	[18a]
<b>e</b>	<b>13e</b>	As	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	[18a]
<b>f</b> <sup>[*]</sup>	<b>13f</b>	As	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	[18b, c]
<b>g</b>	<b>13g</b>	Sb	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	[18a]
<b>h</b> <sup>[*]</sup>	<b>13h</b>	Bi	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	[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  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ <sup>[18a]</sup>. Die bemerkenswerte Umwandlung von einem  $\mu_3\text{-P}$ - in einen  $\mu_4\text{-P}$ -Komplex beobachtet man bei der Bildung von **13d**<sup>[18a]</sup> aus **8a** und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . **13d** entsteht formal aus **8a** durch Verbrückung der beiden P-Atome des  $\text{P}_2\text{Fe}_2$ -Gerüsts durch ein  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment und Knüpfung zweier weiterer Fe-Fe-Bindungen. Am längsten bekannt ist der  $\text{ML}_n$ -freie Komplex **13f**, der sich sowohl aus  $\text{AsF}_3$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ <sup>[18b]</sup> als auch aus  $\text{AsX}_3$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ <sup>[18c]</sup>, und  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  synthetisieren lässt. Edukte für die zu **13f** isoelektronischen Cluster **13h**<sup>[18d]</sup> und  $[\text{Bi}\{\text{M}(\text{CO})_3\}_3\text{Bi}]$ ,  $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ <sup>[18e]</sup>, sind  $\text{NaBiO}_3$  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**<sup>[18d]</sup> mit  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2\Theta}$  entsteht unter Öffnung einer Fe-Fe-Bindung  $[\text{Bi}_2\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2\Theta} \text{14}^{[18f]}$ , ein Cluster-Anion vom *nido*-Typ (vgl. Komplex **11**) mit quadratisch-pyramidales  $\text{Bi}_2\text{Fe}_3$ -Gerüst (Röntgenstrukturanalyse) und terminal gebundenem  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ .



#### 2.2.2.5. Cubane mit $\text{EM}_4$ -Gerüst

Übergangsmetall-Cluster mit mehr oder weniger stark verzerrtem Cuban-Gerüst nehmen eine Schlüsselstellung ein<sup>[19]</sup>. Elemente der 5. Hauptgruppe (Gruppe 15) bilden bevorzugt Cubane vom  $\text{A}_4\text{B}_4$ -Typ (Substanzklasse **15**).

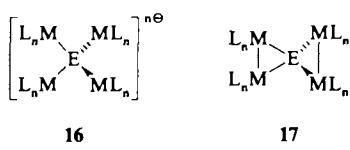
	15	E	ML <sub>n</sub>	Lit.
<b>a</b>	<b>15a</b>	P	$\text{CoCp}$	[20a]
<b>b</b>	<b>15b</b>	P	$\text{NiCp}'$	[20b]
<b>c</b>	<b>15c</b>	As	$\text{NiCp}'$	[20b]
<b>d</b>	<b>15d</b>	As	$\text{MoCp}$	[78d]
<b>e</b>	<b>15e</b>	Sb	$\text{Co}(\text{CO})_3$	[20c]
<b>f</b>	<b>15f</b>	Bi	$\text{Co}(\text{CO})_3$	[20d]

1970 gelang Dahl et al.<sup>[20c]</sup> mit dem aus  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SbCl}_3$  in Methanol unter  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Druck hergestelltem **15e** die erste Synthese eines derartigen  $\text{E}_4\text{M}_4$ -Cubans. Die Komplexe **15d**<sup>[78d]</sup> und **15f**<sup>[20d]</sup> entstehen bei der Thermolyse von  $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2 \{\mu\text{-}(\text{AsMe})_5\}]$  bzw.  $[\text{Bi}(\text{Co}(\text{CO})_4)_3]$ , **9h**, **15a**<sup>[20a]</sup> und **15b, c**<sup>[20b]</sup> bei der Cothermolyse von  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  bzw.  $[\text{Cp}'\text{Ni}(\text{CO})_2]$  mit  $\text{E}_4$ ,  $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ . Bevorzugte  $\text{ML}_n$ -Bausteine sind zu  $\text{E}$  isolobale **15e**-Fragmente. Von den durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Cubanen **15a**<sup>[20a]</sup>, **15e**<sup>[20c]</sup> und **15f**<sup>[20d]</sup> 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<sup>[20a]</sup>).

### 2.2.3. Vierfach verbrückend ( $\mu_4 = E$ )

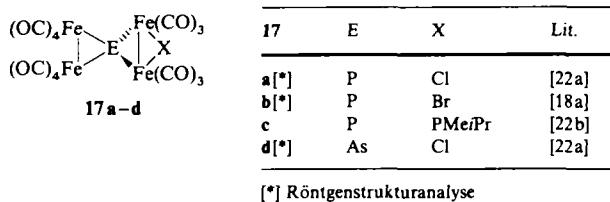
### 2.2.3.1. Tetraedrische $EM_+$ -Gerüste

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  $Fe(CO)_4$  und  $Co(CO)_4$  beschränkt.  $[Sb\{Fe(CO)_4\}_4]^{3\ominus}$  **16a**<sup>[16e]</sup> lässt sich z. B. aus  $SbCl_3$  oder  $SbCl_5$  und  $Na_2[Fe(CO)_4]$ ,  $[Bi\{Fe(CO)_4\}_4]^{3\ominus}$  **16b**<sup>[21a]</sup> aus  $NaBiO_3$  und  $Fe(CO)_5$  in methanolischer KOH herstellen.  $[Bi\{Co(CO)_4\}_4]^\ominus$  **16c**<sup>[21b]</sup> entsteht aus  $BiCl_3$  und  $[Co(CO)_4]^\ominus$ ; die Umsetzung von  $[Cp_2Co][Co(CO)_4]$  mit  $[Bi\{Co(CO)_4\}_3]$  **9h** führt zu  $[Cp_2Co][Bi\{Co(CO)_4\}_4]$  **16d**<sup>[21c]</sup>, 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<sup>[15f]</sup>  $[Sb\{Fe(CO)_2(NO)(PPh_3)\}_4]^\oplus$  und  $[Sb\{Co(CO)_3(PPh_3)\}_4]^\oplus$ .

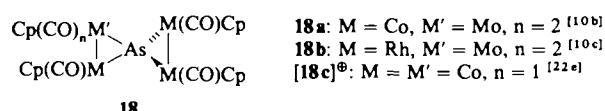
Bevorzugte  $ML_n$ -Fragmente sind bei der Substanzklasse 17  $Fe(CO)_n$ -Bausteine. So reagieren  $PX_3$ ,  $X = Cl, Br$ , und  $iPr(H)PCH_2PH_2$  sowie  $AsCl_3$  mit  $Fe_2(CO)_9$  zu den spirocyclischen Komplexen 17a-d.



Bei der Umsetzung von  $\text{SbCl}_3$  mit  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2\ominus}$  oder  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2\ominus}$  erhält man den Doppelspiro-Mehrkerンcluster  $\{(\text{OC})_8\text{Fe}_2(\mu_4\text{-Sb})\}_2\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_2$   $17\text{e}^{[22\text{c}]}$ , 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  $\text{SbFe}_2\text{Sb}$ -Gerüst mit Schmetterlingsstruktur auf<sup>[22c]</sup>. Beim Bi-Mehrkernecluster  $\{[(\text{OC})_8\text{Ru}_2](\mu_4\text{-Bi})(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\}$  **17f**<sup>[22d]</sup>, 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<sup>[22d]</sup>.

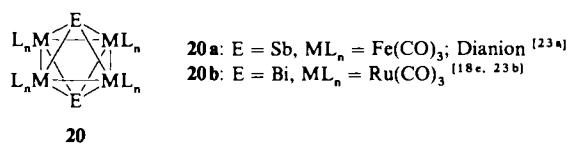
Die röntgenstrukturanalytisch charakterisierten ungeladenen Arsa-Spirocyclen **18a, b** und das Kation **18c** entstehen bei der Cophotolyse von  $[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo})_3(\mu_3\text{-As})]$  **10e**<sup>[16d]</sup> mit  $[\text{CpM}(\text{CO})_2]$ , M = Co, Rh<sup>[10b, c]</sup>, bzw. bei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



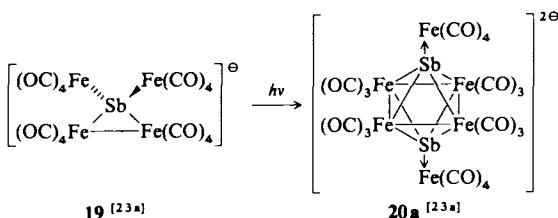
Bei diesen anorganischen Pendants des Spiropentans wird bei **18a,b** der „Elektronenüberschuß“ des Spirozentrums (As statt C) vom 15e-Fragment des Molybdäns kompensiert; im symmetrischen Kation **18c** liegt stattdessen ein zum C-Atom isoelektronisches und isolobales kationisches As<sup>6+</sup>-Spirozentrum vor.

### 2.2.3.2. Quadratisch-bipyramidales EM<sub>4</sub>E-Gerüst

Denkt man sich in einem Oktaeder mit sechs 14e-ML<sub>n</sub>-Fragmenten *trans*-Positionen durch Sb- oder Bi-Atome ersetzt, dann erhält man als Prototyp der quadratisch-pyramidalen  $\mu_4$ -E-Koordination den *closo*-Cluster **20b** ( $n + 1 = 7$  GEP).

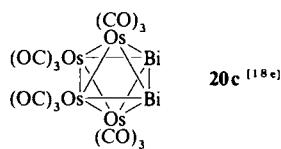


Das Dianion **20a** mit zusätzlicher Koordination am Sb-Atom bildet sich unter anderem photochemisch aus **19**, dessen  $\mu_4$ -Sb-Atom stark verzerrt tetraedrisch von den Fe-Atomen umgeben ist<sup>{2,3a}</sup>.



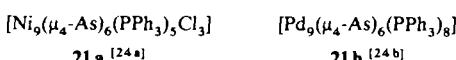
Während bei dem aus  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  synthetisierten Cluster **20b** die vier Ru-Atome in einer Ebene liegen<sup>[18c, 23b]</sup>, findet man beim elektronenreicherem Anion **20a** (8 GEP = n + 2-Typ) eine Faltung des Fe<sub>4</sub>-Vierrin-

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

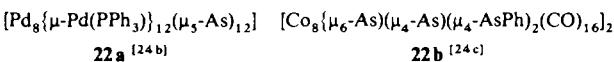


**20c** besteht aus einem Os<sub>4</sub>-Schmetterlingsgerüst, das durch eine Bi<sub>2</sub>-Einheit überbrückt ist [ $d(\text{Bi}-\text{Bi}) = 3.017(2)$  Å, vgl. Abschnitt 3].

Bei den röntgenographisch charakterisierten kubisch-innenzentrierten Clustern **21a, b** sind alle Würfelflächen durch  $\mu_4$ -As-Liganden überdacht<sup>[24a, b]</sup>. Edukte für ihre Synthese sind [NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und PhAs(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bzw. [Pd<sub>3</sub>( $\mu_3$ -S)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] und As(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.



Zusätzlich zur verzerrt-tetraedrischen  $\mu_4$ -As-Koordination findet man bei den komplizierter aufgebauten Makroclustern **22a, b** auch die flächenüberbrückende  $\mu_5$ -As-Koordination<sup>[24b]</sup> sowie  $\mu_6$ -As-Atome bei eckenverknüpften Tetraedern<sup>[24c]</sup>.



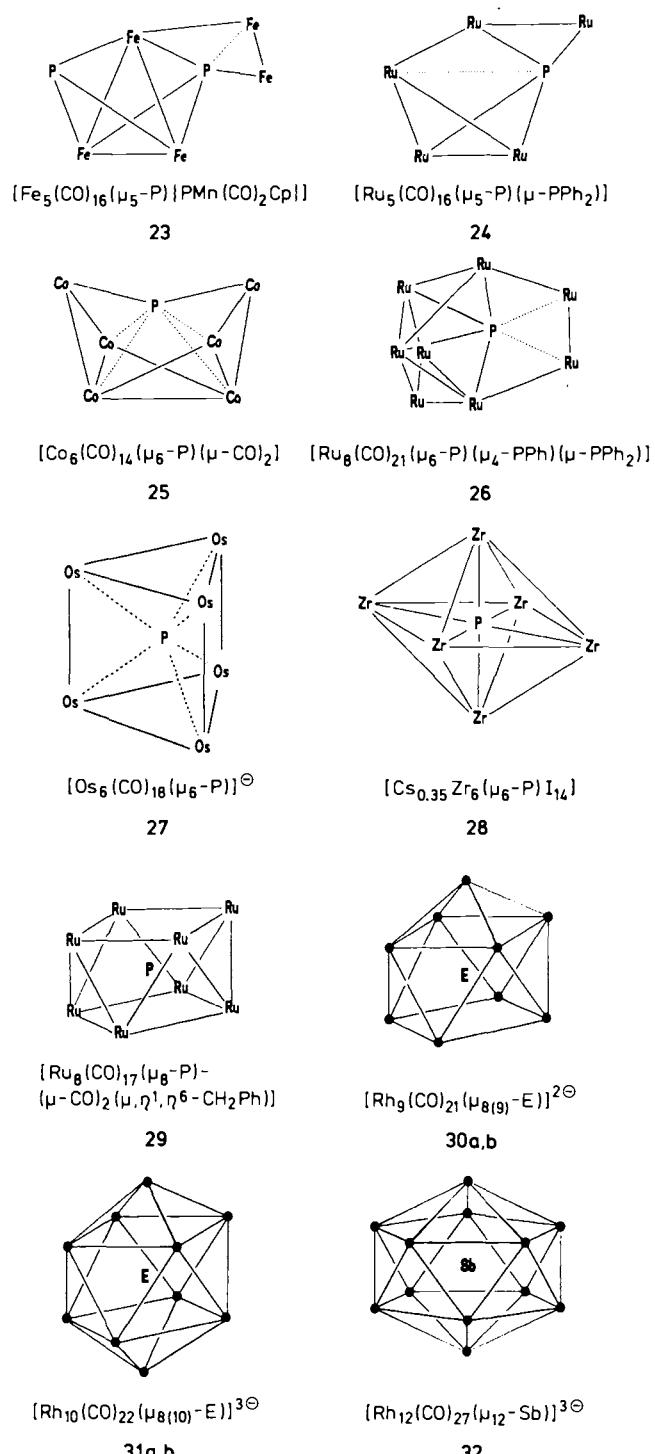
Als Quellen für die nackten As-Atome dienen bei **22a** As(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, bei **22b** *cyclo*-(PhAs)<sub>6</sub>, die mit [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] bzw. [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] zur Reaktion gebracht werden.

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

Teilweiser und/oder vollständiger Einbau von E<sub>1</sub> in offene und geschlossene Metallpolyeder ergibt für P<sub>1</sub> 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 Rh<sub>12</sub>-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<sup>[26]</sup>. Bei den aus **27**<sup>[25d]</sup> und Ph<sub>3</sub>PAu<sup>⊕</sup> bzw. FeCl<sub>3</sub> herstellbaren Clustern [Os<sub>6</sub>(CO)<sub>18</sub>( $\mu_6$ -P)( $\mu$ -AuPPh<sub>3</sub>)] **27a**<sup>[25d]</sup> und [Os<sub>6</sub>(CO)<sub>18</sub>( $\mu_6$ -P)( $\mu$ -Cl)] **27b**<sup>[25k]</sup> zeigt die Kristallstruktur, daß bei **27a** eine intakte Dreiecksseite 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 [Ru<sub>6</sub>(CO)<sub>18</sub>P]<sup>⊖</sup> als entscheidend aus; dadurch erhöht sich bei **27b** die Gerüstelektronenzahl auf 92<sup>[25k]</sup>. 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<sup>[25g–i]</sup>. Temperaturabhängige Multikern-NMR-Studien<sup>[25l]</sup> 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  $-97^{\circ}\text{C}$  schnell ab<sup>[251]</sup>.

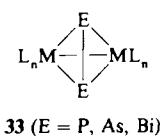
Edukte für die  $\text{E}_1$ -Liganden sind:  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PCl}_3)]$  (für **23**)<sup>[18a]</sup>,  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{PPh}_2)(\text{H})]$  (für **24**, **26**)<sup>[25a, c]</sup>,  $\text{PCl}_3$  (für **25**)<sup>[25b]</sup>,  $[\text{Os}_6\text{H}_2(\text{CO})_{21}(\text{PH})]$  (für **27**)<sup>[25d]</sup>, roter Phosphor (für **28**)<sup>[25e]</sup>,  $\text{HPPH}_2$  (für **29**)<sup>[25f]</sup> sowie  $\text{Ph}_3\text{E}$ ,  $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$  (für **30**–**32**)<sup>[25g–j]</sup>.

### 3. $\text{E}_2$ -Liganden

#### 3.1. $\mu, \eta^2$ -Koordination (4e-Donor)

##### 3.1.1. Tetrahedrane mit $\text{E}_2\text{M}_2$ -Gerüst

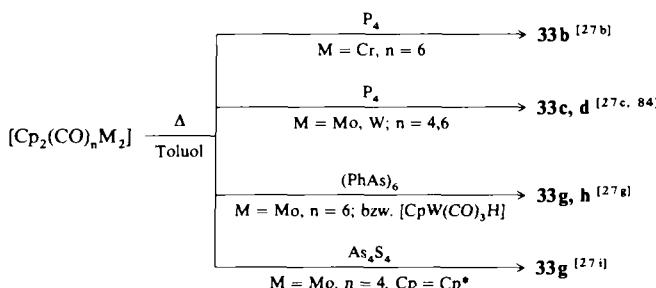
Die zum Acetylen isoelektronischen  $\text{P}_2$ ,  $\text{As}_2$  und  $\text{Bi}_2$  bilden mit 15e- $\text{ML}_n$ -Fragmenten bevorzugt die tetraedrischen Cluster **33** mit side-on-koordiniertem  $\text{E}_2$ -Liganden.



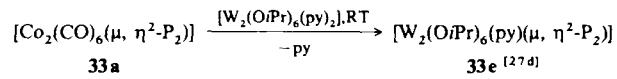
	<b>33</b>	$\text{E}$	$\text{ML}_n$	Lit.
a	P	$\text{Co}(\text{CO})_3$		[16b, 27a]
b	P	$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Cp}$		[27b]
c	P	$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$		[27c]
d	P	$\text{W}(\text{CO})_2\text{Cp}$		[84]
e[*]	P	$\text{W}(\text{O}i\text{Pr})_3$		[27d]
f	As	$\text{Co}(\text{CO})_3$		[27e, f]
g	As	$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}^{(*)}$		[27g, h, i]
h	As	$\text{W}(\text{CO})_2\text{Cp}$		[27g, h]
i	Bi	$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}'$		[27j]

[\*] enthält noch einen py-Liganden

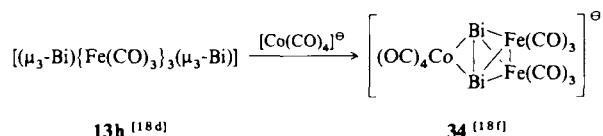
$[(\text{OC})_3\text{Co}]_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)$  **33f**, das erste Beispiel für diese Substanzklasse, wurde bereits 1969 aus  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  und  $\text{AsCl}_3$  hergestellt<sup>[27e]</sup> und in Form seiner Derivate  $[\text{Co}_2(\text{CO})_{6-n}(\text{PPh}_3)_n(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$  (**33f'**,  $n = 1$ , **33f''**,  $n = 2$ ) röntgenographisch (Tabelle 1) charakterisiert<sup>[27f]</sup>. Als  $\text{E}_2$ -Quelle dienen bei den phosphorhaltigen Clustern **4**<sup>[16b, 27b, c]</sup> und  $\text{PX}_3$ ,  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ <sup>[16b]</sup>, bei den arsenhaltigen werden *cyclo*-(AsPh)<sub>6</sub><sup>[27g]</sup>, die  $\mu_3$ -As-Dreikerncluster **4b, c**<sup>[12a, b]</sup> (bei **4c** ist W durch Mo ersetzt) und  $\text{As}_4\text{S}_4$ <sup>[27i]</sup> eingesetzt. **33i** bildet sich photochemisch aus  $[\text{Bi}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}'\}_3]$  **9d**<sup>[15d]</sup>. Die 15e- $\text{ML}_n$ -Fragmente des Cr, Mo und W lassen sich bevorzugt nach folgenden Thermolysereaktionen gewinnen:



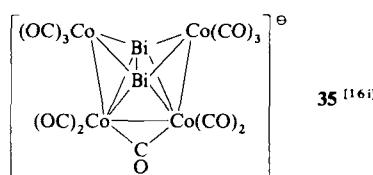
Bemerkenswert ist die Übertragung einer  $\text{E}_2$ -Einheit von **33**, die bislang anhand eines Beispiels beschrieben wurde<sup>[27d]</sup>.



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 Tetrahedran-Anion **34**<sup>[18f]</sup> (vgl. **14**).



Drei flächenverknüpfte Tetraeder bilden das  $\text{Bi}_2\text{Co}_4$ -Gerüst des paramagnetischen Anions **35**<sup>[16i]</sup>, das sich unter anderem bei der Umsetzung von  $\text{BiCl}_3$  mit  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^{\ominus}$  isolieren lässt.



Die für die Tetrahedrane **33** charakteristische Valenzelektronenzahl 40 (*nido*-Typ mit  $(n + 2)$ -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 $\text{E}_2\text{M}_2$ -Schmetterlingsgerüst

Charakteristisch für die  $\text{E}_2\text{M}_2$ -Gerüstvariante **36** sind 14e- und 16e- $\text{ML}_n$ -Fragmente.

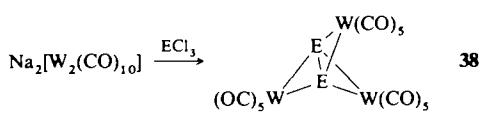
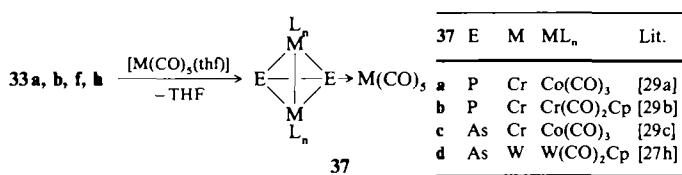


	<b>36</b>	$\text{E}$	$\text{ML}_n$	Lit.
a	P	$\text{Ni}(\text{Et}_2\text{PCH}_2)_2$		[28a]
b	P	$\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2$		[28b]
c	P	$\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$		[28c]
d	As	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$		[24b]
e	As	$\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^*$		[28d]

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

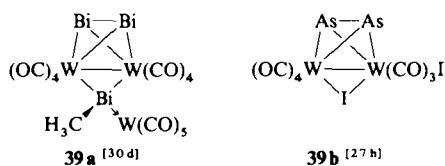
### 3.2. 6e-Donor- $\text{E}_2$ -Liganden

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



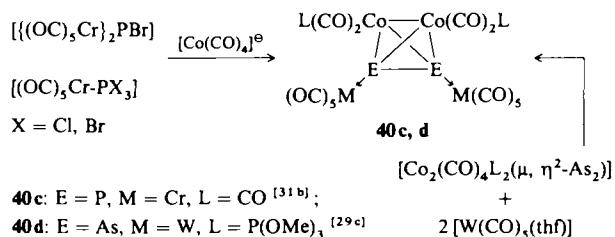
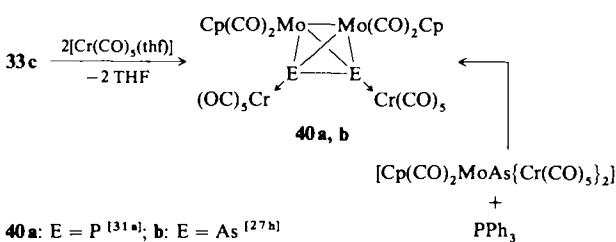
**38a**: E = As [30a]; **b**: E = Sb [30b]; **c**: E = Bi [30c]

**38c** 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  $\text{Bi}_2\text{W}_2$ -Tetrahedran **39a** ergibt [30d]. Der vergleichbare  $\text{As}_2\text{W}_2$ -Cluster **39b** [ $d(\text{As}-\text{As}) = 2.305(10)$  Å] mit Iodbrücke bildet sich aus **38a** und Iod [27h].

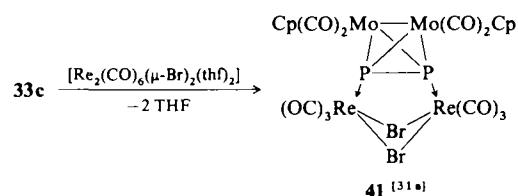


### 3.3. 8e-Donor-E<sub>2</sub>-Liganden

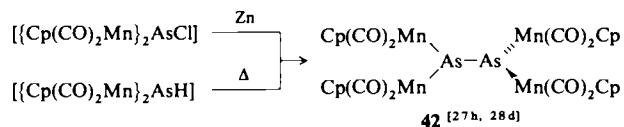
Die zahlreichen, anhand einzelner Beispiele vorgestellten Komplexe **40**, in denen beide E-Atome des E<sub>2</sub>M<sub>2</sub>-Gerüstes zusätzlich koordiniert sind, können sowohl aus den Tetrahedran-Vorstufen **33** als auch direkt in der Koordinationsosphäre der Übergangsmetalle aufgebaut werden.



Ein verbrückend koordiniertes E<sub>2</sub>M<sub>2</sub>-Gerüst liegt bislang nur im Komplex **41** [31a] vor.



**42**, bei dem ein As<sub>2</sub>-Ligand an vier 16e-Fragmente koordiniert ist, entsteht durch reduktive Kupplung [27h, 28d].



Röntgenstrukturanalytisch findet man, daß bei **42** die beiden 3z-4e-Mn<sup>2+</sup>-As<sup>2-</sup>-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  $\text{As}=\text{As}^{\cdot}$  hin [27h].

### 3.4. Strukturelle und theoretische Aspekte

Beim Vergleich der Röntgenstrukturdaten (Tabelle 1) fällt auf, daß sich die E-E- und M-M-Abstände eines E<sub>2</sub>M<sub>2</sub>-Tetrahedrals beim Übergang vom 4e( $\mu, \eta^2$ )- zum 8e( $\mu, \eta^{2:1:1}$ )-

Tabelle 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ( $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz, 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) sowie E-E- und M-M-Bindungslängen [Å] von ausgewählten Beispielen mit E<sub>2</sub>M<sub>2</sub>-Gerüst.

Verbindung	$^{31}\text{P}$	E-E	M-M	Lit.	
33a'	$[(\text{CO})_5\text{PPh}_3\text{Co}_2\text{P}_2]$			[27a]	
33c	$[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo})_2\text{P}_2]$	-42.9(s)	2.019(9)	2.574(3)	[27c]
33e	$[(\text{iPrO})_6(\text{py})\text{W}_2\text{P}_2]$		2.079(2)	3.022(1)	[27d]
33f'	$[(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)\text{Co}_2\text{As}_2]$		2.154(4)	2.695(1)	[27d]
33g	$[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo})_2\text{As}_2]$		2.273(3)	2.594(3)	[27f]
33i	$[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo})_2\text{Bi}_2]$		2.311(3)	3.039(2)	[27g, h]
36a	$[(\text{Et}_2\text{PCH}_2)_2\text{Ni}_2\text{P}_2]$	133(q), $^2J(\text{PP})33.0$	2.838(1)	3.167(2)	[27j]
36d	$[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Pd}_2\text{As}_2]$		2.121(6)	2.908(3)	[28a]
36e	$[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{As}_2]$		2.274	3.46(M · · · M)	[24b]
37b	$[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Cr})_2(\text{P}_2)(\text{Cr}(\text{CO})_5)]$		2.225(1)	4.02(M · · · M)	[28d]
38a	$[(\text{CO})_5\text{W}_2\text{As}_2]$		2.052(2)	2.996(1)	[29b]
38b	$[(\text{CO})_5\text{W}_2\text{Sb}_2]$		2.279(4)		[30a]
38c	$[(\text{CO})_5\text{W}_2\text{Bi}_2]$		2.663(3)		[30b]
40b	$[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo})_2\text{As}_2](\text{Cr}(\text{CO})_5)_2$		2.818(3)		[30c]
40c	$[(\text{CO})_5\text{Co}_2(\text{P}_2)(\text{Cr}(\text{CO})_5)_2]$		2.310(3)	3.064(3)	[27h]
40d	$[(\text{CO})_5(\text{MeO})_2\text{PCo}_2\text{As}_2](\text{W}(\text{CO})_5)_2$		2.060(5)	2.565(3)	[31b]
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)	2.28(1)	2.59(2)	[29c]
42	$[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_4\text{As}_2]$		2.093(8)	3.077(2)	[31a]
			2.445(4)		[27h]

[a] Zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle.

$E_2$ -Donorliganden nur unwesentlich ändern (z. B.: **33a'–40c**, **33c/41** und **33g/40b**). Deutlich länger wird  $d(\text{Bi-Bi})$ , wenn man von den ungeladenen Tetrahedranen **33i** (2.838(1) Å) <sup>[27j]</sup> und **39a** (2.796(1) Å) <sup>[30d]</sup> zu den Anionen **34** (3.092(2) Å) <sup>[18f]</sup> und **35** (3.088(1) Å) <sup>[16i]</sup> übergeht.

Die side-on-Koordination eines  $E \equiv E$ -Liganden führt, wie auch EH-Rechnungen an  $N_2$ -Komplexen <sup>[32]</sup> 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  $P_2$  [ $d(P \equiv P)_{\text{exp.}} = 1.894$ ,  $d(P \equiv P)_{\text{ber.}} = 1.896$  Å] <sup>[33i]</sup>. Bei den Metallphosphiden mit  $P_2^{4-}$ -Hanteln beträgt  $\bar{d}(P-P)$  ca. 2.23 Å <sup>[34]</sup>.

Am Beispiel der Modell-Substanzklasse  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6E_2]$ ,  $E = \text{P}, \text{PH}$  und  $\text{PCr}(\text{CO})_5$ , wurde mit EH-Rechnungen analysiert, welche Kriterien für die Tetrahedran- oder verschiedene Schmetterlingsstrukturen (vgl. **36** mit **8a**) bestimmt sind <sup>[35]</sup>. Analoge Rechnungen an den Modellverbindungen  $(\text{L}_5\text{W})_3\text{As}_2$ ,  $\text{L} = \text{CO}$ , zeigen, daß bei der Substanzklasse **38** der  $E_2$ -Ligand zusätzlich zu den vier  $\pi$ -Elektronen sein  $\sigma$ -Bindungspaar zur Koordination zur Verfügung stellt <sup>[30a]</sup>.

## 4. $E_3$ -Liganden

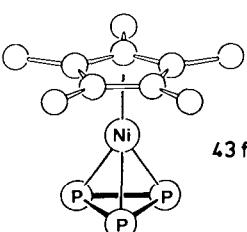
### 4.1. Einkernkomplexe mit *cyclo-E<sub>3</sub>*-Liganden

Zu den interessantesten Verbindungen der Tetrahedranreihe  $[(\text{L}_n\text{M})_{4-n}\text{E}_n]$ ,  $n = 1, 2, 3$ , gehört die metallärmste Substanzklasse **43** mit einem *cyclo-E<sub>3</sub>*-Liganden. Mit **43a–h** wird je ein typisches Beispiel für die unterschiedlichsten  $\text{ML}_n$ -Fragmente (bevorzugt **15e**) vorgestellt.

<b>43</b> (E = P, As)	E	ML <sub>n</sub>	Lit.
	a	P	Mo(CO) <sub>2</sub> Cp
	b	P	W(OCH <sub>2</sub> /Bu) <sub>6</sub> (HNMe <sub>2</sub> )
	c	P	Co(CO) <sub>3</sub>
	d	P	Co(triphos)
	e	P	Ni(triphos) [a]
	f	P	NiCp <sup>*</sup>
	g	As	Mo(CO) <sub>2</sub> Cp <sup>*</sup>
	h	As	Co(CO) <sub>3</sub>

[a] Kation

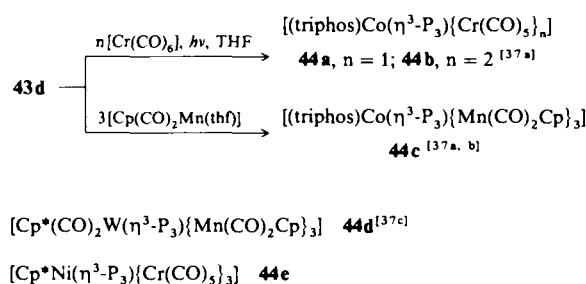
Wie bei den  $E_2\text{M}_2$ -Tetrahedranen war es auch hier der Arbeitskreis Dahl, dem mit der Synthese von  $[(\text{OC})_3\text{Co}(\eta^3\text{-As}_3)]$  **43h** <sup>[36c]</sup> aus  $(\text{MeAs})_3$  und  $[(\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  (200 °C, CO-Druck) das bahnbrechende Experiment gelang. **43a, c, g** fallen im Gemisch mit den  $E_2\text{M}_2$ -Clustern **33a, c, g** an. **43b** <sup>[10a]</sup> und **10c** entstehen bei der Thermolyse von  $[\text{W}_2(\text{OCH}_2/\text{Bu})_6(\text{HNMe}_2)_2]$  mit  $\text{P}_4$ , das auch, neben  $\text{P}_4\text{S}_3$ ,



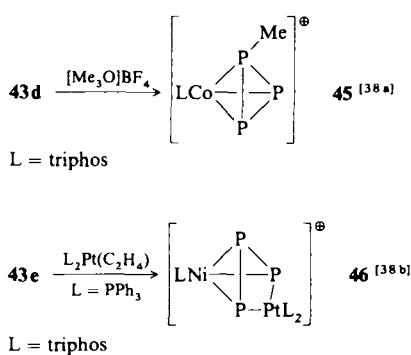
für **43d, e** als  $\text{P}_3$ -Quelle dient; die (triphos)M-Fragmente werden aus  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{BF}_4]_2$ ,  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$  und triphos aufgebaut <sup>[6, 36b]</sup>. Edukte für den „klassischen“ Sandwichkomplex **43f** <sup>[20b]</sup> sind  $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\mu\text{-CO})_2]$  und  $\text{P}_4$ .

### 4.1.1. Reaktivität des *cyclo-P<sub>3</sub>*-Liganden

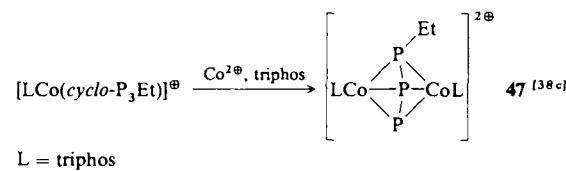
An das freie Elektronenpaar eines jeden Dreiring-P-Atoms können erwartungsgemäß weitere Metallkomplexfragmente koordiniert werden <sup>[37a, b]</sup>.



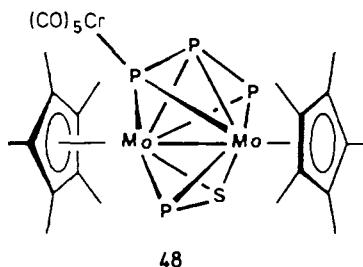
Bei dem zu **44c** analogen **44d** konnte <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch die gehinderte Rotation ( $\Delta G^*$  bei der Koaleszenztemperatur  $T_c \approx 330$  K ca. 55 kJ · mol<sup>-1</sup>) der *cyclo-P<sub>3</sub>*-Scheibe nachgewiesen werden <sup>[37c]</sup>. Mit überschüssigem  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  bildet **43f** den vollständig *P*-koordinierten Komplex **44e** <sup>[20b]</sup>. Während bei der Alkylierung <sup>[38a]</sup> von **43d** der *P*-Ring intakt bleibt, beobachtet man bei der Umsetzung des kationischen Komplexes **43e** mit  $\text{L}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$  die Öffnung einer *P*-P-Kante <sup>[38b]</sup>.



Setzt man das Ethylderivat von **45** mit  $\text{Co}^{2+}$  und triphos um, dann läßt sich im Zweikernkomplex **47**  $\text{EtP}_3$ , das Phosphor-Analogon des Ethylazids, stabilisieren <sup>[38c]</sup>.

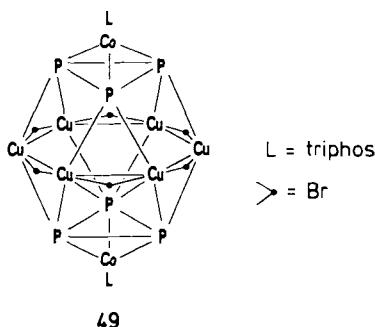


**47** weist eine gewisse Parallele zu **48** auf, das sich neben  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-P}_3)]$ ,  $[\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$  und  $[\text{Cp}^*{}_2\text{Mo}_2\text{P}_2\text{S}_3]$  bei der Cothermolyse von  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}]_2$  und  $\text{P}_4\text{S}_3$  bildet <sup>[39]</sup>.



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

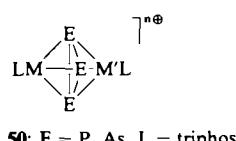
Der  $\text{EtP}_3$ -Ligand von **47** weist – wie temperaturabhängige  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen zeigen – eine bemerkenswerte Ringschluß-Ringöffnungs-Dynamik auf<sup>[38c]</sup>. Ein besonders schönes Beispiel für eine Clusteraufbau-Reaktion ist die Umsetzung von  $[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]$  **43d** mit  $\text{CuBr}$  zum beeindruckenden „Mehrschichten-Sandwich“ **49**, der aus ei-



nem  $\text{Cu}_6$ -Mitteldeck und zwei *cyclo*- $\text{P}_3$ -Decks [ $\bar{d}(\text{P-P}) = 2.03(1)$  Å] aufgebaut ist<sup>[40]</sup>. Alternativ kann das  $\text{Cu}_6\text{P}_6$ -Gerüst auch als kuboktaedrischer Cluster beschrieben werden.

#### 4.2. Zweikernkomplexe mit *cyclo*- $\text{E}_3$ -Liganden

Einen Meilenstein auf dem Gebiet der Komplexe mit nackten  $\text{E}_n$ -Liganden stellen die von *Sacconi* et al.<sup>[6]</sup> erstmals synthetisierten Tripeldeckerkomplexe **50** mit *cyclo*- $\text{E}_3$ -Mitteldeck ( $\text{E} = \text{P, As}$ ) dar. Typische Beispiele sind **50a–f**<sup>[6]</sup>.



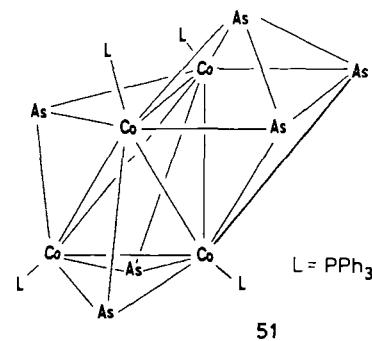
<b>50</b>	$\text{E}$	$\text{M}$	$\text{M}'$	$n$	VE	Lit.
a	P	Co	Co	2	31	[6]
b	P	Ni	Ni	2	33	[6]
c	P	Pd	Pd	1	34	[6, 41]
d[a]	P	Co	Fe	2	30	[6]
e	P	Co	Ni	2	32	[6]
f	As	Co	Co	2	31	[6]

[a]  $\text{L} = \text{MeC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Et})_3)_2$  am Fe

Die homonuclearen Komplexe **50a, b, c, f** werden aus  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O}_6)]^{2+}$ ,  $\text{M} = \text{Co, Ni}$  oder  $[\text{PdCl}_2(\text{PBu}_3)_2]$ , triphos und  $\text{E}_4$ ,  $\text{E} = \text{P, As}$ <sup>[6]</sup> oder  $\text{As}_4\text{S}_3$ <sup>[42]</sup> hergestellt. **43d** lässt sich mit einem so erzeugten  $[(\text{triphos})\text{Ni}]^{2+}$ -Fragment zum „ge mischten“ Tripeldeckerkomplex **50e** aufstocken<sup>[6]</sup>, wobei der *cyclo*- $\text{P}_3$ -Ligand als  $\pi$ -Donor fungiert. Mit  $\text{NaBH}_4$  kön-

nen einige dieser Komplexe zum Monokation reduziert werden<sup>[6]</sup>. Cyclovoltammetrisch lässt sich z. B. **50a** sowohl oxidierten (30 VE) als auch reduzieren (32, 33 VE)<sup>[6]</sup>. Komplexe mit 31 bis 33 VE sind paramagnetisch<sup>[6]</sup>. Eine Ausnahme ist  $[(\text{triphos})\text{Ni}(\text{P}_3)\text{Rh}(\text{triphos})]^{2+}$ , ein 32 VE-Komplex mit stark verzerrtem  $\text{P}_3$ -Mitteldeck [ $\bar{d}(\text{P-P}) = 2.15\text{--}2.31$  Å]<sup>[6]</sup>. Hier und beim kantengeöffneten 32 VE-Zweikernkomplex **47**<sup>[38c]</sup> wird durch eine Jahn-Teller-Verzerrung die zweifache Entartung des HOMOs aufgehoben, wodurch der Triplett- in einen Singulett-Grundzustand übergeht<sup>[6, 38c]</sup>.

Wendet man auf die Tripeldecker **50**, welche die klassische 30/34e-Regel<sup>[43]</sup> befolgen, die Wade/Mingos-Elektronenzählregeln<sup>[44]</sup> für *clos*-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*- $\text{As}_3$  kann Baustein eines Mehrkernclusters sein. Das Gerüst des aus  $[\text{CoCl}_2\text{L}_2]$  und  $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$  synthetisierten **51**<sup>[46]</sup>



setzt sich aus einem dreifach  $\text{As}_3$ -überdachten  $\text{Co}_4$ -Tetraeder zusammen, dessen vierte Fläche mit einem  $\text{As}_3$ -Liganden ein Oktaeder aufspannt [ $\bar{d}(\text{As-As}) = 2.463(2)$  Å].

#### 4.3. Spektroskopische, strukturelle und theoretische Aspekte

Bei den Einkernkomplexen **43** findet man bei **43f** (Tabelle 2) und  $[(\text{triphos})\text{Pd}(\eta^3\text{-P}_3)]\text{BF}_4$  **43i**,  $\delta = -132.9(\text{q})$ <sup>[36b]</sup>, die stärkste Entschirmung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals. Letzteres ist im vergleichbaren Zweikernkomplex **50c** um  $\Delta\delta \approx 200$  hochfeldverschoben. Die sehr kleinen  $^1J(\text{MP})$ -Kopplungskonstanten [**43b**:  $^1J(^{183}\text{W}^{31}\text{P}) = 16$  Hz<sup>[10a]</sup>,  $[(\text{triphos})\text{Rh}(\eta^3\text{-P}_3)]$  **43j**:  $^1J(^{103}\text{Rh}^{31}\text{P}) = 13$  Hz<sup>[36b]</sup>] weisen auf einen überwiegend  $\pi$ -gebundenen  $\eta^3\text{-P}_3$ -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  $\mu, \eta^3\text{-P}_3$ -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  $\text{K}_4\text{P}_3$ <sup>[47]</sup> für die gewinkelte, symmetrische  $\text{P}_3$ -Kette des 19e-Radikalions  $\text{P}_3^{4-}$  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  $\text{P}_3$ -Liganden bei **47** (2.16 Å<sup>[38c]</sup>) und **48** (2.20 Å<sup>[39]</sup>). Bei den Zweikernkomplexen **50** mit *cyclo*- $\text{E}_3$ -Mitteldeck liegen die M–M-Bindungslängen im nichtbindenden Bereich.

Tabelle 2.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ( $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz, 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) sowie E-E- und M-M-Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von ausgewählten Beispielen mit  $\text{E}_3\text{M}_{1(2)}$ -Gerüst.

Verbindung		$^{31}\text{P}$	E-E[a]	M-M	Lit.
43a	$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MoP}_3]$ [b]	–351.5(s)	2.127		[27c, 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		[10a, 36a]
43d	$[(\text{triphos})\text{CoP}_3]$	–276.2(m)	2.141		[6, 36b]
43e	$[(\text{triphos})\text{NiP}_3]\text{BF}_4$	–155.7(q), $^2J(\text{PP})14$	2.122		[6, 36b]
43f	$[\text{Cp}^*\text{NiP}_3]$	–141.8(s)	2.100		[20b]
43g	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{MoAs}_3]$		2.375		[27i]
43h	$[(\text{CO})_3\text{CoAs}_3]$		2.372		[36c]
44d	$[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{WP}_3\{\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_3]$	–154.5(t), –234.0(d) (243K), $^1J(\text{PP})248$	2.139		[37c]
45	$[(\text{triphos})\text{Co}(\text{P}_3\text{Me})]\text{BF}_4$	–121.0(t), –342.2(d) $^1J(\text{PP})362$	$2 \times 2.08(2)$ $1 \times 2.17(2)$		[38a]
46	$[(\text{triphos})\text{Ni}(\text{P}_3\text{PtL}_2)]\text{BPh}_4$	–103.5(m)	2.17, 2.53( $\text{P} \cdots \text{P}$ )		[38b]
47	$[(\text{triphos})\text{Co}]_2(\text{P}_3\text{Et})_2(\text{BF}_4)_2$	317(d) 399(d), –131(t) (221K) $J(\text{PP})280/300$	2.21, 2.11[c] 2.62( $\text{P} \cdots \text{P}$ )		[38c]
48	$[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2\{\text{PS}\}\{\text{P}_3\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$	[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	$[(\text{triphos})\text{Pd}]_2\text{P}_3(\text{BPh}_4)_2$	–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  $[\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{P}_4\text{S}]$ .

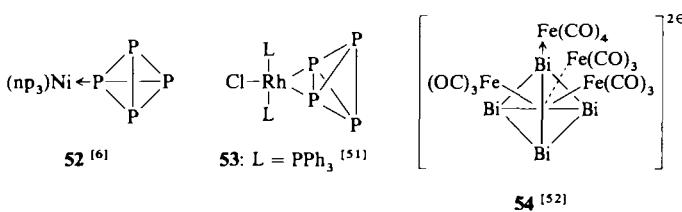
Ab-initio-Rechnungen für das Azid-homologe 16e-Anion  $\text{P}_3^{\ominus}$  ergeben, daß das gewinkelte Isomer nur geringfügig instabiler als das lineare ist<sup>[48]</sup>.

EH-Rechnungen an den Modellkomplexen  $[\text{LM}(\mu, \eta^3\text{-P}_3)\text{-ML}]^{n\oplus}$ <sup>[6, 49a]</sup> 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<sub>3</sub>*-Fragments) als entscheidend aus. Analoge Rechnungen wurden auch an den 32 VE-Modellkomplexen  $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{M}(\text{E}_2\text{S})\text{M}(\text{PH}_3)_3]^{n\oplus}$ ,  $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ , durchgeführt<sup>[50]</sup>.

## 5. $\text{E}_4$ -Liganden

### 5.1. $\text{E}_4$ -Tetraeder ( $\text{E} = \text{P}, \text{Bi}$ ) als Liganden

Von den drei denkbaren Koordinationsarten eines  $\text{E}_4$ -Tetraeders konnten im Falle von  $\text{P}_4$  die terminale  $\eta^1$ - und die kantenüberbrückende  $\eta^2$ -, im Falle von  $\text{Bi}_4$  die flächenüberbrückende  $\eta^3$ -Koordination realisiert werden.



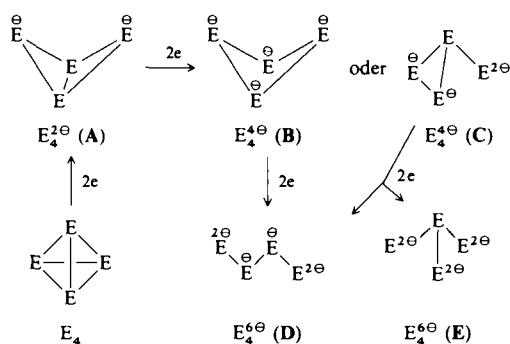
Edukte für 52<sup>[6]</sup> und 53<sup>[51]</sup> sind neben  $\text{P}_4$  die Komplexe  $[(\text{np}_3)\text{Ni}]$  und  $[\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3]$ ; 54 bildet sich bei der Umsetzung von  $[\text{Bi}_4\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_3(\mu_3\text{-CO})]^{2\ominus}$  10j<sup>[16f]</sup> mit CO<sup>[52]</sup>.

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  $2.20 \text{ \AA}$  um  $0.1 \text{ \AA}$  länger als  $\bar{d}(\text{P}_{\text{bas}}\text{-P}_{\text{bas}})$  ist<sup>[6]</sup>, findet man bei 54 sogar einen Unterschied von ca.  $0.3 \text{ \AA}$  [ $\bar{d}(\text{Bi}_{\text{ap}}\text{-Bi}_{\text{bas}}) = 3.47$ ,  $\bar{d}(\text{Bi}_{\text{bas}}\text{-Bi}_{\text{bas}}) = 3.16 \text{ \AA}$ ]; 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<sup>[52]</sup>. Die side-on-Koordination

der zur  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClRh}]$ -Ebene annähernd senkrechten  $\text{P}_4$ -Kante führt bei 53 zu einer Bindungsverlängerung auf  $2.462 \text{ \AA}$ . Von den verbleibenden fünf P-P-Kanten ist die der längsten gegenüberliegende mit  $2.188 \text{ \AA}$  geringfügig kürzer als die anderen, bei denen  $\bar{d}(\text{P-P})$  mit  $2.21 \text{ \AA}$  dem P-P-Abstand im weißen Phosphor entspricht<sup>[51]</sup>. Die an den Modellkomplexen  $[(\text{H}_3\text{P})_3\text{Ni}(\eta^1\text{-P}_4)]^{[6]}$  und  $[(\text{H}_3\text{P})_2\text{ClRh}(\text{P}_4)]^{[51, 53]}$  durchgeföhrten EH-Rechnungen erlauben für  $\eta^2\text{-P}_4$  keine eindeutige Unterscheidung<sup>[53]</sup> 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  $\text{M}_6\text{Sb}_4$ ,  $\text{M} = \text{Na}, \text{Cs}$ , wird ein von einem Alkalimetall-Oktäeder umgebener tetraedrischer  $\text{Sb}_4$ -Keim vorgeschlagen<sup>[54]</sup>.

### 5.2. $\text{E}_4$ -Liganden, die sich formal durch Öffnung von Kanten in einem $\text{E}_4$ -Tetraeder ableiten lassen

Denkt man sich in einem  $\text{E}_4$ -Tetraeder drei Kanten sukzessive durch eine 2e-Reduktion geöffnet, dann gelangt man zu den Zintl-Ionen<sup>[1, 55]</sup>  $\text{E}_4^{n\ominus}$ ,  $n = 2, 4, 6$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ).

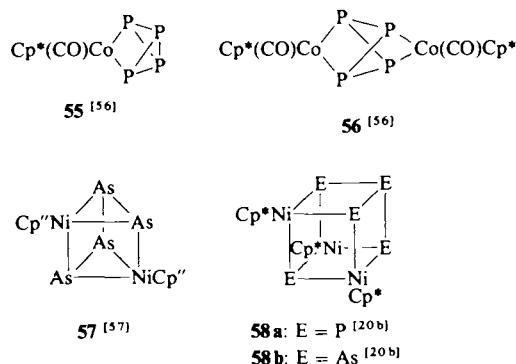


Schema 2. Vom  $\text{E}_4$ -Tetraeder abgeleitete  $\text{E}_4^{n\ominus}$ -Bausteine.  $\equiv\text{E}$  weist ein,  $=\text{E}^2$  zwei und  $-\text{E}^{2\ominus}$  drei freie Elektronenpaare auf.

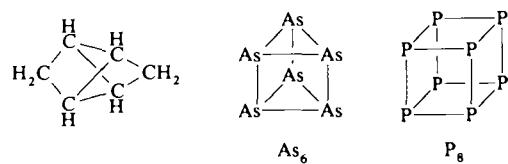
Geht man von einer kovalenten Betrachtungsweise aus, dann ergibt die sukzessive, homolytische E-E-Bindungsspaltung in einem  $\text{E}_4$ -Tetraeder die formal **A**– $\text{E}$  entsprechenden

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

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



Nach dem Isolobal-Prinzip<sup>[2]</sup> können z. B. **56–58** formal vom Tricyclo[2.2.0.0<sup>2,5</sup>]hexan(Cp(CO)Co $\leftrightarrow$ CH<sub>2</sub>, P $\leftrightarrow$ CH) sowie den noch hypothetischen Molekülen Hexaarsaprismen und E<sub>8</sub>-Cuban, E = P,As (CpNi $\leftrightarrow$ P,As) abgeleitet werden.

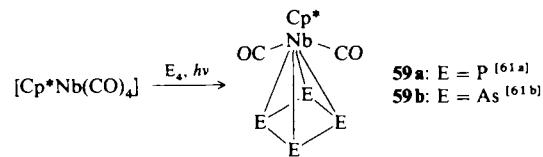


Beim Vergleich von **55** und **56** mit **53**<sup>[51]</sup>, einem Komplex mit intakter  $P_4$ -Kante, weisen die  $^{31}P$ -NMR<sup>[56]</sup>- und Röntgenstrukturdaten der Cobaltatetraphosphatricycloalkane **55** [ $d(P \cdots P) = 2.61 \text{ \AA}$ ] und **56** [ $\bar{d}(P \cdots P) = 2.57 \text{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

Im verzerrten Dinickelatetetraarsaprismen **57**<sup>[57]</sup> ist  $\bar{d}(\text{As}-\text{As})$  mit 2.40 Å geringfügig kürzer als der Vergleichswert von 2.44 Å im ebenfalls verzerrten Trinickelapentaarsacuban **58b**<sup>[20b]</sup>. Die bemerkenswerteste Teilstruktur in den Cubanen **58** ist der tripodartige  $\text{E}_4$ -Ligand, der einem dreifach kantengeöffneten  $\text{E}_4$ -Tetraeder entspricht. Dies führt erwaltungsgemäß zu einer Aufweitung des E-E-E-Winkels von 60° auf ca. 82°; identisch mit den Bindungslängen in **P<sub>4</sub>** und **As<sub>4</sub>**, sind dagegen  $\bar{d}(\text{E}-\text{E})$  von 2.21 in **58a** und 2.44 Å in **58b**<sup>[20b]</sup>. **58a** weist eine interessante Parallele zur Festkörperstruktur von  $\text{La}_6\text{Ni}_6\text{P}_7$  auf<sup>[59]</sup>, in der 16 P-Atome formal vier trigonal-pyramidal  $\text{P}_4^{6\ominus}$ -Einheiten bilden und das siebzehnte P-Atom als  $\text{P}^{3\ominus}$  fungiert. Die entsprechenden Ni-P- und P-P-P-Abstände stimmen in beiden Molekülen nahezu überein. Die Bindungs-Topologie von binären und ternären Übergangsmetall-Polyphosphiden wurde anhand kantenlokalisierter Modelle untersucht<sup>[60]</sup>.

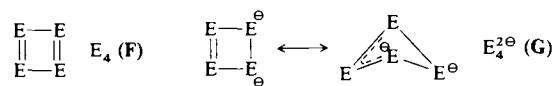
Die Synthese von **56** — **58** gelingt durch Thermolyse von  $[\text{Cp}^*\text{M}(\mu\text{-CO})]_2$ ,  $\text{M} = \text{Co}^{[56]}$ ,  $\text{Ni}^{[20b]}$  sowie  $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2^{[57]}$  mit  $\text{P}_4$  bzw.  $\text{As}_4$ .

Zur koordinativen Stabilisierung von Tetraphosphaph- 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<sup>[44]</sup> als ein *nido*-Cluster ( $n + 2 = 7$  GEP) betrachtet werden; der Mittelwert der E-E-Abstände (**59a**:  $2.16 \text{ \AA}^{[61a]}$ , **59b**:  $2.38 \text{ \AA}^{[61b]}$ ), liegt im Erwartungsbereich für einen sandwichartig koordinierten *cyclo*- $E_4$ -Liganden.

In Analogie zum Cyclobutadien<sup>[62]</sup> und dessen allylartig verzerrtem Dianion<sup>[63]</sup> wären für  $E_4^{0/2\ominus}$  ( $E = P, As \cong CH$ ) die Strukturen **F** und **G** zu postulieren (Schema 3).



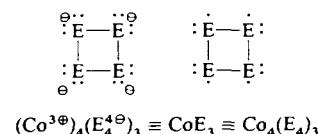
Schema 3. E = CH,P,As

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

Nach theoretischen Untersuchungen<sup>[64]</sup> bevorzugt *cyclo-P<sub>4</sub>*, das „antiaromatische“ Phosphoranalogen des Cyclobutadiens, die quadratische Anordnung mit einem P-P-Abstand (6-31G\*-Wert) von 2.143 Å (Mittelwert bei 59a: 2.16 Å<sup>[61a]</sup>).

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

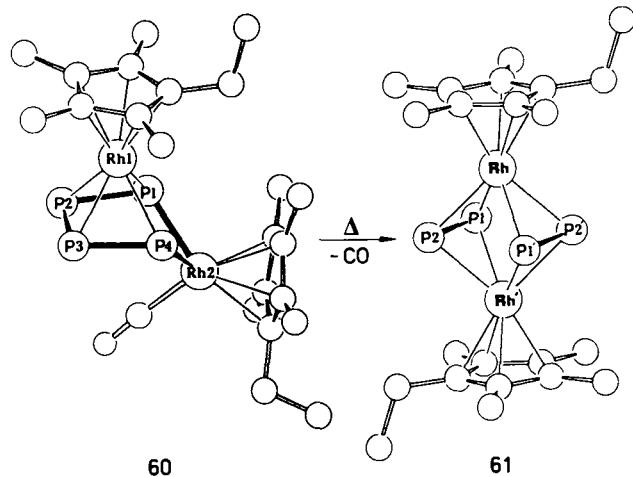
Planare *cyclo-E<sub>4</sub>*-Einheiten finden sich auch in Festkörperstrukturen. So liegen z. B. in CoE<sub>3</sub>, E = P,As (Skutterudit-Typ)<sup>[67]</sup>, E<sub>4</sub>-Rechtecke mit deutlich längeren E-E-Abständen vor (CoP<sub>3</sub><sup>[67a]</sup>: 2.24/2.34 Å, CoAs<sub>3</sub><sup>[67b]</sup>: 2.47/2.56 Å). Dieser Molekültyp kann sowohl in der ionischen als auch kovalenten Form beschrieben werden.



Thermolysiert man  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2]$  und  $\text{P}_4$  in Xylool, dann entsteht neben **61**<sup>[68b]</sup> der Zweikernkomplex **60**<sup>[68a]</sup>, dessen Metallatetraphosphacyclopentadien-Teil als  $\eta^4$ -Ligand fun-

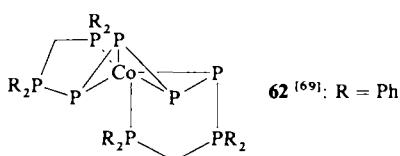
giert. **60** lässt sich bei 150 °C in Xylol unter CO Abspaltung in **61** überführen (Schema 4).

Die Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß in **60**<sup>[68a]</sup> die planare P<sub>4</sub>-Einheit und das „obere“ Cp<sup>x</sup>-Deck wie in einem Sandwichkomplex parallel angeordnet sind. Die nahezu gleich langen P-P-Abstände (Mittelwert 2.15 Å) spalten im P<sub>4</sub>-Rechteck des zweikernigen ( $\mu, \eta^2$ -P<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Sandwichkomplexes **61**<sup>[68b]</sup> (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.

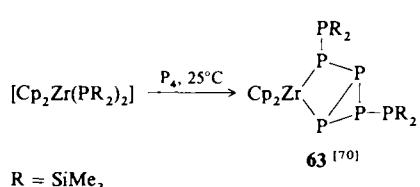


Schema 4. Umwandlung von 60 in 61 bei erhöhter Temperatur.

Bei dem aus  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $\text{P}_4$  und  $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}_2$  synthetisierten Einkernkomplex **62**<sup>[69]</sup> findet man für den zickzackförmig angeordneten  $\eta^4$ -Tetraphosphabutadien-Ligandmittelteil P-P-Abstände im Bereich von 2.171 – 2.197(3) Å.



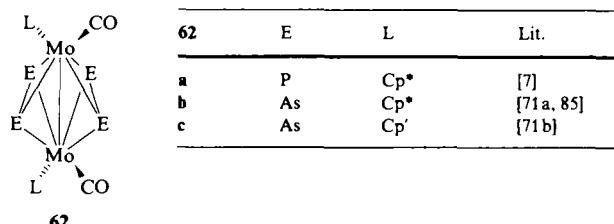
Weißen Phosphor inseriert bereits unter sehr milden Reaktionsbedingungen in beide Zr-P-Bindungen des für die Herstellung von **63**<sup>[70]</sup> eingesetzten Bis(phosphido)zirconium-Komplexes. Für die bei **63** vom P<sub>4</sub>-Edukt noch vorhandenen



vier Kanten ergeben sich P-P-Bindungslängen von 2.241 und 2.213 Å (Mittelwert der Kantenlänge des P-Dreiecks)<sup>170</sup>

### 5.3. $(E_2)_2$ -Liganden ( $E = P, As$ )

Im Gegensatz zu der bereits im Sandwichkomplex **61**<sup>[68b]</sup> vorgestellten rechteckigen Anordnung von zwei  $P_2$ -Liganden tritt bei den zweikernigen Molybdänkomplexen **62** ein trapezförmiger ( $E_2$ )-Ligand auf.



Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle waren bei **62a** nur für das P-koordinierte Derivat  $[\text{Cp}^*(\text{CO})\text{MoP}_2\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]_2$  **62a'**<sup>[71a]</sup> zu erhalten. Bei **62a'** und **62c'**<sup>[71b]</sup> liegen die vier trapezförmig angeordneten E-Atome in einer Ebene, die senkrecht zur Mo-Mo-Achse  $d(\text{Mo-Mo}) = 2.905(1)$  (**62a'**),  $2.950(1)$  Å, (**62c'**) steht, die ihrerseits die gemeinsame Kante zweier  $\text{Mo}_2\text{E}_2$ -Tetrahedra ist. Die  $\text{E}_2$ -Bausteine  $[d(\text{P-P}) = 2.063(5)/2.071(5)$ ,  $d(\text{As-As}) = 2.279(2)/2.300(2)$  Å, vgl. Tabelle 1] nähern sich bei der Phosphorverbindung bis auf  $2.849(5)$  Å (Kante ohne  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Liganden) und beim Arsenkomplex **62c** bis auf  $3.051(2)$  Å.

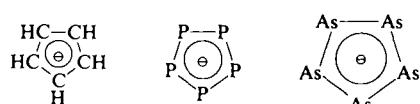
**62a** und **61** weisen somit vergleichbare bindende und nichtbindende P-P-Abstände auf. Die Struktur von **62** lässt die gezielte Synthese<sup>[71a]</sup> des Tripeldeckerkomplexes  $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\mu,\eta^6-\text{P}_6)]$  **68a**<sup>[7]</sup> aus **62a** und weißem Phosphor plausibel erscheinen (siehe Abschnitt 7.1).

**62a-c** entstehen neben weiteren Produkten bei der Thermolyse von  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}]_2$  bzw.  $[\text{Cp}'(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$  und  $\text{E}_4$ ,  $\text{E} = \text{P}^{[7]}\text{As}^{[71a, 85]}\text{ sowie cyclo-}(\text{MeAs})_4^{[71b]}$

## 6. *cyclo-E-*-Liganden (E ≡ P-As)

## 6.1. Sandwichkomplexe

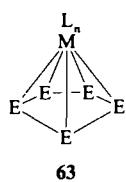
1987 konnte aus weißem Phosphor,  $P_4$ , das zum klassischen Cyclopentadienid-Ion  $C_5H_5^\ominus$  isoelektronische Pentaphosphacyclopentadienid-Ion, *cyclo-P<sub>5</sub><sup>⊖</sup>*, erzeugt und im Sandwichkomplex  $[Cp^*FeP_5] 63a^{[72a]}$  erstmals stabilisiert werden.



Zur gleichen Zeit<sup>[73a]</sup> gelang es Baudler et al., aus  $P_4$  und Natrium in Diglyme (Diethylenglycoldimethylether) oder aus  $P_4$  und  $MPH_2$  in THF,  $M = Li^{[73a]}$ , oder in THF/[18]Krone-6,  $M = Na^{[73c]}$ , stabile Lösungen von  $MP_5$  herzustellen und durch  $^{31}P$ -NMR-, UV-Spektroskopie und Negativionen-Massenspektrometrie<sup>[73b]</sup> (nach dieser Methode wurde bei 325 °C im Spektrum des roten Phosphors  $P_9$

nachgewiesen<sup>[74]</sup>) sowie durch Umsetzung zu **63a** zweifelsfrei zu charakterisieren<sup>[73b]</sup>.

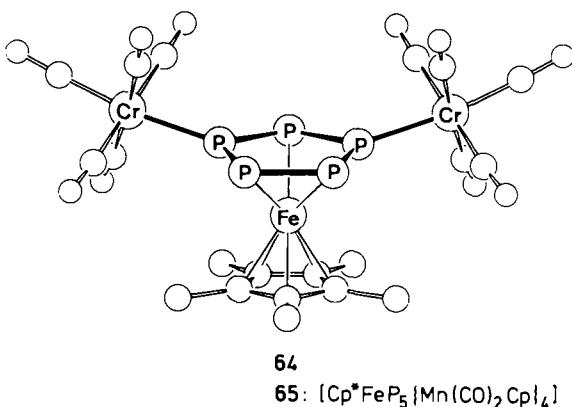
Auch das aus gelbem Arsen,  $\text{As}_4$ , gewonnene *cyclo*- $\text{As}_5^{\ominus}$ , der bislang größte Fünfring- $6\pi$ -Ligand, eignet sich, wie neueste Untersuchungen zeigen<sup>[75]</sup>, zum Aufbau der Sandwichkomplexe **63**.



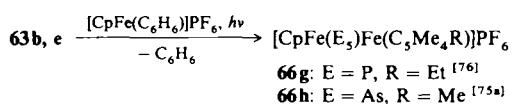
	63	E	ML <sub>n</sub>	Lit.
a	P	FeCp*	[72a, 73b]	
b	P	FeCp <sup>x</sup>	[72b]	
c	P	RuCp*	[72b]	
d	P	RuCp <sup>x</sup>	[72b]	
e	As	FeCp*	[75a]	
f	As	FeCp <sup>x</sup>	[75a]	
g	As	RuCp*	[75b]	
h	As	RuCp <sup>x</sup>	[75b]	

Die thermisch und an Luft größtenteils sehr stabilen Metallocene **63** mit einem *cyclo*- $\text{E}_5$ -Deck sind – wie die Ferrocene – typische *nido*-Verbindungen ( $n + 2 = 8$  GEP) mit einem pentagonal-pyramidalen  $\text{ME}_5$ -Gerüst.

**63a** reagiert mit  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  und  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{thf})]$  zu **64**<sup>[76]</sup> bzw. **65**<sup>[76]</sup>. In **64** werden maximal zwei, in **65** sogar vier der fünf freien Elektronenpaare des Eduktes koordiniert.

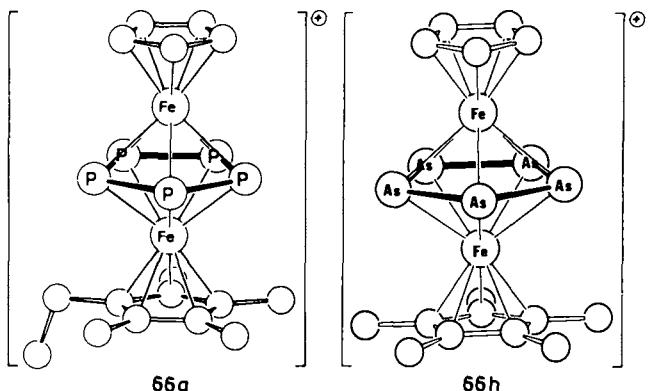
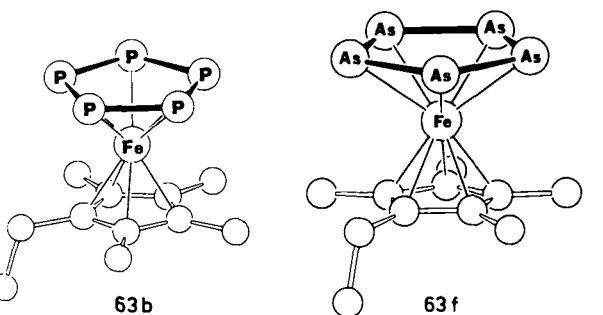


Das für die Synthese des 30 VE-Tripeldecker-Sandwichkomplexes  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)]\text{PF}_6$  von Rybinskaya et al.<sup>[77]</sup> gefundene, elegante Decamethylferrocen-Aufstockungsverfahren lässt sich z. B. auf **63b** und **63e** übertragen.

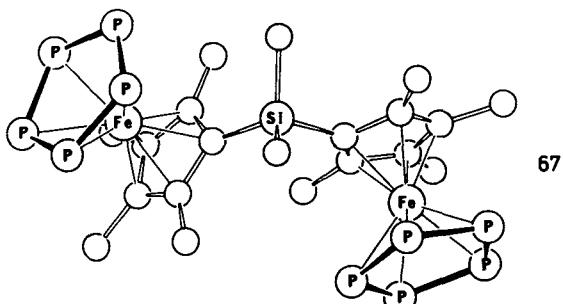


Die gemischten Sandwichkomplexe **63** bilden sich bei der Cothermolyse von  $\text{E}_4$ ,  $\text{E} = \text{P}^{[72]}$ ,  $\text{As}^{[75]}$  mit  $[(\eta^5\text{C}_5\text{Me}_4\text{R})\text{M}(\text{CO})_2]_2$ ,  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$  bzw.  $[(\eta^5\text{C}_5\text{Me}_4\text{R})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Br}], \text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ .

Geht man zum  $\text{Me}_2\text{Si}$ -verbrückten Zweikernkomplex  $\{(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{SiMe}_2\}\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})_2$  über, dann kann bei



dessen Umsetzung mit  $\text{P}_4$  in Decalin (12 h, 190 °C) sogar der „Doppelsandwich“ **67** hergestellt und seinerseits wiederum – analog zu **66g** – an beiden  $\text{P}_5$ -Ringen aufgestockt werden<sup>[79]</sup>.



## 6.2. Tripeldeckerkomplexe

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

	66	E	ML <sub>n</sub>	Lit.
a	P	CrCp*	[78a]	
b	P	CrCp	[78a]	
c	P	CrCp'	[78a]	
d	As	CrCp'	[78b]	
e	As	CrCp <sup>x</sup>	[78c]	
f	As	MoCp	[78d]	

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

die Tripeldeckerkomplexe mit *cyclo-P<sub>5</sub>*-Mitteldeck), *cyclo-(MeAs)<sub>5</sub>*, und nicht – wie bei den Chromkomplexen – P<sub>4</sub><sup>[78a]</sup> und As<sub>4</sub><sup>[78b, c]</sup> als Quelle für das *cyclo-E<sub>5</sub>*-Mitteldeck dienen. In beiden Fällen werden bei der Thermolyse unterschiedlich Cp-substituierte Zweikernkomplexe des Typs [CpM(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, M = Cr, Mo, zur Erzeugung der ML<sub>n</sub>-Fragmente von **66** eingesetzt. Ebenfalls bekannt ist die photochemische Umwandlung von [Cp<sup>\*</sup>(CO)<sub>2</sub>Cr(η<sup>3</sup>-As<sub>3</sub>)] in **66e**<sup>[78c]</sup>.

Cyclovoltammetrische Studien<sup>[78a]</sup> zeigen, daß z. B. der gemischtvalente (d<sup>4</sup>/d<sup>5</sup>-Cr), paramagnetische ( $\mu = 2.07 \mu_B$ <sup>[78c]</sup>) 27 VE-Tripeldeckerkomplex **66a** leicht reversibel reduziert (28 VE-Spezies, E<sub>red</sub> = –0.97 V) und oxidiert (26 VE-Spezies, E<sub>ox</sub> = +0.07 V) werden kann; mit [Cp<sub>2</sub>Fe]<sup>0</sup> ist die Oxidation auch im präparativen Maßstab möglich<sup>[78f]</sup>.

### 6.3. Spektroskopische, strukturelle und theoretische Aspekte

In den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren findet man für das Signal des *cyclo-P<sub>5</sub>*-Ringes beim Übergang von LiP<sub>5</sub><sup>[73a, b]</sup> ( $\delta = 470$ ) zu den Sandwich- und Tripeldeckerkomplexen eine kontinuierliche Hochfeldverschiebung (Tabelle 3, z. B.: **63a, b** und **66g**).

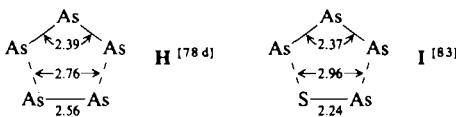
Die für [Cp<sup>\*</sup>FeP<sub>5</sub>] **63a** durch Elektronenbeugung in der Gasphase<sup>[80]</sup>, für alle anderen *cyclo-P<sub>5</sub>*-Sandwichkomplexe röntgenographisch ermittelten P-P-Abstände (Mittelwerte, siehe Tabelle 3) weisen nur geringfügige Unterschiede auf und stimmen gut mit den für *cyclo-P<sub>5</sub><sup>0</sup>* [2.081 Å (3-21 G\*)], 2.093 (DZ + P)<sup>[81a, b]</sup> sowie NaP<sub>5</sub> [2.093 Å (3-21 G\*)]<sup>[81a]</sup> durch ab-initio-Rechnungen<sup>[81]</sup> gefundenen Bindungslängen überein. EH-Rechnungen an den Modellkomplexen (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Cr, (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)CrP<sub>5</sub>, [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cr]<sup>2+</sup>, [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)CrP<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>, (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe und (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>FeP<sub>5</sub> weisen die Verbindungen mit *cyclo-P<sub>5(6)</sub>*-Liganden als mindestens so stabil wie deren carbocyclische Analoga aus<sup>[82]</sup>; ein Ergebnis, das bislang nur beim [Cp<sup>\*</sup>FeP<sub>5</sub>] **63a** und anderen P<sub>5</sub>-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<sup>\*</sup>FeP<sub>5</sub>] **63b** und [Cp<sup>\*</sup>FeAs<sub>5</sub>] **63f** nahezu gleich (Tabelle 3). Die gegenüber den 30VE-Tripeldeckerkomplexen ( $d(M-M) \approx 3.05 \text{ \AA}$ ) deutlich kürzeren M-M-Abstände ( $\approx 2.73$ –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 ME<sub>5</sub>M-Gerüstes, 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( $\mu, \eta^n$ -E<sub>n</sub>)MCp] ( $n = 5$ , E = P, As;  $n = 6$ , E = P) mit bindenden M-M-Abständen ergeben EH-Rechnungen<sup>[49]</sup> als magische Zahl für die Valenzelektronen 28 (vgl. dazu die 30/34e-Regel<sup>[43]</sup>). Erhöht man diese auf 30, dann besetzen zwei Elektronen das antibindende  $a_2^*(\sigma^*)$ -Orbital<sup>[49]</sup>, 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-As<sub>5</sub>*-Mitteldeck nimmt [CpMo(As<sub>5</sub>)MoCp] **66f**<sup>[78d]</sup> eine Sonderstellung ein. Die überraschenderweise bislang nur hier gefundene „allyl-en“-artige Verzerrung **H** seines As<sub>5</sub>-Mitteldecks ist – wie EH-Rechnungen<sup>[49]</sup> zeigen – auf Jahn-Teller-Effekte zurückzuführen. Bei dem aus [CpMo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> und *cyclo-(MeAsS)<sub>3(4)</sub>* synthetisierten 28 VE-Tripeldecker [(CpMo)<sub>2</sub>( $\mu, \eta^3$ -As<sub>5</sub>)( $\mu, \eta^2$ -AsS)] **67**<sup>[83]</sup> findet man für das As<sub>4</sub>S-Mitteldeck, dessen As-S-Teil fehlgeordnet ist, die in **I** aufgezeigte und mit der Theorie<sup>[49a]</sup> im Einklang stehende Verzerrung (vgl. dazu den analogen Tripeldecker **48**<sup>[39]</sup> mit P<sub>4</sub>S-Mitteldeck).



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

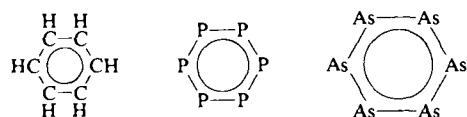
Tabelle 3. <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H)-NMR-Daten ( $\delta$ -Werte, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.) sowie ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Sandwich- und Tripeldeckerkomplexen mit einem *cyclo-E<sub>5</sub>*-Liganden.

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

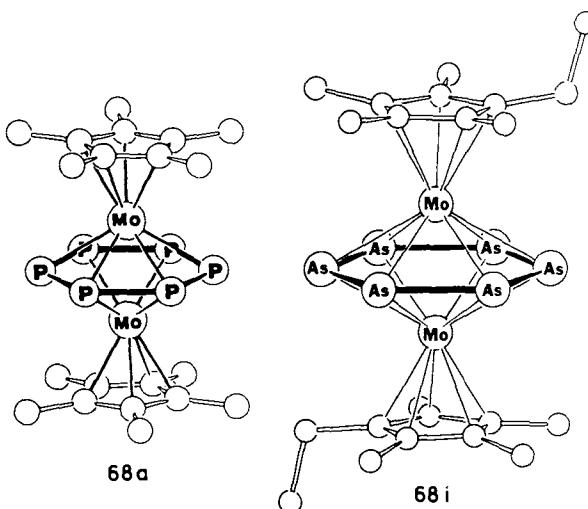
[a] Mittelwert. [b] Elektronenbeugung. [c] AMM'XX'-Spinsystem. [d] Werte von einem der beiden unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle. VE = Anzahl der Valenzelektronen.

## 7. *cyclo-E<sub>6</sub>*-Liganden (E = P,As)

### 7.1. Tripeldeckerkomplexe



Die zum Benzol isoelektronischen ( $\text{CH} \cong \text{P,As}$ ) Moleküle *cyclo-P<sub>6</sub>* (Hexaphosphabenzol) und *cyclo-As<sub>6</sub>* (Hexaarsabenzol) konnten erstmals 1985<sup>[7]</sup> bzw. 1989<sup>[8,5]</sup> im Mitteldeck der Tripeldeckerkomplexe **68a** und **68i** koordinativ stabilisiert werden.



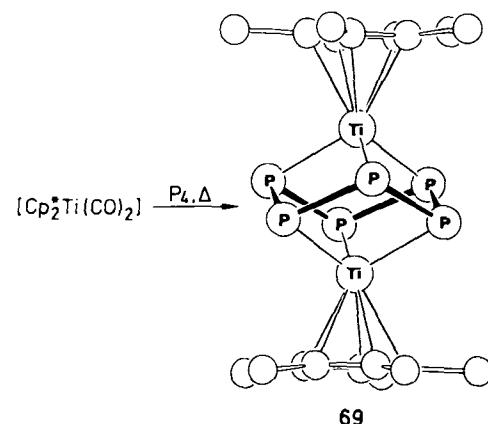
Für die Herstellung von **68** kommt neben der Thermolyse von  $\text{E}_4$ ,  $\text{E} = \text{P,As}$  mit  $[\text{Cp}^{*x} \text{M}_2(\text{CO})_n]$ ,  $n = 4,6$ ;  $\text{M} = \text{Mo}^{[7,85]}$ ,  $\text{W}^{[84]}$  bzw.  $[\text{Cp}^{*x} \text{M}(\text{CO})_4]$ ,  $\text{M} = \text{V}^{[84]}$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

<b>68</b>	$\text{E}$	$\text{ML}_n$	Lit.
<b>a</b>	P	$\text{MoCp}^*$	[7, 86]
<b>b</b>	P	$\text{WCp}^*$	[84]
<b>c</b>	P	$\text{VCp}^*$	[84]
<b>d</b>	P	$\text{VCp}^*$	[84]
<b>e</b>	P	$\text{NbCp}^*$	[61a]
<b>f</b>	P	$\text{NbCp}^*$	[61a]
<b>g</b>	P	$\text{NbCp}^{**}$	[87]
<b>h</b>	As	$\text{MoCp}^*$	[85]
<b>i</b>	As	$\text{MoCp}^*$	[85]

Geht man zu Edukten der Gruppe 4 über, dann bedarf es zur Synthese von **69**<sup>[88]</sup> zusätzlich zur CO-Eliminierung noch der Ablösung eines  $\text{Cp}^*$ -Liganden aus dem Ti-Einkernkomplex.

**68** und **69** sind thermisch sehr stabil und können an Luft gehandhabt werden. Cyclovoltammetrische Untersuchungen<sup>[84]</sup> 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-

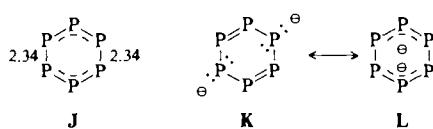
Komplex **68c**) oder Oxidation (W-Komplex **68b**) aufweisen. Der 24 VE-Komplex **69** läßt sich cyclovoltammetrisch irreversibel zum 23 VE-Kation oxidieren und ideal reversibel zum 25 VE-Anion reduzieren<sup>[88]</sup>.



Nicht geeglückt ist der Versuch, aus **69** und zwei Mol  $\text{PX}_3$ ,  $\text{X} = \text{Cl,Br}$ , einen  $\text{P}_8$ -Kubus herzustellen<sup>[88]</sup>.

### 7.2. Spektroskopische, strukturelle und theoretische Aspekte

Die Verringerung der Valenzelektronenzahl von 28 auf 24 geht im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **68** und **69** mit einer deutlichen Tieffeldverschiebung für das *cyclo-P<sub>6</sub>*-Signal einher (Tabelle 4). Parallel dazu findet man röntgenographisch eine immer stärkere Verzerrung des *cyclo-P<sub>6</sub>*-Liganden. Die bereits beim 26 VE-Tripeldeckerkomplex  $[\text{CpV}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{VCp}]^{[89]}$  schwach angedeutete Auf trennung des Benzol- $\pi$ -Systems in zwei allylartige 3e-Einheiten ist beim *cyclo-P<sub>6</sub>*-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**<sup>[61a]</sup>). Formal läßt sich das *cyclo-P<sub>6</sub>*-Mitteldeck auch als zweifach negativer Ligand mit den Grenzstrukturen **K** und **L** betrachten.



In der Reihe  $\text{cyclo-P}_6^{\Theta}$  ( $n = 0,2,4,6$ ) ergeben LCAO-MO-Rechnungen<sup>[90]</sup> für  $\text{cyclo-P}_6^{2\Theta}$  (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  $\text{M}_4\text{P}_6^{[90]}$  ( $\text{M} = \text{K,Rb}$ , 2.15 Å; Cs 2.14 Å) und des Metallpolyarsenids  $\text{Rb}_2\text{As}_6^{[11]}$  (2.37 Å) mit ebenfalls regulärem  $\text{E}_6^{4\Theta}$  Ring (10 $\pi$ -System) unterscheidet. Die deutliche Vergrößerung des *cyclo-E<sub>6</sub>*-Mitteldecks beim Übergang von  $\text{E} = \text{P}$  (**68a,b**) nach  $\text{E} = \text{As}$  (**68i**) bedingt bei nahezu gleichbleibendem Mo-Mo-Abstand (Tabelle 4) eine Abflachung (Mo-E-Mo-Winkel) des hexagonal-bipyramidalen Mo( $\text{E}_6$ )Mo-Gerüstes.

Tabelle 4.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ( $\delta$ -Werte, 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) sowie ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von Tripeldeckerkomplexen mit einem *cyclo-E<sub>6</sub>*-Mitteldeck.

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

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

Schreibt man dem sesselförmigen  $\text{P}_6$ -Ring im verzerrten  $\text{Ti}_2\text{P}_6$ -Cubangerüst von **69**<sup>[88]</sup> die Formalladung *cyclo-P<sub>6</sub><sup>6-</sup>* (isoelektronisch mit *cyclo-S<sub>6</sub>*) zu, dann lässt diese Betrachtungsweise eine interessante Analogie zur  $\mu, \eta^3, \eta^3$ -*cyclo-P<sub>6</sub><sup>6-</sup>*-Teilstruktur des  $\text{Th}_2\text{P}_{11}$ <sup>[91]</sup> 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°)<sup>[88]</sup> weitgehend überein.

Nach EH-Rechnungen<sup>[49]</sup> gilt für die Modellverbindung [CpMo(P<sub>6</sub>)MoCp], wie bei den Tripeldeckerkomplexen mit *cyclo-P<sub>5</sub>*-Mitteldeck, 28 als magische Zahl der Valenzelektronen; die HOMO-LUMO-Aufspaltung (ca. 0.7 eV) ist aber hier wesentlich schwächer. Der für den *cyclo-P<sub>6</sub>*-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<sup>[64, 81b, 92a, b]</sup> für unkomplexiertes *cyclo-P<sub>6</sub>*. Während sich *cyclo-P<sub>6</sub><sup>6-</sup>* in jeder Hinsicht als das Allphosphor-Analogon des  $\text{C}_5\text{H}_5^{\ominus}$  erweist, unterscheidet sich *cyclo-P<sub>6</sub>* von Benzol weniger in den  $\pi$ -Elektroneneffekten als im  $\sigma$ -Gerüst<sup>[81b]</sup>.

## 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-P<sub>6</sub>* sandwichartig und *cyclo-P<sub>7(8)</sub>* analog oder im Tripeldeckerkomplex stabilisieren lassen oder Polydecker-Sandwichkomplexe<sup>[93]</sup> hergestellt und die As-Einheiten in Anionen wie  $[\text{As}_3\text{Cr}(\text{CO})_3]^{3\ominus}$ <sup>[94]</sup> und  $[\text{Rb}(\text{NbAs}_8)]^{2\ominus}$ <sup>[95]</sup> 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  $\text{E}_n$ -Bausteinen synthetisiert werden wird. Die Bemühungen, die mechanistischen Aspekte<sup>[27b]</sup> 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 Literaturzitaten 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. Yoshifumi, 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. Scheidsteiger, 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. Etzrodt, 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. Fettinger, 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. Lal 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. Kruczynski, D. W. McBride, *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. Fettinger, 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. Raghavendar, M. R. Churchill, J. C. Fettinger, 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. Fettinger, 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. Fettinger, 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. Int. Ed. Engl.* 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, H. 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. McLaughlin, 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. Pruitt, 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. Scheidsteiger, L. Zsolnai, O. Orama, *ibid.* 4 (1985) 326; i) L. 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. Koubouris, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 812; W. A. Herrmann, B. Koubouris, H. 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. Scheidsteiger, *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] Beispieleweise R. Ahlrichs, S. Brode, C. Ehrhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7260, zit. Lit.

[34] Übersichtsartikel: H. G. von Schnering, W. Höhne, *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. Serhadie, 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. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3219.

[44] Beispieleweise 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. Hachgenc, *Angew. Chem.* 98 (1986) 165; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 175.

[47] H. G. von Schnering, M. Hartweg, U. Hartweg, W. Höhne, *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. Mc Cullough, 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. Fettinger, *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. Akpapoglou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meiningke, 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. A43* (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. Hönle, 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.