

Seither ausgeführte Kollisionsexperimente zeigen, daß auch Neon von C₆₀⁺ eingefangen werden kann – allerdings mit deutlich schlechter Ausbeute als im Falle des kleineren Heliums.

Die Entwicklung der Fullerenchemie hat sich zunächst im „unwägbaren“ Bereich vollzogen (interstellarer Raum, Massenspektrometer), erst mit der Gewinnung sichtbarer Mengen erfolgte der präparative Durchbruch. Vielleicht wiederholt sich diese Entwicklung bei den endohedralem Fuller-

derivaten jetzt, nachdem es gelungen ist, erste Atome in das Innere dieser molekularen Container zu plazieren.

- [1] G. Maier, *Angew. Chem.* 100 (1988) 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 309.
[2] D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem.* 103 (1991) 1048; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 1024.
[3] T. Weiske, D. K. Böhme, J. Hrušák, W. Krätschmer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 103 (1991) 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 884.

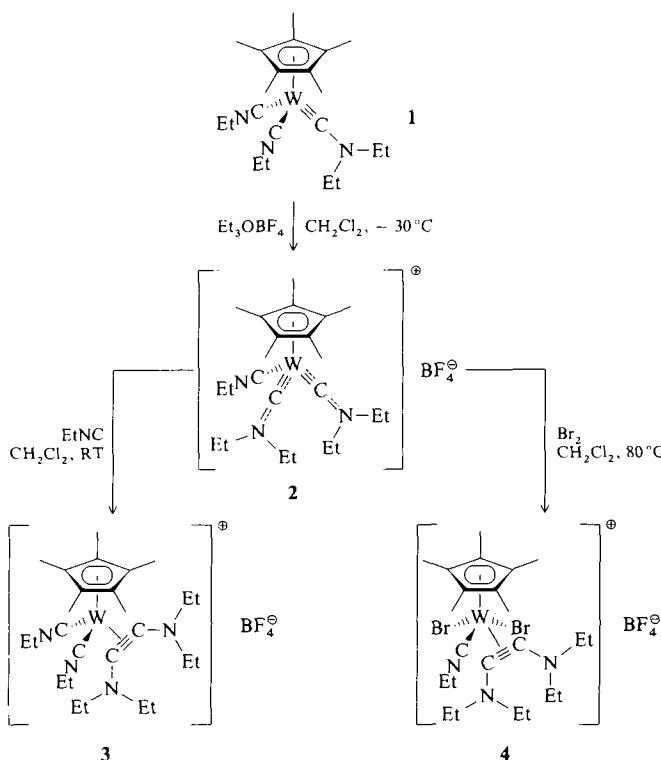
Gezielte Kupplung von C₁-Liganden: metallorganische Modellreaktionen

Von Helmut G. Alt*

Die CC-Kupplung ist der wichtigste Aufbauschritt für organische Fein- und Großchemikalien. Metallverbindungen spielen dabei als Reagentien und (meist) als Katalysatoren eine unverzichtbare Rolle. Dennoch ist man von einem mechanistischen Verständnis metallzentrierter Verknüpfungsreaktionen von C₁-Bausteinen – etwa in der Fischer-Tropsch-Synthese – weit entfernt. Zu dieser grundlegenden Thematik haben jetzt Filippou et al. von der Technischen Universität München wichtige neue Erkenntnisse gewonnen, über die sie

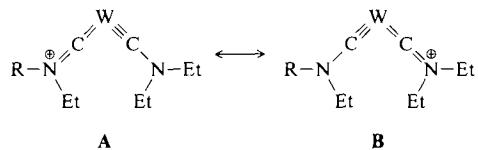
in diesem Heft berichten^[1]: Es gelang nicht nur die gezielte Synthese von einkernigen Bis(carbin)-Metallkomplexen **2**, sondern auch die C₁-C₁-Verknüpfung der beiden Carbinliganden zu einem Alkin (**2** → **3/4**, siehe Schema 1).

Wie können unter schonenden Bedingungen zwei Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen gleichzeitig geöffnet werden, wenn dabei ein Elektronendefizit am Metallzentrum entsteht? *Filippous* Konzept basiert auf Extended-Hückel-Rechnungen, die voraussagen, daß die Kupplung von zwei Carbinliganden an einem d⁴-Metallzentrum zwar symmetriearlaubt ist und spontan erfolgen sollte, eine Stabilisierung des Bis(carbin)komplexes aber erreicht werden kann, wenn sich π-Donorsubstituenten am Carbinkohlenstoffatom befinden^[1–3]. Genau dies ist bei *Filippous* Komplexen der Fall: Die mesomeren Grenzstrukturen **A** und **B**, für die es spektroskopische Hinweise gibt^[1, 4–6], lassen erkennen, daß derartige Bis(carbin)komplexe „partiell reduzierte“ Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindungen aufweisen. Das bei der Kupplungsreaktion entstehende Alkin fungiert als Vierelektronenligand, so daß das Metallzentrum nur ein Defizit von zwei Elektronen hat, das vom neu eintretenden Isocyanid- oder den beiden Bromoliganden kompensiert werden kann.



Schema 1. Synthese des Bis(carbin)komplexes **2** durch Alkylierung von **1** mit Meerweins Reagens und C₁ + C₁-Verknüpfung in der Ligandsphäre von **2** unter Bildung von **3** und **4**. RT = Raumtemperatur.

[*] Prof. Dr. H. G. Alt
Laboratorium für Anorganische Chemie
Universität Bayreuth
Universitätsstraße 30, W-8580 Bayreuth



Diese klassische Kupplungsreaktion war kein Zufallsstreffer, sondern das Resultat einer planmäßigen Strategie: So haben *Filippou* et al. schon früher bei der säureinduzierten CC-Kupplung von Carbin- mit Isocyanidliganden zu Inaminen und bei der reduktiven CC-Kupplung von zwei Isocyanidliganden zu Indiaminen Bis(carbin)komplexen eine Schlüsselrolle zugewiesen^[7].

Auch bei anderen metallzentrierten Verknüpfungen von C₁-Bausteinen^[8, 9], etwa der zweier Carbonylliganden zu Bis(siloxy)acetylenen^[10], ist es naheliegend im Licht der Befunde von *Filippou* et al.^[1] die Existenz von Bis(carbin)-Intermediaten anzunehmen. Die hier exemplarisch geschilder-

ten Ergebnisse lassen eine Reihe von Perspektiven erkennen: So eröffnet der gezielte Aufbau von ungesättigten, in freier Form nicht existenzfähigen C_2 -Liganden neue Möglichkeiten für die metallzentrierte Synthese von Heterocyclen. Zudem stellt eine Übertragung dieses Konzepts auf Übergangsmetallzentren mit anderer Elektronenkonfiguration eine gezielte Spaltung von Alkinen zu ungesättigten, metallfixierten C_1 -Fragmenten in Aussicht, wofür erste Erfolge bereits zu verzeichnen sind^[7d].

[1] A. C. Filippou, W. Grünleitner, C. Völkl, P. Kiprof, *Angew. Chem.* 103 (1991) 1188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1991) Nr. 9.

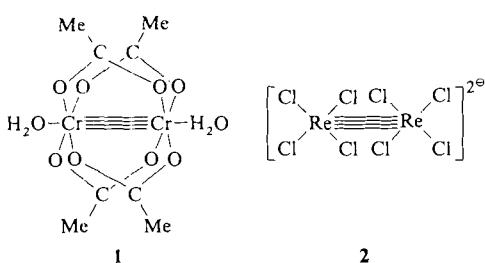
- [2] H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss: *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim 1988.
- [3] C. N. Wilker, R. Hoffmann, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.* 7 (1983) 535.
- [4] J. Chatt, A. J. L. Pombeiro, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 492.
- [5] A. J. L. Pombeiro, R. L. Richards, *Transition Met. Chem. (Weinheim)* 5 (1980) 55.
- [6] A. C. Filippou, W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.* 407 (1991) 61.
- [7] a) A. C. Filippou, W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B* 44 (1989) 1023; b) A. C. Filippou, *Polyhedron* 9 (1990) 727; c) A. C. Filippou, W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.* 393 (1990) C10; d) A. C. Filippou, C. Völkl, W. Grünleitner, P. Kiprof, *Angew. Chem.* 102 (1990) 224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 207; e) A. C. Filippou, W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B* 46 (1991) 216.
- [8] G. A. McDermott, A. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 580.
- [9] A. Mayr, C. M. Bastos, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7797.
- [10] R. N. Vrtis, S. J. Lippard, *Isr. J. Chem.* 30 (1990) 331.

Neues aus dem Reich der Metall-Metall-Mehrfachbindungen: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}_2]$, der erste metallorganische Mehrfachbindungskomplex ohne Brückenliganden

Von Joachim Wachter*

Jedem fortgeschrittenen Chemiestudenten sollte die Bedeutung des folgenden, relativ einfach durchzuführenden Experiments klar sein. Versetzt man eine hellblaue wäßrige Cr^{II} -Lösung unter Inertgasatmosphäre mit Natriumacetat, so fallen rote Kristalle von Cr^{II} -acetat aus. Von der Erstdarstellung dieser Verbindung bereits 1844 durch E. Peligot^[11] bis zur richtigen Deutung ihrer Struktur^[21] (dimere Natur, extrem kurze Cr-Cr-Bindungen) war es jedoch ein weiter Weg. Wie anders als mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte man erkennen, daß in derartigen Verbindungen M-M-Abstände kürzer als in den entsprechenden Metallen vorliegen. Definierte Mehrfachbindungsordnungen (2 für $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3\ominus}$ ^[3] und 4 für $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2\ominus}$ ^[4]) wurden daher erstmals 1964 formuliert.

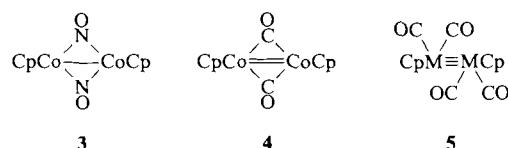
Darauf folgten rasch weitere Beispiele, die wiederum theoretische Untersuchungen und Deutungen (z.B. Einbeziehung der d-Orbitale ins Bindungssystem) nach sich zogen. Sehr schnell lernte man zu unterscheiden zwischen verbrückten und unverbrückten Systemen, für die die beiden historischen Protagonisten **1** bzw. **2** beispielhaft stehen.



Die Bedeutung dieser Einteilung wird erst klar, wenn man sich der Chemie der Carbonylübergangsmetallkomplexe und ihrer Derivate zuwendet. Es fällt nämlich auf, daß „... even today no unequivocal case of multiple M-M bonding (i.e., a bond without bridges) has ever been found in a metal carbo-

nyl type system...“^[5]. Dieser 1982 vom Großmeister der $M \equiv M$ -Bindung, F. A. Cotton, formulierte Satz hat heute noch Gültigkeit.

Beispiele für Doppel- und Dreifachbindungssysteme mit π -Acceptorliganden finden sich zahlreich für Elemente der Gruppen 3–8 des Periodensystems. So attraktiv die Reaktionsvielfalt dieser Komplexe ist, so problematisch gestaltet sich die Bestimmung definierter Bindungsordnungen. Beispielsweise sind die Abstände in den Komplexen **3** und **4** trotz unterschiedlicher Bindungsordnungen gleich^[6]! Brückenliganden komplizieren also die Materie. Ähnliche Verhältnisse herrschen in der wichtigen Verbindungsklasse $[\text{Cp}_2\text{M}_2(\text{CO})_4]$ **5** ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)^[7]. Für diese d^5 - d^5 -Systeme läßt sich auf der Basis der 18e-Regel und der gefun-



denen M-M-Abstände eine M-M-Dreifachbindung postulieren. Zum Verständnis des Gesamtsystems müssen jedoch die elektronischen Situationen der CO-Brücken ($\sigma + \pi$ -Bindung, im angelsächsischen als semibridging bezeichnet) und sogar der Cp-Liganden berücksichtigt werden^[8].

Wie aber lassen sich metallorganische Mehrfachbindungs-systeme ohne Brückenliganden synthetisieren? Im Metallverdampfer durch Cokondensation eines potentiellen π -Liganden mit Cobaltatomen, wie J. J. Schneider et al. kürzlich fanden^[9]. Eine ähnliche Idee, nämlich die Addition von nackten Metallatomen an C_6 -Arene unter Bildung von Bis(aren)metallkomplexen, hatten zwar auch schon G. A. Ozin et al., wägbare Mengen einer entsprechenden Substanz konnten sie jedoch nicht vorweisen^[10].

Seit der Synthese von Dibenzolchrom aus Chromdampf und Benzol durch P. L. Timms 1969^[11] ist die Cokonden-

[*] Dr. J. Wachter

Institut für Anorganische Chemie der Universität
W-8400 Regensburg