

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<sup>[7d]</sup>.

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

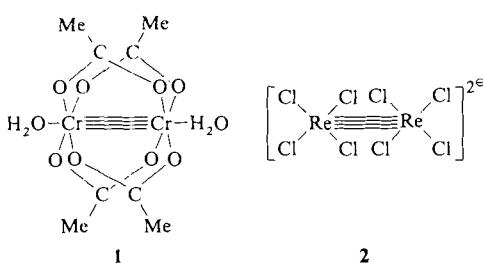
- [2] H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss: *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim 1988.
- [3] C. N. Wilker, R. Hoffmann, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.* 7 (1983) 535.
- [4] J. Chatt, A. J. L. Pombeiro, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 492.
- [5] A. 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  $\text{Cr}^{II}$ -Lösung unter Inertgasatmosphäre mit Natriumacetat, so fallen rote Kristalle von  $\text{Cr}^{II}$ -acetat aus. Von der Erstdarstellung dieser Verbindung bereits 1844 durch *E. Peligot*<sup>[11]</sup> bis zur richtigen Deutung ihrer Struktur<sup>[21]</sup> (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  $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3\ominus}$ <sup>[3]</sup> und 4 für  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2\ominus}$ <sup>[4]</sup>) wurden daher erstmals 1964 formuliert.

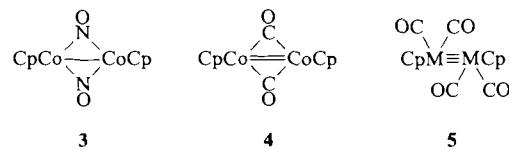
Darauf folgten rasch weitere Beispiele, die wiederum theoretische Untersuchungen und Deutungen (z. B. Einbeziehung der d-Orbitale ins Bindungssystem) nach sich zogen. Sehr schnell lernte man zu unterscheiden zwischen verbrückten und unverbrückten Systemen, für die die beiden historischen Protagonisten **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...“<sup>[5]</sup>. Dieser 1982 vom Großmeister der  $M \equiv M$ -Bindung, *F. A. Cotton*, formulierte Satz hat heute noch Gültigkeit.

Beispiele für Doppel- und Dreifachbindungssysteme mit  $\pi$ -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<sup>[6]</sup>! Brückenliganden komplizieren also die Materie. Ähnliche Verhältnisse herrschen in der wichtigen Verbindungsklasse  $[\text{Cp}_2\text{M}_2(\text{CO})_4]$  **5** ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )<sup>[7]</sup>. 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<sup>[8]</sup>.

Wie aber lassen sich metallorganische Mehrfachbindungs- systeme ohne Brückenliganden synthetisieren? Im Metallverdampfer durch Cokondensation eines potentiellen  $\pi$ -Liganden mit Cobaltatomen, wie *J. J. Schneider* et al. kürzlich fanden<sup>[9]</sup>. 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<sup>[10]</sup>.

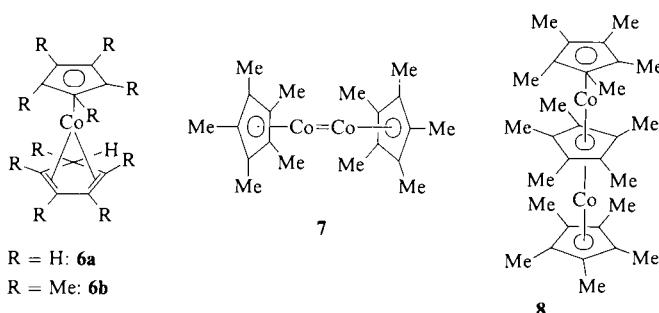
Seit der Synthese von Dibenzolchrom aus Chromdampf und Benzol durch *P. L. Timms* 1969<sup>[11]</sup> ist die Cokonden-

[\*] Dr. J. Wachter

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
W-8400 Regensburg

sationsmethode kontinuierlich zur Gewinnung von Organoobergangsmetallkomplexen ausgebaut worden<sup>[12]</sup>. So liefert die Cokondensation von Metalldämpfen mit beliebig substituierten Cyclopentadienen im Regelfall Metallocenhydride wie  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$  oder  $[\text{Cp}_2\text{ReH}]$ <sup>[13]</sup>. Cobaltatome reagieren dagegen mit unsubstituiertem Cyclopentadien zu der einkernigen Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)\text{Co}] \mathbf{6a}$  als einzigm isolierbarem Produkt<sup>[14]</sup>.

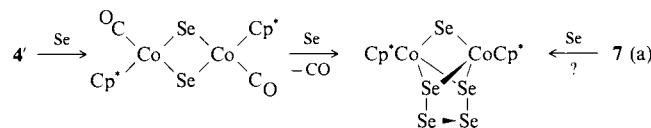
Der entscheidende „Dreh“ um zu einem zweikernigen Cobaltkomplex zu gelangen, ist nach Schneider et al. eine Steigerung des Metallanteils auf ca. 33% und die Verwendung von Pentamethylcyclopentadien  $\text{Cp}^*\text{H}$ . Auf diese Art wurde der Komplex **7**, der erste unverbrückte metallorganische Mehrfachbindungskomplex, in 5–15% Ausbeute erhalten. Quasi als Dreingabe bilden sich der zu **6a** analoge permethylierte Sandwichkomplex **6b** und der Komplex **8**, als fünfter bis jetzt strukturell charakterisierter homoleptischer Tripeldeckerkomplex immerhin auch noch eine bemerkenswerte Rarität.



Die Struktur von **7** ist durch zwei parallele  $\text{Cp}^*$ -Ringe gekennzeichnet, wobei der Abstand der beiden Co-Atome ( $2.253(1) \text{ \AA}$ ) 0.08  $\text{\AA}$  kürzer als der in  $[\text{Cp}_2\text{Co}_2(\mu\text{-CO})_2]$  ist<sup>[15]</sup>. Demnach und nach der EAN(Effective Atomic Number)-Regel dürfte eine unverbrückte M-M-Doppelbindung vorliegen, für die überhaupt erst ein einziges Beispiel gesichert werden konnte<sup>[16]</sup>. Ein Bezug zu **4** wäre also leicht durch die Addition von zwei CO-Brücken herzustellen. Diesen Überlegungen widerspricht jedoch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** ( $\delta = 61.3$ ), das für einen deutlichen paramagnetischen Anteil spricht. Es bleibt also auch noch für die Theoretiker genügend Arbeit! Ebenso spricht eine gewisse Resistenz von **7** gegenüber  $\text{C}_2\text{H}_4$  und CO (bis jetzt nur unter Normalbedin-

gungen erprobt) eher gegen das Vorliegen einer Co-Co-Doppelbindung.

Die Frage ist nun, ob sich Beziehungen zur Reaktivität von **4'**, dem permethylierten Derivat von **4**, herstellen lassen werden. Denn ein Kennzeichen von ligandenverbrückten Mehrfachbindungskomplexen ist, daß sie in der Regel zunächst leicht Additionsreaktionen über Brückenöffnungen eingehen und es erst dann zu Substitutionsreaktionen kommt [Gl. (a)], die man sich auch direkt von **7** ausgehend durch Addition vorstellen könnte<sup>[17]</sup>.



Die Perspektive, nunmehr Bindungssysteme und Reaktionsverhalten unverbrückter metallorganischer Mehrfachbindungssysteme untersuchen zu können, verleiht der glückten Synthese von **7** letztendlich ihre Bedeutung, und sicherlich wird versucht werden, das Verfahren auf andere Übergangsmetalle zu übertragen.

- [1] E. Peligot, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **19** (1844) 609; *Ann. Chim. Phys.* **12** (1844) 528.
- [2] F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. La Prade, J. R. Pipal, D. A. Ucko, *Acta Crystallogr. Sect. B* **27** (1971) 1664.
- [3] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 10.
- [4] F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson, J. S. Wook, *Science* **145** (1964) 1305.
- [5] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982, S. 4.
- [6] I. Bernal, J. D. Korp, G. M. Reisner, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **139** (1977) 321.
- [7] Eine Übersicht über diesen Verbindungstyp findet sich in [5], S. 245f.
- [8] J.-S. Huang, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* **243** (1983) 57; E. D. Jemmis, A. R. Pinhas, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2576.
- [9] J. J. Schneider, R. Goddard, S. Werner, C. Krüger, *Angew. Chem.* **103** (1991) 1145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) Nr. 9.
- [10] M. P. Andrews, G. A. Ozin, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 1245.
- [11] P. L. Timms, *Chem. Commun.* **1969**, 1033.
- [12] J. R. Blackborow, D. Young: *Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry*, Springer, Berlin 1979, S. 120f.
- [13] G. N. Cloke, J. P. Day, J. C. Green, C. P. Morley, A. C. Swain, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 789.
- [14] P. L. Timms, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **14** (1972) 121.
- [15] L. M. Cirjak, R. E. Ginsburg, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 940.
- [16] Es handelt sich hierbei um das Komplexanion  $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$  [3].
- [17] H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, J. Wachter, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **347** (1988) 237; H. Brunner, N. Janietz, J. Wachter, B. Nuber, M. L. Ziegler, *ibid.* **367** (1989) 197.