

ANGEWANDTE CHEMIE

104. Jahrgang 1992
Heft 3
Seite 253–374

Benzol und seine Derivate als Brückenliganden in Übergangsmetallkomplexen

Von Hubert Wadeohl*

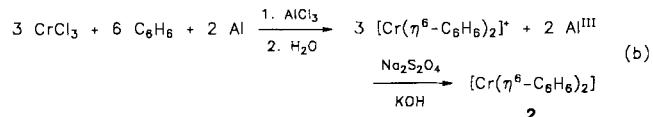
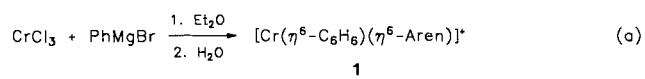
Übergangsmetallkomplexe, in denen zwei oder mehr Metallatome durch einen oder mehrere Arenliganden verbrückt sind, sind aus dem Schatten der umfangreichen Substanzklasse der einkernigen Arenkomplexe herausgetreten. Arenbrücken können in einer Vielfalt von Koordinationsvarianten mit Metallen fast aller Nebengruppen des Periodensystems auftreten. Nirgendwo sonst findet man auf so viele Arten verzerrte und verbogene Arenringe. Die zweikernigen Verbindungen lassen sich in Addukte mit relativ schwacher Metall-Aren-Bindung und in Komplexe mit starker Aren-Metall-Wechselwirkung unterteilen. Die Addukte stehen in Lösung meist im Gleichgewicht mit einkernigen Komplexen oder sind nur im Festkörper, oft als Polymere, stabil. In beiden Verbindungsklassen tritt *syn*- und *anti*-Koordination auf, deren Geometrie zwischen den Extremfällen $\eta^1:\eta^1$ -Brücke und $\eta^6:\eta^6$ -Tripeldeckerstruktur variieren kann. Chemisorbate Metallocerfläche/Aren können als eine Art Aren-Metall-Mehrkernekomplexe angesehen werden. Auf Übergangsmetallocerflächen kann Benzol an ein, zwei oder vier Oberflächenatome gebunden sein. Molekulare Metallclusterverbindungen mit flächenüberbrückenden Arenliganden, die an drei Metallatome gleichzeitig gebunden sind, sind bisher auf im wesentlichen zwei Substanzklassen beschränkt: Die als $\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2$ -Liganden an $\{(\text{CO})_3\text{M}\}_3$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) oder $(\text{CpCo})_3$ -Cluster gebundenen Arene weisen eine nur schwache trigonale Verzerrung in Richtung auf eine Kekulé-Struktur auf. Untersuchungen der Molekülstruktur und Ligandendynamik von Komplexen des Typs $[(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-Aren})]$ tragen wesentlich zum Verständnis der Bindung von Arenen an Metallcluster und an Metallocerflächen bei.

1. Einleitung

Aren-Metall-Komplexe^[1] sind echte Klassiker unter den Übergangsmetallkomplexen. So konnte F. Hein^[2] schon 1919 aus CrCl_3 und PhMgBr „Phenylchrom-Verbindungen“ isolieren [Gl. (a)], die allerdings erst sehr viel später von H. H. Zeiss^[3] als $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^6\text{-Aren})\text{chrom(II)}\text{-Komplexe}$ **1** (Aren = Benzol, Biphenyl) identifiziert wurden.

Ebenfalls schon in den zwanziger Jahren war bekannt, daß Ag^+ -Ionen mit Arenen Komplexe bilden. Aber erst 1955 fanden E. O. Fischer und W. Hafner^[4] mit der „reduzierenden Friedel-Crafts-Methode“ eine rationale Synthese

für Bis(η^6 -benzol)chrom **2** [Gl. (b)] und schufen damit den Grundstock für eine sich rasch ausweitende Chemie der Bis(aren)-Metall-Komplexe, zu denen sich auch bald Aren-Metallcarbonyle^[5] und andere „gemischte“ Derivate gesellten.



[*] Priv.-Doz. Dr. H. Wadeohl

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

Arenkomplexe gibt es heute in großer Zahl von fast allen Übergangsmetallen^[6]. Obwohl die überwältigende Mehrheit dieser Komplexe η^6 -gebundene Arenliganden aufweist, sind auch etliche Beispiele mit η^1 -, η^2 -, η^3 - und η^4 -gebundenen Arenliganden bekannt. Verbindungen, in denen zwei oder mehr Metallatome an denselben Arenring gebunden sind, standen bis vor wenigen Jahren im Schatten der großen Substanzklasse der einkernigen Arenkomplexe. Heute kennen wir aber eine beträchtliche Zahl von Verbindungen dieses Typs, die in mancherlei Hinsicht von Interesse sind:

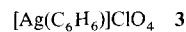
- Arenbrücken treten in einer großen Vielfalt von Koordinationsvarianten auf (μ_2 - und μ_3 -Brücken, *syn*- und *anti*-Koordinationsgeometrie, wechselnde Haptizität der μ -Arenliganden).
- Nirgendwo sonst findet man auf so viele Arten verzerrte und verbogene Arenringe.
- Arenbrücken können mit Metallen fast aller Nebengruppen des Periodensystems gebildet werden. Obwohl fast alle Synthesen entsprechender Komplexe unterschiedlich verlaufen, spiegeln sich doch die charakteristischen komplexchemischen Eigenschaften der jeweiligen Metalle in den Bildungsreaktionen dieser Substanzen wider.
- Mehrkernige Arenkomplexe sind wichtige Modellverbindungen für Zwischenstufen in Aren-Austauschreaktionen und für Adsorbate an Metallooberflächen.

2. Zweikernkomplexe mit Arenbrücken

Zweikernkomplexe mit Arenbrücken lassen sich grob in zwei Klassen einteilen. In der ersten Klasse liegen relativ schwache Bindungen von den Metallatomen zum Brückenliganden vor. Diese *Addukte* stehen in Lösung meist im Gleichgewicht mit einkernigen Komplexen oder sind nur im festen Zustand, häufig als Polymere, stabil. Daneben gibt es molekulare Aren-verbrückte Zweikernkomplexe mit Metall-Ligand-Bindungen, die genauso stark sind wie die in einkernigen Arenkomplexen. Zwischen diesen beiden Extremen existieren allerdings Übergänge, z.B. Komplexe mit verhältnismäßig starker Bindung zwischen Aren und Metallatomen, die aber gleichwohl nur im festen Zustand existieren und sich in Lösung zersetzen.

2.1. Addukte mit schwachen Aren-Metall-Wechselwirkungen

Addukte von Arenen mit Ag^+ -Verbindungen haben eine lange Geschichte. Die Zusammensetzung und Struktur solcher Komplexe hängen stark vom Gegenion ab. Schon in den zwanziger Jahren war bekannt, daß der Komplex **3** als Bodenkörper mit den gesättigten Lösungen von AgClO_4 in Benzol und Benzol/ H_2O im Gleichgewicht steht^[7]. Bereits 1950 gelang R. E. Rundle der Nachweis von Benzolbrücken zwischen den Silberatomen in kristallinem **3**^[8].



Die Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung, die nur in einer Benzol-Atmosphäre stabil ist, zeigt endlose Zickzakketten $[\text{Ag-Benzol-Ag-Benzol}]_n$, die entlang einer Achse der rhombischen Elementarzelle verlaufen und miteinander durch schwächere Ag-O-Wechselwirkungen über die Perchlorat-Ionen verknüpft sind^[8] (Abb. 1). Die Benzollи-

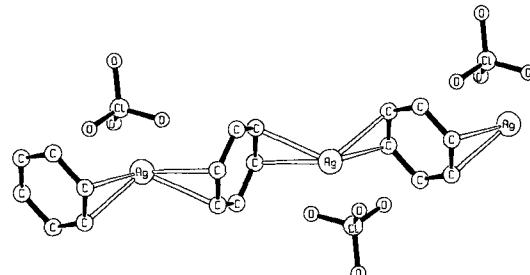


Abb. 1. Struktur der $[\text{Ag}(\text{Benzol})]_n$ -Ketten im Kristall von $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_6)]\text{ClO}_4$ 3.

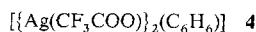
ganden sind *anti*- $(\mu\text{-}1,2\text{-}\eta^2\text{:}4,5\text{-}\eta^2)$ -koordiniert. Die Silberatome sind unsymmetrisch an zwei gegenüberliegenden Kanten des Benzolrings gebunden ($d_{\text{Ag}-\text{C}} = 2.496(6), 2.634(8)$ Å), so daß, wie auch in den nur über die Anionen verbrückten Komplexkationen $[(\text{Aren})\text{Ag}]^+$ (Aren z. B. Benzol^[9]) und $[(\text{Aren})_2\text{Ag}]^+$ (Aren z. B. *m*-Xylool^[10a] oder Cyclohexylbenzol^[10b]) die Wechselwirkung mit jeweils einem Kohlenstoffatom dominiert. Die metallkoordinierten C-C-Bindungen im μ -Benzolliganden sind mit 1.354(17) Å signifikant kürzer



Hubert Wade Pohl, Jahrgang 1954, studierte von 1973–1980 zunächst Chemie und Mineralogie, dann Chemie an den Universitäten Tübingen und Bristol, England (1977/78). In seiner Diplomarbeit bei F. G. A. Stone und J. A. K. Howard in Bristol beschäftigte er sich mit mehrkernigen Platin-Alkin-Komplexen. Er promovierte 1982 bei W. Siebert in Marburg mit einer Arbeit über Doppeldecker-, Tripeldecker- und Tetradeccker-Sandwichkomplexe des 1,3-Diborolens. Von 1983–1984 war er als Postdoktorand bei E. L. Muettterties an der University of California, Berkeley, tätig, zunächst als NATO-Forschungsstipendiat, anschließend als Research Associate. In den Jahren 1984–1990 war er Hochschulassistent am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg, wo er sich 1989 mit einer Abhandlung über Cyclopentadienylcobalt-Fragmente als Bausteine von Mehrkernkomplexen habilitierte. Seit 1990 ist er Privatdozent für Anorganische Chemie und Heisenberg-Stipendiat. Seine Forschungsschwerpunkte sind Metallorganische Chemie, Mehrkernkomplexe mit organischen Brückenliganden, Clusterkomplexe sowie die Strukturrechemie von Organometallkomplexen im Festkörper und in Lösung.

als die vier übrigen C-C-Bindungen (1.427(10) Å). Die Ergebnisse von Festkörper-¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen^[11] deuten darauf hin, daß die Benzolmoleküle in **3** bei 77 K auf ihren Gitterplätzen fixiert sind, während sie bei 298 K mehr oder weniger frei um die sechszählige Achse rotieren. Gegen eine freie oder fast freie Rotation der Benzolringe bei Raumtemperatur sprechen jedoch die gut definierten Maxima der röntgenkristallographischen Elektronendichthesynthese und die daraus ersichtliche Verzerrung der Benzolringe^[12].

Ein weiteres Beispiel für einen Silberkomplex mit verbrückendem Benzolliganden ist **4**^[13]. Hier ist eine *syn*-[Ag₂(Benzol)]-Brücke verwirklicht. Der Mitteilung von E. L. Amma et al. über die Struktur von **4** ist allerdings



nur zu entnehmen, daß jeweils ein Benzolmolekül in einer Art 1- η^1 :4- η^1 -Koordination an jede zweite Ag₂(μ -CF₃COO)₂-Einheit gebunden ist (Abb. 2). Die Ag₂-Einheiten sind ihrerseits Teile von polymeren, über die Trifluoracetat-Ionen verbrückten Ketten. Ein weiteres Benzolmolekül pro Ag₂(CF₃COO)₂-Formeleinheit liegt unkomplexiert im Kristall vor. Die durch das Benzol überbrückten Silberatome nähern sich auf 2.851(3) Å; dies wurde allerdings nicht als Hinweis auf Ag-Ag-Bindungen interpretiert^[13]. Über die Geometrie des μ_2 -Benzolliganden in **4** liegen leider keine näheren Angaben vor.

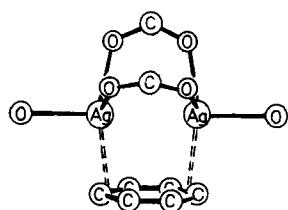
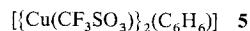


Abb. 2. Koordination des μ -Benzolliganden an die Silberatome in kristallinem $[\{\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})\}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]$ **4**.

Neben diesen Verbindungen, deren Benzolbrücken durch Strukturanalysen im Festkörper gesichert sind, konnten durch Messung der Komplexbildungskonstanten in Lösung für mehrere Arene die Komplexe $[(\text{Aren})\text{Ag}_n]^{n+}$ ($n = 1, 2$) nachgewiesen werden^[14]. Schon 1949 wurde für $n = 1$ die (inkorrekte) $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ag}]^+$ -Halbsandwichstruktur postuliert. Dem Dikation $[(\text{Aren})\text{Ag}_2]^{2+}$, das bei monocyclischen Arenen eine um den Faktor 10 kleinere Bildungskonstante als der Einkernkomplex hat, wurde eine symmetrische Tripeldeckerstruktur mit $\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6$ -Arenbrücke zugeschrieben. Wenn auch diese Strukturvorschläge sicher nicht korrekt sind, so sind sie doch eine für diese Zeit – noch vor der Entdeckung des Ferrocens! – bemerkenswerte gedankliche Leistung. Die ersten Tripeldecker-Sandwichkomplexe $[\text{Cp}_3\text{Fe}_2]^+$ und $[\text{Cp}_3\text{Ni}_2]^+$ wurden von E. Schumacher und R. Taubenest^[15] 1964 bei der massenspektrometrischen Untersuchung von Ferrocen bzw. Nickelocen nachgewiesen. Erst 1972 konnte von H. Werner und A. Salzer mit $[\text{Cp}_3\text{Ni}_2]^+$ ein Tripeldecker-Sandwichkomplex in Substanz hergestellt werden^[16].

Benzol kann nicht nur zwei Silber(I)-Ionen, sondern auch zwei Kationen des leichteren Homologen Kupfer im Festkörper verbrücken. Die Benzolbrücken im polymeren **5**^[17] weisen anders als die in **3** oder **4** eine weniger symmetrische $anti\text{-}(\mu\text{-}1,2\text{-}\eta^2\text{:}3,4\text{-}\eta^2)$ -Koordination auf. In **5** sind unend-



liche Doppelketten von Cu(CF₃SO₃)-Einheiten durch Benzolmoleküle verbrückt (Abb. 3). Die Strukturanalyse von M. B. Dines und P. H. Bird^[17b] erlaubte allerdings keine genaue Bestimmung der C-C-Bindungslängen in den Brückengliganden. Die Substanz gibt – anders als die viel weniger stabilen Silberkomplexe – Benzol erst unter Vakuum oberhalb von 120 °C ab.

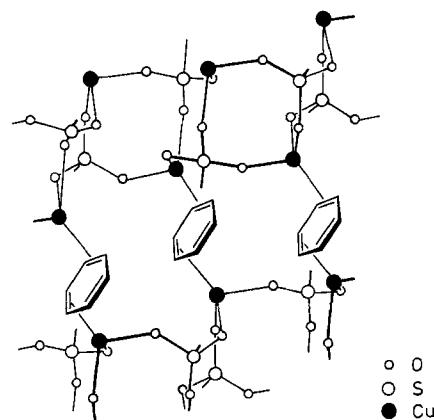
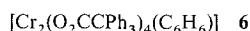


Abb. 3. Koordination des μ -Benzolliganden an die Kupferatome in kristallinem **5** (die CF₃-Gruppen sind nur durch Striche angedeutet).

Durch Austauschreaktionen von **5** mit Alkylbenzolen können die relativen Stabilitätskonstanten K_{eq} der entsprechenden Komplexe ermittelt werden; die so erhaltenen Reihen für K_{eq} , Benzol ≈ Toluol ≈ *o*-Xylol ≫ Ethylbenzol ≈ *n*-Butylbenzol ≈ Cumol ≈ Mesitylen, und *p*-Xylol ≫ *o*-Xylol > *m*-Xylol zeigen eine deutliche Formselektivität, die nicht mit der π -Basizität der Arene korreliert^[17b].

Zu den Koordinationsverbindungen mit relativ lockerer Bindung von Benzol an zwei Metallatome kann auch die von F. A. Cotton et al.^[18] beschriebene kristalline Verbindung **6** gezählt werden. Im Kristall sind Cr₂(O₂CCPh₃)₄-Einheiten



mit colinearen Cr-Cr-Achsen durch Benzolmoleküle zu unendlichen Ketten verknüpft (Abb. 4). Die Benzolbrücken sind $anti\text{-}(\eta^6\text{:}\eta^6)$ -koordiniert. Aus dem Abstand Cr-Benzolring (3.299 Å) folgt, daß nur eine sehr lose Bindung in den Cr₂…Benzol…Cr₂ „Tripeldecker“-Einheiten vorliegt. Die μ -Benzolliganden sind trigonal verzerrt [abwechselnd lange (1.43(2) Å) und kurze (1.35(2) Å) C-C-Abstände]. Nach MO-Rechnungen am Modellsystem (C₆H₆)-[Cr₂(O₂CH)₄](C₆H₆) fungiert Benzol als π -Donor zur Cr₂-Einheit und schwächt dadurch den π -Anteil der Cr-Cr-Vierfachverbindung^[18].

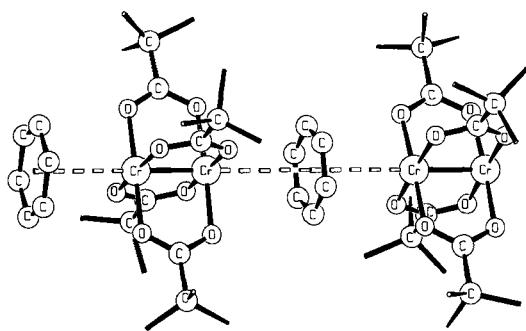


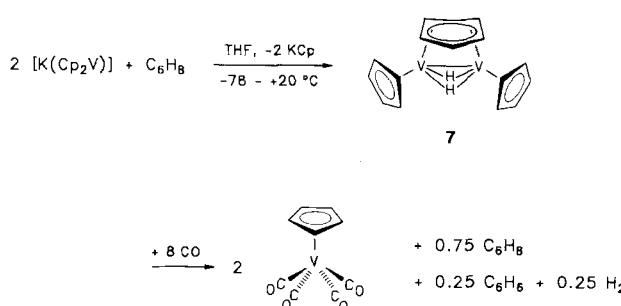
Abb. 4. Struktur der $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCPh}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_6)]_n$ -Ketten in kristallinem 6 (von den Phenylringen sind jeweils nur die *ipso*-C-Atome dargestellt).

2.2. Molekulare Komplexe mit μ_2 -Arenbrücken

In dieser Substanzgruppe sollen alle diejenigen μ -Aren-Zweikernkomplexe zusammengefaßt werden, bei denen im Festkörper und fast ausnahmslos auch in Lösung diskrete molekulare Einheiten $[(\mu\text{-Aren})\text{M}_2]$ mit starker Bindung der Metallatome an den Brückenzentren vorliegen. Wie bei den zuvor diskutierten Addukten sind auch hier zahlreiche Koordinationsweisen der Arenbrücke bekannt.

Generell lassen sich *syn*-($\mu\text{-}\eta^n:\eta^m$)- und *anti*-($\mu\text{-}\eta^n:\eta^m$)-Aren-Komplexe unterscheiden. In beiden Klassen sind die Haptizitäten η^n , η^m des Arens über einen weiten Bereich variabel. Die *syn*-Anbindung zweier Metallkomplexfragmente an ein Aren geht immer mit einer Metall-Metall-Bindung einher, die noch durch weitere Liganden überbrückt sein kann.

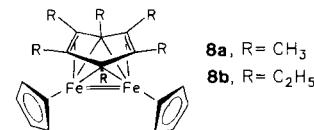
In den von K. Jonas et al. beschriebenen V_2 - und Fe_2 -Komplexen 7^[19, 21] bzw. 8^[20, 21] ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) sind jeweils alle Ring-Kohlenstoffatome des Arens an eine M_2 -Einheit gebunden. Dies ist aber schon fast die einzige Gemeinsamkeit dieser beiden hochinteressanten Komplexe. Bei der Synthese von 7 aus $[\text{K}(\text{Cp}_2\text{V})]$ und 1,3-Cyclohexadien wird der bereits vorgebildete C_6 -Ring des Cyclohexadiens zu Benzol dehydrogeniert (Schema 1). Mit CO setzt



Schema 1.

sich 7 zu $[\text{CpV}(\text{CO})_4]$ um. Der μ -Benzolligand und H_2 werden bei dieser Reaktion nur zu etwa jeweils $\frac{1}{4}$ der erwarteten Menge freigesetzt: Der dominierende Reaktionsweg ist die Wanderung der hydridischen H-Atome an den Benzolring; in einer Art Umkehrung der Bildungsreaktion entsteht wieder Cyclohexadien^[19] (Schema 1). Das in 8a und 8b gebundene Hexaalkylbenzol entsteht durch Cyclotrimerisierung von 2-Butin bzw. 3-Hexin. Als Quelle für die CpFe -Frag-

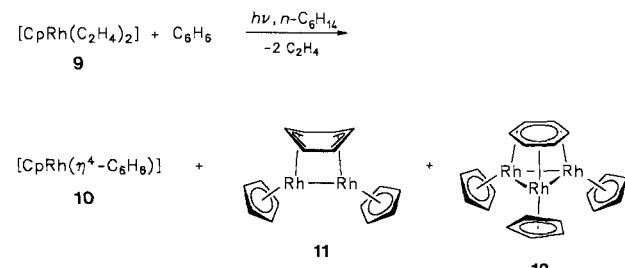
mente dient der Einkernkomplex $[\text{CpFe}(\text{cod})]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$), der mit den Alkinen bereits bei 0°C in 90 % Ausbeute zu 8 reagiert^[20].



7 und 8 haben *syn*-($\mu_2\text{-}1\text{-}4\text{-}\eta^4\text{:}4\text{-}6\text{-}1\text{-}\eta^4$)-koordinierte Arenbrücken, die entlang des Vektors $\text{C}1 \cdots \text{C}4$ gefaltet sind. Im Divanadiumkomplex 7 beträgt der Faltungswinkel etwa 20° und alle C-C-Abstände innerhalb des Benzolringes sind mit $1.43(1)$ Å gleich lang. Dagegen ist das Hexamethylbenzol in 8a mit einem Diederwinkel von 43° viel stärker gefaltet. Die beiden nur an jeweils ein Eisenatom koordinierten C-C-„Doppelbindungen“ $\text{C}2/5\text{-C}3/6$ sind mit $1.38(1)$, $1.43(1)$ Å hier deutlich kürzer als die übrigen C-C-Bindungen im μ -Hexamethylbenzolliganden ($1.48(1)$ Å). Aus diesen Gründen wurde für 7 die Schreibweise mit „aromatischem“ Benzol und für 8 mit lokalisierter Diendyl-Struktur vorgeschlagen. Die Zuordnung der Valenzelektronen (VE) ist in beiden Verbindungen nicht eindeutig; so wurde 7 mit V-V-Einfachbindung (entsprechend 16 VE pro Vanadiumatom), 8 dagegen mit einer Fe-Fe-Doppelbindung (18 VE an jedem Eisenatom) formuliert. Die Autoren weisen allerdings darauf hin, daß es problematisch ist, Bindungsordnungen anhand der Längen überbrückter Metall-Metall-Bindungen festzulegen. Die in einer ab-initio-CI-MO-Studie^[22] (CI = Configuration Interaction) von 7 berechnete V-V-Bindungsordnung beträgt 1.45; dieser relativ große Wert erklärt sich durch die Beteiligung von Metall-Metall-bindenden Orbitalen an den am meisten stabilisierten Ligandenorbitalen.

7 und 8 sind gerüstflexibel. Aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen läßt sich eine Rotation der Arenringe über den M_2 -Einheiten ableiten, die sich bei tiefer Temperatur auf der NMR-Zeitskala einfrieren läßt. 8 zeigt zudem noch ein Gleichgewicht zwischen diamagnetischer Tieftemperaturform und paramagnetischer Hochtemperaturform, was zu antiferromagnetischem Verhalten führt.

Nach Angaben von J. Müller et al.^[23] entstehen beim fünfständigen Bestrahen einer Lösung von 9 und Benzol in *n*-Hexan die Komplexe 10, 11 und 12 in 3,5 bzw. 1 % Ausbeute (Schema 2). Bei längerem Bestrahen des Reaktionsgemisches nehmen die Konzentrationen von 10 und 11 zugunsten des Dreikernkomplexes 12 ab (siehe Abschnitt 3).

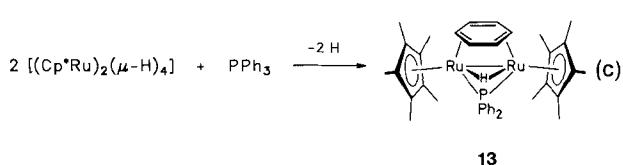


Schema 2.

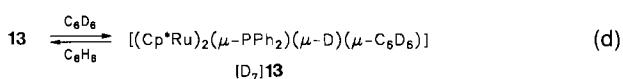
Der im Kristall *syn*-(1-3- η :4-6- η)-gebundene μ_2 -Benzolligand im Zweikernkomplex 11 kann in erster Näherung als ein

Bis(enylyl)-Ligandsystem beschrieben werden und liegt in einer Wannenform vor. Der Winkel zwischen den beiden η^3 -Enyl-Ebenen ($d_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$), der das Ausmaß der Abweichung der Benzolbrücke von der Planarität zur Wannenform angibt, beträgt 125° . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum tritt bei Raumtemperatur für den μ_2 -Benzolliganden ein Triplet ($J_{\text{H,H}} = 1.1 \text{ Hz}$) auf; daher kann man annehmen, daß der Ligand in Lösung frei über dem Metallgerüst rotiert (gleiche Kopplungen der sechs isochronen Protonen des μ -Benzolliganden mit beiden ^{103}Rh -Kernen).

Bei der von H. Suzuki et al.^[24] untersuchten Reaktion von Triphenylphosphan mit dem Tetrahydridodirutheniumkomplex $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu-\text{H})_4]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) entsteht der μ_2 -Benzol-Komplex **13** [Gl. (c)]. Als Bildungsmechanismus wird vorgeschlagen, daß PPh_3 primär unter P-C-Bindungsspaltung oxidativ an ein Ru-Zentrum unter Bildung von $\mu_2\text{-PPh}_2$ und σ -Phenyl-Einheiten addiert wird. Aus der Zwischenstufe kann nun Benzol reduktiv eliminiert und dann als π -Brückenligand im Komplex festgehalten werden.



Der μ -Benzolligand in **13** wird in Lösung langsam (ca. 1 h bei 60°C) vom Lösungsmittel Toluol verdrängt. Mit C_6D_6 entsteht quantitativ [D_7] **13** [Gl. (d)]. Dabei erfolgt der Aren/Aren-Austausch viel schneller als der Austausch $\text{Ru}_2\text{H}/\text{Ru}_2\text{D}$. Dies macht wahrscheinlich, daß die Reaktion **13** \rightarrow [D_7] **13** über die C-H-Aktivierung des μ -Benzolliganden verläuft.

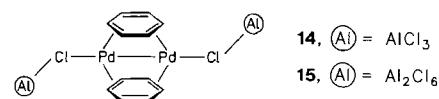


Auf der NMR-Zeitskala ist **13** bis 60°C starr. Die Röntgenstrukturanalyse^[24] zeigt eine *syn*-(μ -1,2- η^2 :3,4- η^2)-Koordination des nicht ebenen μ_2 -Benzolliganden. Die C-C-Bindungslängen im metallgebundenen planaren „Dien-System“ C1–C4 sind trotz der relativ großen Standardabweichungen gut mit den Werten von Olefinkomplexen vergleichbar. Die Faltung des Benzols an C1 … C4 beträgt 12° , dabei ist die unkoordinierte Doppelbindung C5-C6 (1.33(2) Å) von der Ru_2 -Einheit weggeknickt.

Formal läßt sich der Strukturtyp des Ru_2 -Komplexes **13** von dem des elektronisch ungesättigten Dieisenkomplexes **8** durch eine oxidative Addition eines sekundären Phosphans an die M₂-Einheit ableiten. Durch die Oxidation der Metallzentren (formal Fe¹⁺ in **8**) werden eindeutige elektronische Verhältnisse im Ru_2 -Komplex erreicht; konsequenterweise trägt das Benzol jetzt nur mit vier seiner sechs π -Elektronen zur Komplexbildung bei.

Eine ähnliche Koordination von Benzol wie in **13** wurde von G. Allegra et al.^[25] röntgenstrukturanalytisch im Pd_2 -Komplex **14** nachgewiesen. **14** und das analoge **15**^[26] sind die Produkte der Reaktion von PdCl_2 , AlCl_3 und Al in Benzol. Beide Komplexe sind unlöslich in heißem Benzol und

zersetzen sich in polaren Lösungsmitteln wie THF. Strukturinformationen liegen daher nur für die kristallinen Festkörper vor. **14** und **15** waren die ersten strukturell charakterisierten molekularen Komplexe mit verbrückendem Aren; trotz der sehr ähnlichen Zusammensetzung sind in **14** und **15** auf den ersten Blick die μ -Benzolliganden unterschiedlich koordiniert.



Die Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse (-100°C) von **15**^[27] zeigt nahezu planare Benzolliganden, die sehr unsymmetrisch in einer *syn*-(μ -1,2- η^2 :3,4- η^2)-Koordination an die Pd_2 -Einheit gebunden sind (Pd-C-Bindungslängen 2.26(2) … 2.63(2) Å). Bei Raumtemperatur sind die Benzolringe fehlgeordnet^[25]. In **14** wurde dagegen röntgenstrukturanalytisch bei Raumtemperatur eine höher symmetrische *syn*-(1,2- η^2 :3,4- η^2)-Koordination nachgewiesen ($d_{\text{Pd}-\text{C}} = 2.26(2)$, 2.37(2) Å; Abb. 5). Hier sind die Arenringe an C1 … C4 so gefaltet, daß die unkoordinierte formale Doppelbindung (1.37(4) Å) jedes Benzolliganden zur Pd_2 -Gruppe hin abgeknickt ist (Diederwinkel 7°). Die gefundenen C-C-Bindungslängen innerhalb der μ_2 -Benzolliganden (1.37–1.45 Å in **14**, 1.36–1.49 Å in **15**) sind in Anbetracht der großen Standardabweichungen (0.04 bzw. 0.03 Å) und der durch die Moleküldynamik im Festkörper verursachten systematischen Fehler schwer zu interpretieren.

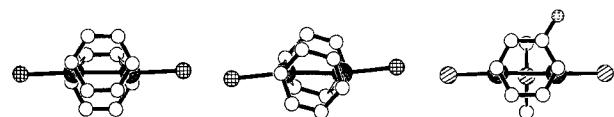
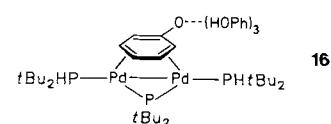


Abb. 5. Koordinationsgeometrie der Benzolliganden in **14** (links), **15** (Mitte) und **16** (rechts).

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen und Festkörper- $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen^[28] weisen darauf hin, daß die Barrieren für die Rotation der μ_2 -Arenliganden um die (pseudo-) C_6 -Achse in den kristallinen Dipalladiumkomplexen **14** und **15** sehr niedrig sind. Röntgenkristallographisch werden ca. 2 kJ mol^{-1} als obere Grenze der Aktivierungsenergie für **15** ermittelt^[27]. Aus der Temperaturabhängigkeit der $^1\text{H-Spin-Gitter-Relaxation}$ folgt für **14** ein Wert von 5.9 J mol^{-1} ^[28].

Isoelektronisch zu **14** und **15** ist das Zwitterion **16**, ein Nebenprodukt der Photolyse von $[\text{Pd}(t\text{Bu}_3\text{P})_2]$ **17a** in Anwesenheit von Phenol^[29]. Bemerkenswert für die Bildung von **16** ist die Spaltung von P-C-Bindungen der Phosphanliganden im Edukt **17a**, die bei $[\text{Pd}(\text{Cy}_3\text{P})_2]$ **17b** ($\text{Cy} = \text{Cyclohexyl}$) nicht beobachtet wird; es bilden sich hier nur die einkernigen Hydridokomplexe *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{H})(\text{OAr})]$.



ArOH ^[30]. **16** kristallisiert als Addukt mit drei Phenolmolekülen, die durch H-Brücken untereinander und über eine H-Brücke mit dem Sauerstoffatom des Phenolatliganden verknüpft sind. Der nahezu planare Sechsring des Phenolatliganden ist in einer *syn*-(μ -2,3- η^2 :4,5- η^2)-Koordination an die Pd_2 -Einheit gebunden; dabei sind die Bindungen zu den äußeren C-Atomen der Pd-koordinierten „Dieneinheit“ mit 2.3 Å kürzer als die zu den inneren C-Atomen (2.5 Å) (Abb. 5). Die Verteilung der C-C-Bindungslängen (metallkoordinierte C-C-Bindungen 1.39(1) Å, freie „Doppelbindung“ 1.424(8) Å, Rest 1.41(1)–1.427(8) Å) im μ -Arenliganden spricht für eine beträchtliche Bindungsdelokalisierung. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **16** deuten darauf hin, daß in Lösung bei –50 °C eine auf der NMR-Zeitskala höher symmetrische (dynamische?) Struktur vorliegt – für den Phenolatliganden tritt jeweils nur ein Signal für die Protonen in *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung zum Sauerstoffatom auf. Bei Raumtemperatur tauscht das komplexierte Phenolat offenbar schnell mit den freien Phenolmolekülen aus, wie aus der Tieffeldverschiebung der Resonanzsignale der Ringprotonen des Phenolatliganden bei Temperaturerhöhung folgt.

Wie eine MO-theoretische Studie^[31] der hypothetischen Komplexe $[(\text{LPd})_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_6)(\mu\text{-A})]$ ($\text{L} = \text{Cl}^-$, NH_3 ; $\text{A} = \eta\text{-C}_3\text{H}_5^-$, $\eta\text{-C}_4\text{H}_6$, $\eta^4\text{-C}_6\text{H}_6$) zeigt, beruht die Stabilität der entsprechenden μ -Benzolkomplexe auf einer Donor/Acceptor-Wechselwirkung zwischen den HOMOs des Benzols und der Pd_2 -Einheit. Da an der $\text{Pd}_2(\mu\text{-A})$ -Gruppe nur zwei tiefliegende leere Orbitale mit passender Symmetrie zur Verfügung stehen, kann das Benzol nur als Vierlektronendonator fungieren. Die experimentell in **14** gefundene Abwinkelung des Arens wird durch die Rechnungen allerdings nicht befriedigend erklärt.

Die katalytischen Eigenschaften der Pd^{II} -Zweikernkomplexe **14** und **15** sind an einigen organischen Reaktionen untersucht worden. **14** und **15** katalysieren bei milden Bedingungen die Dimerisierung von Ethen zu Butenen^[32]. Einige Alkine werden in Anwesenheit von **14** oder **15** zu Fulvenen cyclotrimerisiert oder polymerisiert^[33].

Zu den Zweikernkomplexen mit *anti*-koordinierten Arenbrücken zählen sowohl echte, d.h. (pseudo-) axialsymmetrische Tripeldecker-Sandwichkomplexe mit $\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6$ -Koordination des Arens als auch weniger symmetrische Moleküle, bei denen jeweils nur einige Ring-Kohlenstoffatome an die Metalle gebunden sind.

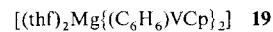
Zu den vielen neuartigen Organovanadiumverbindungen, die direkt oder auf Umwegen über den reduktiven Abbau von Vanadocen nach K. Jonas^[34] zugänglich sind, gehören auch Tripeldeckerkomplexe des Typs $[\text{L}_n\text{M}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-Aren})\text{VCp}]$. So sind die Komplexe **18a** und **18b** im Eintopfverfahren aus Vanadocen, Alkyllithium und 1,3-Cyclohexadien zugänglich^[35]. **18a** kristallisiert als Addukt mit drei Phenolmolekülen, die durch H-Brücken untereinander und über eine H-Brücke mit dem Sauerstoffatom des Phenolatliganden verknüpft sind. Der nahezu planare Sechsring des Phenolatliganden ist in einer *syn*-(μ -2,3- η^2 :4,5- η^2)-Koordination an die Pd_2 -Einheit gebunden; dabei sind die Bindungen zu den äußeren C-Atomen der Pd-koordinierten „Dieneinheit“ mit 2.3 Å kürzer als die zu den inneren C-Atomen (2.5 Å) (Abb. 5). Die Verteilung der C-C-Bindungslängen (metallkoordinierte C-C-Bindungen 1.39(1) Å, freie „Doppelbindung“ 1.424(8) Å, Rest 1.41(1)–1.427(8) Å) im μ -Arenliganden spricht für eine beträchtliche Bindungsdelokalisierung. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **16** deuten darauf hin, daß in Lösung bei –50 °C eine auf der NMR-Zeitskala höher symmetrische (dynamische?) Struktur vorliegt – für den Phenolatliganden tritt jeweils nur ein Signal für die Protonen in *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung zum Sauerstoffatom auf. Bei Raumtemperatur tauscht das komplexierte Phenolat offenbar schnell mit den freien Phenolmolekülen aus, wie aus der Tieffeldverschiebung der Resonanzsignale der Ringprotonen des Phenolatliganden bei Temperaturerhöhung folgt.

Die katalytischen Eigenschaften der Pd^{II} -Zweikernkomplexe **14** und **15** sind an einigen organischen Reaktionen untersucht worden. **14** und **15** katalysieren bei milden Bedingungen die Dimerisierung von Ethen zu Butenen^[32]. Einige Alkine werden in Anwesenheit von **14** oder **15** zu Fulvenen cyclotrimerisiert oder polymerisiert^[33].

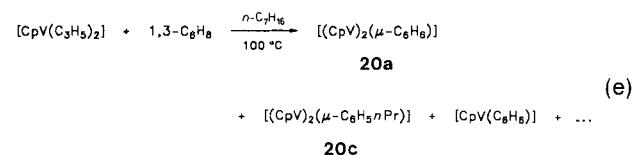
Zu den Zweikernkomplexen mit *anti*-koordinierten Arenbrücken zählen sowohl echte, d.h. (pseudo-) axialsymmetrische Tripeldecker-Sandwichkomplexe mit $\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6$ -Koordination des Arens als auch weniger symmetrische Moleküle, bei denen jeweils nur einige Ring-Kohlenstoffatome an die Metalle gebunden sind.

Zu den vielen neuartigen Organovanadiumverbindungen, die direkt oder auf Umwegen über den reduktiven Abbau von Vanadocen nach K. Jonas^[34] zugänglich sind, gehören auch Tripeldeckerkomplexe des Typs $[\text{L}_n\text{M}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-Aren})\text{VCp}]$. So sind die Komplexe **18a** und **18b** im Eintopfverfahren aus Vanadocen, Alkyllithium und 1,3-Cyclohexadien zugänglich^[35]. **18a** kristallisiert als Addukt mit drei Phenolmolekülen, die durch H-Brücken untereinander und über eine H-Brücke mit dem Sauerstoffatom des Phenolatliganden verknüpft sind. Der nahezu planare Sechsring des Phenolatliganden ist in einer *syn*-(μ -2,3- η^2 :4,5- η^2)-Koordination an die Pd_2 -Einheit gebunden; dabei sind die Bindungen zu den äußeren C-Atomen der Pd-koordinierten „Dieneinheit“ mit 2.3 Å kürzer als die zu den inneren C-Atomen (2.5 Å) (Abb. 5). Die Verteilung der C-C-Bindungslängen (metallkoordinierte C-C-Bindungen 1.39(1) Å, freie „Doppelbindung“ 1.424(8) Å, Rest 1.41(1)–1.427(8) Å) im μ -Arenliganden spricht für eine beträchtliche Bindungsdelokalisierung. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **16** deuten darauf hin, daß in Lösung bei –50 °C eine auf der NMR-Zeitskala höher symmetrische (dynamische?) Struktur vorliegt – für den Phenolatliganden tritt jeweils nur ein Signal für die Protonen in *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung zum Sauerstoffatom auf. Bei Raumtemperatur tauscht das komplexierte Phenolat offenbar schnell mit den freien Phenolmolekülen aus, wie aus der Tieffeldverschiebung der Resonanzsignale der Ringprotonen des Phenolatliganden bei Temperaturerhöhung folgt.

dien zugänglich^[35]. **18a** ist in Toluol bei 100 °C noch beständig. Die Tripeldeckerstruktur von **18b** ist durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert^[35]. Durch Alkoholyse von **18** entsteht $[\text{CpV}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$, das mit Mg in THF zum Dreikernkomplex **19** reagiert^[35]. Die Struktur von **19** ist unbekannt; auch hier sollen $\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6$ -Benzolbrücken zwischen Vanadium und Magnesium vorliegen^[35].



Die Reaktion von $[\text{CpV}(\text{Allyl})_2]$ mit 1,3-Cyclohexadien bei 100 °C in *n*-Heptan führt in 50 % Ausbeute zu **20a**, dem ersten Tripeldecker-Sandwichkomplex mit komplexgebundenem Benzol als „Mitteldeck“^[36] [Gl. (e)]. Nebenprodukte der Reaktion sind **20c**, $[\text{CpV}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)]$, H_2 sowie aromatische und nichtaromatische Kohlenwasserstoffe. Durch Erhitzen in Toluol oder Mesitylen wird **20a** in die Toluol- und Mesitylen-Derivate **20b** bzw. **20d** umgewandelt^[36]. Mit Lithiumcyclopentadienid entsteht der VLi-Komplex **18**^[35].

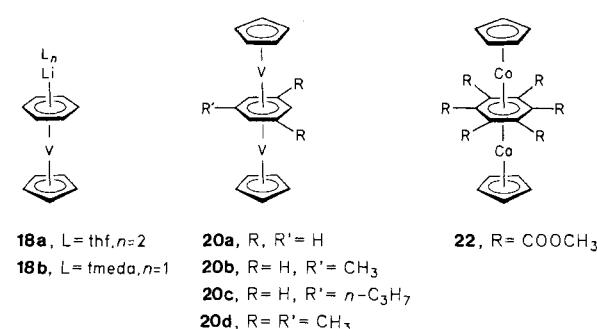


Die Röntgenstrukturanalysen von **20a** und **20d** ergeben jeweils planare Cp- und Arenringe, die parallel zueinander stehen. Die C-C-Bindungen in den Arenbrücken sind im Mittel 1.439(8) Å (**20a**) bzw. 1.443(5) Å (**20d**) lang^[36]. An **20a** wurden X-X- und X-N-Elektronendeformationsdichten (EDD) bestimmt; die EDD-Maxima sind oktaedrisch an den Vanadiumatomen angeordnet^[37].

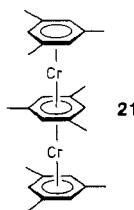
Mit 26 VE entsprechen die paramagnetischen Komplexe **20** nicht der 30/34 VE-Regel für Tripeldecker von R. Hoffmann et al.^[38]. In neueren theoretischen Untersuchungen^[39, 40] wurde jedoch nachgewiesen, daß diese Regel gerade für Komplexe der elektronenarmen frühen Übergangsmetalle nicht anwendbar ist.

Die Cokondensation von Arenen mit Metalldämpfen ist eine bewährte Methode zur Darstellung von Bis(aren)-Metall-Komplexen^[41]. In Edelgasmatrizes werden neben $[(\eta^6\text{-Aren})_2\text{M}]$ auch Halbsandwichkomplexe $[(\eta^6\text{-Aren})\text{M}]$ gebildet^[42]. Bei höheren Metallatomkonzentrationen in der Matrix konnten G. A. Ozin et al. durch kinetische und spektroskopische Untersuchungen die Spezies $[(\text{Aren})_n\text{M}_2]$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}; n$ vermutlich 2) nachweisen^[43]. Ähnliche Moleküle können in der Gasphase auf mehreren Wegen erzeugt werden, $[(\text{Aren})_2\text{Cr}_2]^+$ z.B. durch Ion-Molekül-Reaktion beim Zerfall von $[(\text{Aren})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ im Massenspektrometer^[44], $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{VFe}]^+$ und $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{VFe}]^+$ als Reaktionsprodukt von $[\text{VFe}]^+$ mit Cyclohexen^[45], $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Pt}_n]$ ($n = 2–6$) aus Benzol und Pt_n -Clusterstrahlen^[46]. Die Strukturen solcher Mehrkernkomplexe sind noch nicht endgültig geklärt, doch gibt es Argumente, die für Aren-überbrückte ($\text{Metall})_n$ -Cluster sprechen^[43].

W. M. Lamanna^[47] konnte neben dem altbekannten $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2]$ den Zweikernkomplex $[\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_3]$ **21** aus dem Cokondensat von Chromdampf und Mesitylen isolieren. Der rote, sehr luftempfindliche Komplex hat eine Tri-



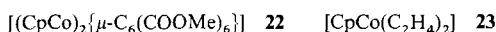
peldecker-Sandwichstruktur. Im Festkörper sind die drei planaren Mesitylenringe parallel und ekliptisch angeordnet^[48]. Alle drei Arenringe sind gegenüber dem freien Liganden aufgeweitet; dabei sind die C-C-Bindungen im beidseitig metallkoordinierten Brückenliganden nicht signifikant länger als in den außenständigen Liganden (1.417(4) Å gegenüber 1.402(2), 1.413(2) Å). Letztere haben mit 1.600(1) Å zu den beiden Chromatomen einen etwas kleineren Abstand als der Brückenligand (1.669(1) Å).



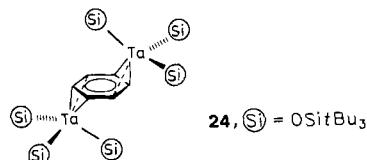
Wie für einen Tripeldecker mit 30 VE erwartet, ist der Komplex **21** diamagnetisch. Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Ringprotonen des verbrückenden Mesitylenliganden stark hochfeldverschoben ($\delta(^1\text{H}_{\text{Brücke}}) = 2.9$, $\delta(^1\text{H}_{\text{außen}}) = 3.4$).

Tripeldecker-Sandwichkomplexe mit $\eta^6:\eta^6$ -Arenbrücke wurden bereits als Zwischenstufen beim Austausch von Arenliganden in Einkernkomplexen wie $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ postuliert^[49]. Die daraus folgende „Inversion“ der Bindung Aren-Metall konnte allerdings nicht nachgewiesen werden, so daß ein solcher assoziativer Mechanismus eher unwahrscheinlich ist^[50].

Der 34 VE-Tripeldecker-Sandwichkomplex **22** mit einem $\mu\text{-}\eta^6:\eta^6$ -Arenliganden wurde wiederum in der Mülheimer Arbeitsgruppe von K. Jonas dargestellt^[51]. Die diamagnetische Verbindung ist wahrscheinlich ein Stopkomplex der katalytischen Cyclotrimerisierung von Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit dem Bis(ethen)-Komplex **23**. Sie schmilzt ohne Zersetzung erst knapp unter 200 °C. Die auch bei -100 °C hochsymmetrischen NMR-Spektren schließen alternative Strukturvorstellungen für **22**, z.B. mit *syn*-Stellung der CpCo-Gruppen, praktisch aus.



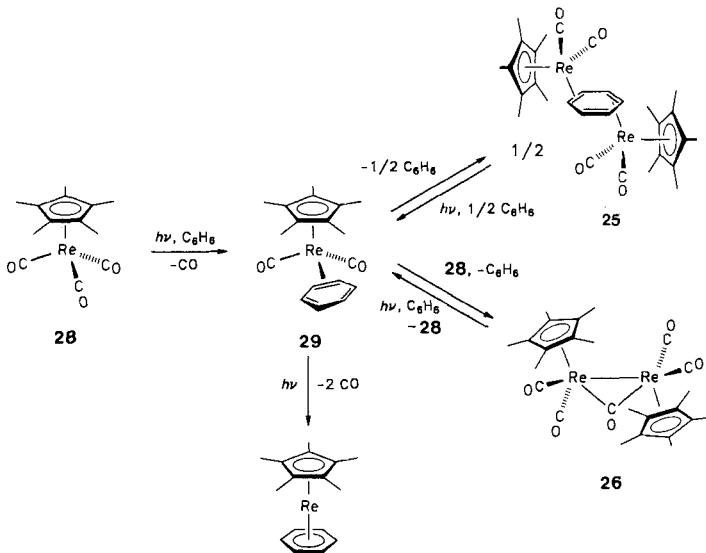
Weniger symmetrische *anti*-(μ -Aren)-Zweikernkomplexe, d.h. Komplexe, in denen nicht alle Ring-Kohlenstoffatome gleichzeitig an beide Metallatome gebunden sind, weisen eine große Strukturvielfalt auf.



Die sterisch gehinderte starke Lewis-Säure $[\text{Ta}(\text{silox})_3]$ (silox = OSi₂Bu₃) reagiert mit Pyridin zum Einkernkomplex $[\text{Ta}(\text{silox})_3\{\eta^2\text{-(N,C)-Pyridin}\}]$ ^[52]. P. T. Wolczanski et al. erhielten aus der benzolischen Lösung dieser Verbindung nach 10–14 Tagen mit 7% Ausbeute den kristallinen diamagnetischen Ta_2 -Komplex **24**. Der wahrscheinliche einkernige Vor-

läuferkomplex $[\text{Ta}(\text{silox})_3(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)]$ konnte nicht nachgewiesen werden^[52]. Im Kristall liegt, bedingt durch die sperrigen $[\text{Ta}(\text{silox})_3]$ -Fragmente, die Benzolbrücke *anti*-(1,2- $\eta^2:4,5\text{-}\eta^2$)-koordiniert vor. Die beiden Tantalatome sind sehr unsymmetrisch an jeweils eine C-C-Bindung des Benzols gebunden ($d_{\text{Ta}-\text{C}} = 2.11(1)$, 2.33(1) Å). Mit jeweils einem weiteren C-Atom besteht noch eine schwächere Wechselwirkung ($d_{\text{Ta}-\text{C}} = 2.71(1)$ Å), so daß die Bindung auch als verzerrt ($\eta^3\text{-enyl}$)-artig bezeichnet werden kann. Leider konnte die Geometrie des μ -Benzolliganden röntgenstrukturanalytisch nicht exakt ermittelt werden^[52].

Die alternative *anti*-($\mu_2\text{-1,2-}\eta^2:3,4\text{-}\eta^2$)-Koordination des Benzolliganden liegt in dem von P. Pasman et al.^[53] beschriebenen Re-Zweikernkomplex **25** vor. Dieser entsteht in 5% Ausbeute neben **26** und **27** bei der Photolyse von **28** in Benzol (Schema 3). Ein Schlüsselintermediat bei der Bildung von **25** ist der primär gebildete Einkernkomplex **29**. Dieser reagiert in einer Dunkelreaktion mit dem Edukt **28** zu **26** oder kondensiert unter Abspaltung eines Benzolliganden zu **25**. **25** ist photolabil und reagiert bei längerer Bestrahlung zurück zum η^2 -Benzol-Komplex **29**, der seinerseits unter CO-Abspaltung das Photolyse-Endprodukt **27** mit η^6 -gebundenem Benzol bildet (Schema 3).

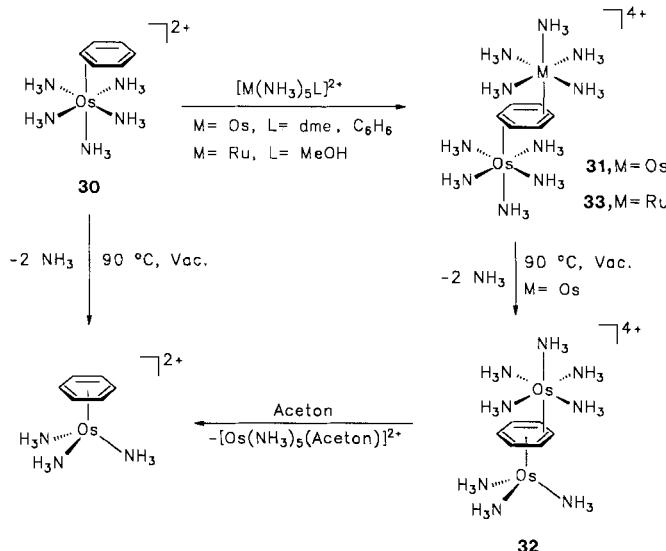


Schema 3.

Im Kristall hat **25** C_2 -Symmetrie^[53]. Der planare Brückenligand kann gut als $\eta^2:\eta^2$ -koordiniertes Cyclohexatrien beschrieben werden. Die freie C-C-Bindung ist mit 1.31(2) Å deutlich kürzer als die an die Rheniumatome koordinierten C-C-Bindungen (1.40(1) Å). Die übrigen C-C-Bindungsängen betragen 1.46(1) bzw. 1.47(2) Å. Die NMR-Spektren (drei ¹³C-NMR-Signale bei $\delta = 40.9$, 50.6 und 127.3) zeigen, daß **25** in Lösung zumindest bei Raumtemperatur dieselbe nicht fluktuierende Struktur aufweist.

Eine Reihe von Zweikernkomplexen des Benzols mit $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ und $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Metallkomplexfragmenten wurde von H. Taube et al. dargestellt^[54–56]. Im inerten Lösungsmittel kondensiert das Dikation **30** bei Raumtemperatur unter Abspaltung eines Benzolliganden zum Tetrakation **31**^[54]. Diese Reaktion verläuft auch in Anwesenheit von Benzol im Überschuß. **31** kann auch aus **30** und $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5(\text{dme})]^{2+}$ dargestellt werden^[55]. Beim Erhitzen

von **31** auf 90 °C im Vakuum wird unter NH₃-Abspaltung das Tetrakation **32** gebildet^[55], welches sich mit Aceton zu den Einkernkomplexen **30** und [Os(NH₃)₅(η²-Aceton)]²⁺ umsetzt^[55] (Schema 4). Der in Lösung labile Heterozweikernkomplex **33** ist aus **30** und [Ru(NH₃)₅(MeOH)]²⁺ zugänglich^[56].



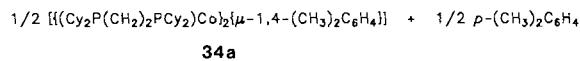
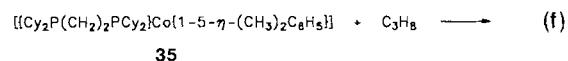
Schema 4. dme = 1,2-Dimethoxyethan, Vac. = Vakuum.

Eine Röntgenstrukturanalyse^[55] beweist die zunächst aus den spektroskopischen Daten in Lösung abgeleitete *anti*-(μ-1,2-η²:3,4-η²)-Koordination der Benzolbrücke für das kristalline **31**-(CF₃SO₃)₄. Der ebene μ-Benzolligand hat eine unter Berücksichtigung der Fehler ähnliche Ringgeometrie wie in **25** (Längen der metallkoordinierten C-C-Bindungen 1.43(2), 1.49(2) Å, freie Doppelbindung 1.32(2) Å, restliche C-C-Bindungen 1.44(2) bis 1.54(2) Å). Auch die ¹³C-NMR-Verschiebungen der Brückenliganden in **25** und **31** (δ = 49.6, 53.1, 127.6) sind sich trotz der unterschiedlichen Ladungen der Komplexe sehr ähnlich. Die freie C-C-Doppelbindung in **31** ist chemisch bemerkenswert inert. Sie wird, vermutlich aufgrund sterischer Effekte, durch [Os(NH₃)₅]²⁺-Fragmente^[55], Persäuren^[55] und H₂/Pd^[57] nicht angegriffen.

Elektrochemisch kann **31** zum gemischtvalenten Pentakation [{Os(NH₃)₅}₂(μ-C₆H₆)]⁵⁺ oxidiert werden, welches eine delokalisierte Elektronenstruktur aufweist^[54]. Dem Pyrolyseprodukt **32** wird aufgrund von spektroskopischen Daten die sehr ungewöhnliche Struktur *anti*-[(NH₃)₅Os(μ-η²:η⁶-C₆H₆)Os(NH₃)₃]⁴⁺ zugeschrieben. Magnetisierungstransfer-Experimente zeigen, daß die an nur zwei Ring-Kohlenstoffatome gebundene [Os(NH₃)₅]²⁺-Gruppe langsam ($k \approx 1 \text{ s}^{-1}$ bei 20 °C) um den Ring herumwandert. Diese Tautomerisierung ist in **32** etwa 10⁴mal langsamer als im einkernigen **30**^[55].

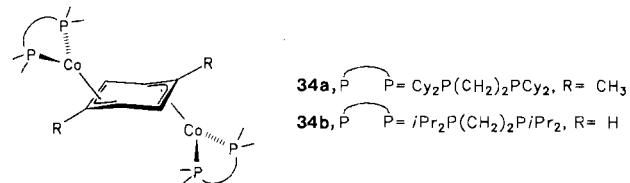
p-Xylool als bis(enylisch)-gebundener Ligand liegt im Co₂-Komplex **34a** vor. Diese von K. Jonas et al.^[20, 21] erstmals dargestellte Verbindung ist das „Zersetzungsprodukt“ des 1,4-Dimethylcyclohexadienylkomplexes **35**, der durch Hydrocobaltierung von p-Xylool mit [{Cy₂P(CH₂)₂PCy₂}Co(η-allyl)]/H₂ zugänglich ist [Gl. (f)].

In **34** erreichen beide Cobaltatome durch die Bindung an jeweils drei Kohlenstoffatome des p-Xylools wie im Edukt [{Cy₂P(CH₂)₂PCy₂}Co(η-allyl)] nur eine 16 VE-Konfiguration

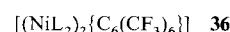


34a

tion (d⁸-Co¹ mit pseudo-planar-quadratischer Koordination). Eine symmetrische Tripeldeckerstruktur (diese hätte 32 VE) bildet sich nicht. Die zum isovalenzelektronischen [(CpFe)₂(μ-C₆R₆)] **8** analoge Struktur mit *syn*-(μ₂-η⁴:η⁴)-Arenbrücke und Co-Co-Mehrfachbindung wäre wohl schon aus sterischen Gründen unwahrscheinlich. Der μ-(1-3-η³:4-6-η³)-p-Xyloolligand weist im Kristall alle für η³-Methallylgruppierungen typischen Strukturparameter auf. Die η³-Enyl-Ebenen sind jeweils um 22.6° aus der Ebene des freien Xylools abgeknickt, so daß der Brückenligand die Form eines flachen Sessels einnimmt. Gleiche Bindungsverhältnisse wie in **34a** wurden unlängst auch für die Benzolbrücke in **34b** röntgenographisch nachgewiesen^[21].



Hauptprodukt (ca. 60 %) der Reaktion von Hexafluorobut-2-in mit [Ni(cod)₂] ist der zweikernige Hexakis(trifluormethyl)benzol-Komplex **36a**, der mit Phosphiten in **36b** oder **36c** überführt werden kann^[58]. Auf der Basis von ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Daten hatten F. G. A. Stone et al. für **36a-c** zuerst dynamische Strukturen mit *syn*-(μ-η³:η³)-gebundenen Arenbrücken vorgeschlagen^[58]. Später hielten dieselben Autoren eine *anti*-[(NiL₂)₂{μ-1,2-η²:3-4-η²-C₆(CF₃)₆}]-Struktur für wahrscheinlicher^[59].



a, L = cod; b, L = P(OMe)₃; c, L = P[(OCH₂)₃CMe]

3. Chemisorbate Metallocerfläche/Aren und arenüberbrückte Metallclusterverbindungen

Aus der Sicht des Chemikers unterscheiden sich an Metallocerflächen chemisorbierte Moleküle oft nicht wesentlich von den entsprechenden Liganden in molekularen Metallkomplexen^[60]. Die Chemisorption läßt sich in vielen Fällen lokalisiert, d.h. durch eine „clusterähnliche“ Bindung des Substrats an die Oberfläche beschreiben^[61]. Insofern sind Chemisorbate Übergangsmetallocerfläche/Aren als eine Art abgewandelter Aren-Metall-Mehrkernekomplexe von besonderem Interesse.

Die Adsorption von Benzol an Übergangsmetallocerflächen ist besonders gut untersucht^[62]. Die meisten Untersuchungen wurden an Einkristalloberflächen mit niedrigen

Miller-Indices durchgeführt. In nahezu allen Fällen wird Benzol molekular, d.h. nicht dissoziativ, adsorbiert. Die Ebene des adsorbierten Benzolrings liegt parallel zur Metallocberfläche, doch sind für verschiedene Metalle unterschiedliche Adsorptionslagen vorgeschlagen worden. Benzol kann dabei an eines oder mehrere Oberflächenatome gebunden sein. So gibt es für den einfachen Fall von Benzol auf einer dichtest gepackten, atomar ebenen Metallocberfläche, z.B. die (111)-Fläche eines Metalls mit kubisch dichtester Packung, Beispiele für mindestens vier verschiedene Plätze für das chemisorbierte Benzol (Abb. 6): mit sechszähliger Lokalsymmetrie (maximal C_{6v}) z.B. Rh(111)/C₆H₆^[64], Pd(111)/C₆H₆^[65]), mit dreizähliger Lokalsymmetrie ($C_{3v}(\sigma_d)$ oder $C_{3v}(\sigma_u)$, z.B. Os(0001)/C₆H₆^[66], Rh(111)/C₆H₆/Na^[67], Pd(111)/C₆H₆/2CO^[68], Pt(111)/C₆H₆^[69]) und mit zweizähliger Lokalsymmetrie (C_{2v} , z.B. Pt(111)/2C₆H₆/4CO^[70]).

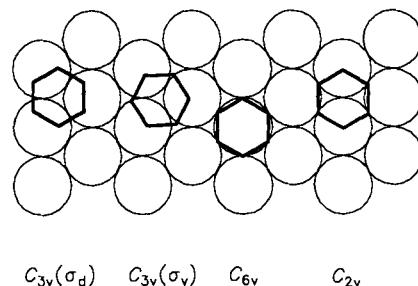


Abb. 6. Adsorptionslagen von Benzol auf einer dichtest gepackten Übergangsmetallocberfläche. Die jeweilige Lokalsymmetrie ist angegeben.

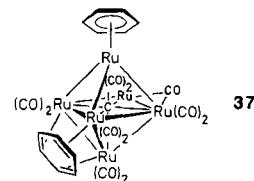
Einmal chemisorbiert lässt sich Benzol thermisch nicht mehr vollständig von Metallocberflächen desorbieren^[71]. Von allen untersuchten Adsorbaten Metall/Benzol werden beim Erwärmen sowohl Benzol als auch Diwasserstoff desorbiert; das Verhältnis Desorption:Dehydrogenierung des Benzols hängt vom Metall und vom Bedeckungsgrad der Oberfläche ab.

Wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten, die mit strukturanalytischen Untersuchungen an Oberflächen einhergehen, gibt es nur vereinzelte Strukturdaten für adsorbierte Arene^[72]. Nach Beugungsuntersuchungen mit niedrigeren energetischen Elektronen (Low Energy Electron Diffraction, LEED) von M. A. van Hove, G. A. Somorjai et al. sind die Benzolringe im Coadsorbat Rh(111)/C₆H₆/CO^[73] trigonal verzerrt ($d_{C-C} = 1.33(15)$ und $1.81(15)$ Å für die alternierend kürzeren C-C-„Doppelbindungen“ und längeren C-C-„Einfachbindungen“). In Rh(111)/C₆H₆/2CO^[70] und Pd(111)/C₆H₆/2CO^[68] ist die Verzerrung des chemisorbierten Benzols nicht signifikant ($d_{C-C} = 1.46(15)$ und $1.58(15)$ Å bzw. $1.40(10)$ und $1.46(10)$ Å). Dies gilt auch für das in einer C_{2v} -Lage adsorbierte Benzol in Pt(111)/2C₆H₆/4CO^[70] (zwei C-C-Bindungen mit $d_{C-C} = 1.65(15)$ Å, vier C-C-Bindungen mit $d_{C-C} = 1.76(15)$ Å).

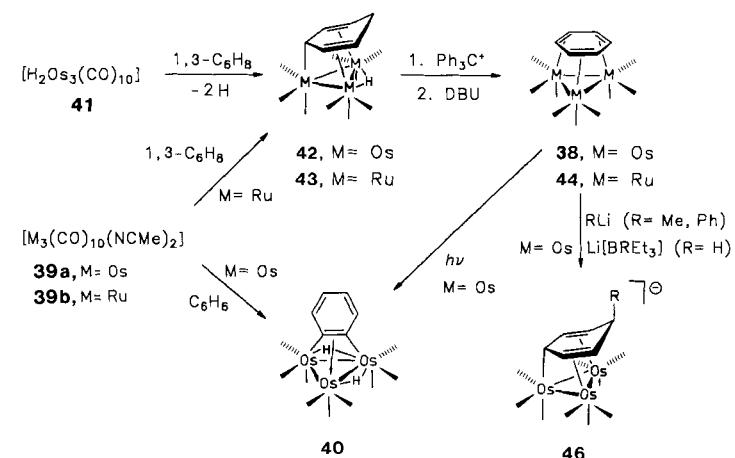
F. P. Netzer et al.^[74] leiteten aus winkelaufgelösten Photoelektronenspektren (Angle-resolved UV Photoemission Spectra, ARUPS) C_{6v} -Symmetrie für das Benzol in Rh(111)/C₆H₆/CO ab. Dies schließt eine signifikante Kekulé-Verzerrung des chemisorbierten Benzols aus. Der offensichtliche Widerspruch zu den Ergebnissen der Elektronenbeugung ist bisher noch ungelöst.

Werden Alkylbenzole mit der Ebene des Arenrings parallel zur Metallocberfläche adsorbiert, so geraten C-H-Bindungen der Seitenkette in die Nähe von Oberflächenatomen. Dies führt zur dissoziativen Adsorption unter Spaltung von C-H-Bindungen^[75]. Im Falle der Adsorption von Toluol an einer Pt(111)-Oberfläche konnte das Produkt einer solchen selektiven Dehydrogenierung, ein π und σ -gebundener η^7 -Benzylligand bei 350 K spektroskopisch nachgewiesen werden^[75].

Molekulare Metallclusterkomplexe $[\{L_mM\}_n(\mu\text{-Aren})]$ mit $n \geq 3$, in denen ein Arenligand an drei oder mehr Metallatome gebunden ist, sind als mögliche Modellsubstanzen für die Chemisorbate Metallocberfläche/Aren von einiger Bedeutung^[63]. Die ersten Synthesen solcher Moleküle gelangen J. Lewis et al. im Jahr 1985^[76]. In der oktaedrischen Ru₆-Clusterverbindung **37**^[76], erhalten aus $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{12}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^{2-}$ und $[(\text{PhCN})_3\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^{2+}$, ist einer der Benzolringe η^6 an ein Rutheniumatom koordiniert. Das zweite Benzolmolekül nimmt eine Stellung parallel zu einer Dreiecksfläche des Ru₆-Oktaeders ein und steht mit drei Metallatomen in Wechselwirkung.



Zur Synthese des Os₃-Clusters **38** kann nicht einfach $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ oder das reaktivere **39a** mit Benzol umgesetzt werden, da bei dieser Reaktion Benzol oxidativ an den Metallcluster addiert und **40**, ein Komplex des Dehydrobenzols, gebildet wird^[77]. Der von J. Lewis et al. beschrittene Weg zu **38** geht von **41** und 1,3-Cyclohexadien aus, welches über die Zwischenstufe des μ_3 -Cyclohexadienylliganden in **42**^[78] am Metallkomplex in einen μ_3 -Benzolliganden umgewandelt wird (Schema 5). Auf analoge Weise kann aus **43** der zu **38**



Schema 5. DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en. Die CO-Liganden sind in den Formeln für **38**, **40**, **42**–**44** und **46** nur durch Bindungsstriche angegeben.

homologe Ru₃-Cluster **44** dargestellt werden^[79]. Mit Me₃NO/MeCN setzt sich **38** zum aktivierten **45a** um, aus dem weitere Monosubstitutionsprodukte (**45b**–**e**) und das

disubstituierte $[\text{Os}_3(\text{CO})_7(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{MeCN})(\mu_3\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ zugänglich sind^[80, 81]. Letzteres reagiert mit Alkinen C_2R_2 zu $[\text{Os}_3(\text{CO})_7(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-C}_2\text{R}_2)]$; bei dieser Reaktion wird der Benzolligand von der Os_3 -flächenüberbrückenden Position in eine η^6 -Koordination an nur einem Osmiumatom überführt^[81].

$[\text{Os}_3(\text{CO})_8\text{L}(\mu_3\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)] \quad 45$

a, L = MeCN; b, L = PPh₃; c, L = P(OMe)₃; d, L = C₂H₄; e, L = H₂C=CHPh

Starke Nucleophile wie H^- und RLi (R = Me, Ph) addieren sich in *exo*-Stellung an den μ_3 -Arenring von **38**. Die Produkte sind die anionischen Cluster **46** mit substituierten $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1\text{:}\eta^2$ -Cyclohexadienyl-Liganden^[82]. HBF₄ greift **38** dagegen am Metallgerüst unter Bildung von $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$ an^[82]. Bei Bestrahlung ($\lambda > 290 \text{ nm}$) isomerisiert **38** unter oxidativer Addition des μ_3 -Benzolliganden an den Os_3 -Cluster quantitativ zum $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^1$ -Dehydrobenzol(dihydrido)cluster **40**^[83]. In inertnen Matrices bei 12–20 K verläuft die Photolyse wahrscheinlich in zwei Stufen und ohne Dissoziation von CO^[83]. Die Umwandlung von **38** in **40** ist irreversibel und erfolgt auch beim längerem Erhitzen von **38**. Alle Befunde deuten also darauf hin, daß **40** das thermodynamisch stabile Isomer ist.

Vor einigen Jahren wurde in unserer Arbeitsgruppe eine Synthesemethode für Tricobaltcluster mit flächenüberbrückenden Arenliganden $[(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-Aren})] \quad 47\text{--}58$ (Tabelle 1) entwickelt^[63, 84]. Auf unserem Weg wird nicht wie bei den

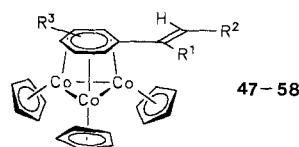


Tabelle 1. Komplexe des Typs $[(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Aren})] \quad 47\text{--}58$.

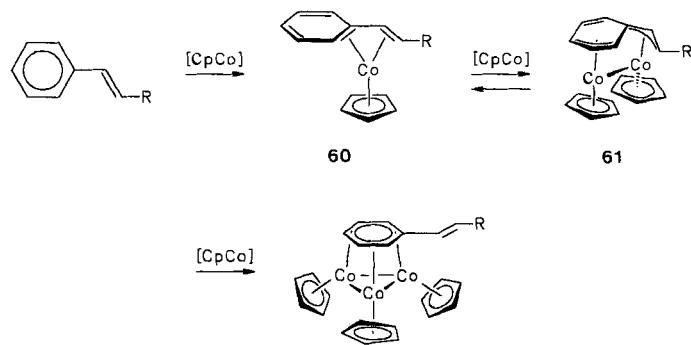
Komplex	R ¹	R ²	R ³	Lit.
$[(\text{CpCo})_3(\text{z-Methylstyrol})] \quad 47\text{a}$	Me	H	H	[63]
$[(\text{CpCo})_3(\beta\text{-Methylstyrol})] \quad 47\text{b}$	H	Me	H	[84]
$[(\text{CpCo})_3(\text{p-Methylstyrol})] \quad 48$	H	H	4-Me	[63]
$[(\text{CpCo})_3(\text{p-Ethylstyrol})] \quad 49$	H	H	4-Et	[86]
$[(\text{CpCo})_3(\text{p-Methoxystyrol})] \quad 50$	H	H	4-OMe	[63]
$[(\text{CpCo})_3(\text{o-Methyl-}\beta\text{-methylstyrol})] \quad 51\text{a}$	H	Me	2-Me	[87]
$[(\text{CpCo})_3(\text{m-Methyl-}\beta\text{-methylstyrol})] \quad 51\text{b}$	H	Me	3-Me	[87]
$[(\text{CpCo})_3(\text{p-Methyl-}\beta\text{-methylstyrol})] \quad 51\text{c}$	H	Me	4-Me	[87]
$[(\text{CpCo})_3(\beta\text{-Ethylstyrol})] \quad 52$	H	Et	H	[63]
$[(\text{CpCo})_3(\text{1,1-Diphenylethen})] \quad 53\text{a}$	Ph	H	H	[63]
$[(\text{CpCo})_3(\text{Stilben})] \quad 53\text{b}$	H	Ph	H	[63]
$[(\text{CpCo})_3(\text{p-Methoxystilben})] \quad 54\text{a}$	H	4-Anisyl	H	[63]
54b	H	Ph	4-OMe	[63]
$[(\text{CpCo})_3(\text{p-Distyrylbenzol})] \quad 55$	H	Ph	4-Styryl	[86]
$[(\text{CpCo})_3(\text{1,1-Diphenylpropen})] \quad 56$	Ph	Me	H	[63]
$[(\text{CpCo})_3(\text{1-(p-Anisyl)propen})] \quad 57$	H	Me	4-OMe	[63]
$[(\text{CpCo})_3(\text{2-Phenyl-2-butene})] \quad 58$	Me	Me	H	[86]

Os_3 -Clustern ein Benzolmolekül am Metallcluster erzeugt, sondern ein Metallcluster am Aren aufgebaut. Dazu werden Styrolderivate mit dem Jonas-Reagens $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2] \quad 23$ oder **59**, beides ausgezeichnete Quellen für CpCo-Komplexe,

$[\text{CpCo}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)] \quad 59$

fragmente^[85], umgesetzt. Die Ausbeuten dieser Eintopfreaktionen sind häufig sehr hoch, sie werden vom Substitutionsgrad am Arenkern und an der Seitenkette bestimmt^[63]. Auch Allylarene und 4-Phenyl-1-butene können eingesetzt werden; dabei wird in einem vorgelagerten Gleichgewicht katalytisch die Doppelbindung der Seitenkette in die α -Stellung zum Arenring verschoben^[63, 84]. Benzol und Alkylarene reagieren nicht.

Die 1-Alkenylgruppe am Arenring wirkt als „Landeplatz“ für das erste Komplexfragment, das wahrscheinlich zuerst an die Doppelbindung der Seitenkette koordiniert wird und dann, unterstützt durch den Chelateffekt, das aromatische π -Elektronensystem angreift (Schema 6). Das einkernige Pri-

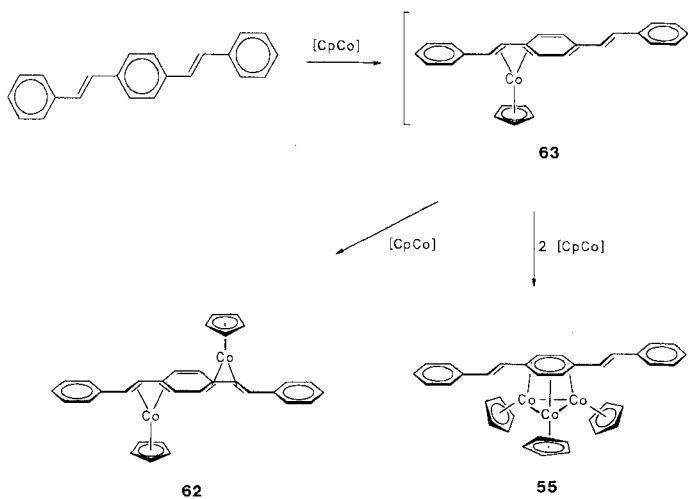


Schema 6. **47–58**

märprodukt **60** ist für eine Weiterreaktion aktiviert, da das π -Elektronensextett des Arens durch die Komplexierung zweier Kohlenstoffatome gestört ist. Ein Co_3 -Cluster kann nur dann gebildet werden, wenn weitere CpCo-Komplexfragmente in *syn*-Stellung zum Cobaltatom in **60** angreifen. Als zweikernige Zwischenstufe haben wir deshalb den Komplex **61** mit $\beta,\alpha,1\text{-}\eta^3\text{:}2\text{-}\eta^3$ -Alkenylbenzolliganden vorgeschlagen^[88], in dem die Cobaltatome (jeweils formal Co^{II}) über eine Metall-Metall-Bindung verknüpft sind und so auf derselben Seite des Alkenylbenzolliganden festgehalten werden. Das dritte CpCo-Komplexfragment kann sich nun an die unkoordinierte C-C-Doppelbindung in **61** unter Bildung des Metalclusters anlagern. Dabei wird die Alkenylgruppe dekomplexiert. Bisher gibt es allerdings nur indirekte Hinweise auf die Beteiligung solcher ein- und zweikernigen Zwischenstufen an der Bildung der Cluster **47–58**.

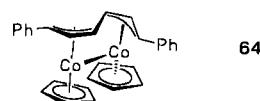
Ein guter Hinweis für das intermediente Auftreten von Komplexen des Typs **60** ist die Bildung von **62** neben dem μ_3 -Aren-Komplex **55** aus *p*-Distyrylbenzol und Jonas-Reagens **23** oder **59** (Schema 7)^[86, 87, 89]. Im bisher noch nicht nachgewiesenen, aber sicherlich zuerst gebildeten Einkernkomplex **63** ist das π -Elektronensystem des zentralen Arenringes im Vergleich zum freien Liganden aktiviert; die Addition von zwei weiteren (CpCo)-Komplexfragmenten am koordinierten Arenring führt letztlich zum μ_3 -Aren-Cluster **55**. Aber auch das von nur zwei Kohlenstoffatomen des innerständigen Sechsringes und der zweiten Styrylgruppe gebildete Diensystem kann komplexiert werden; es bildet sich das „Absangprodukt“ **62**. Mit *m*-Distyrylbenzol als Ligand konnte der zu **62** analoge Zweikernkomplex isoliert werden^[87].

Den postulierten Zwischenstufen **60** mit $\beta,\alpha,1,2\text{-}\eta^4$ -Alkenylarenliganden am nächsten kommen CpCo-Komplexe mit



Schema 7.

α - und β -Vinylnaphthalin oder α -Styrylnaphthalin als Liganden. In diesen kristallinen Festkörpern sind wie in **60** je zwei Kohlenstoffatome des aromatischen Kerns und der 1-Alkenyl-Seitenkette an das Cobaltatom gebunden^[88, 90]. Diese Substanzen sind schon bei Raumtemperatur nicht mehr beständig und lassen sich auch nicht weiter zu $[(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-Alkenylnaphthalin})]$ -Clustern umsetzen. Eine Modellverbindung für die zweikernige Zwischenstufe **61** ist der Komplex **64** mit einem (allerdings offenkettigen) *syn*-($\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3$)-gebundenen 1,3,5-Hexatrienliganden, in dem die für **61** postulierte *syn*-($\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3$)-Koordination einer Hexatrieneinheit durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen ist^[88].



An dieser Stelle sei auf den auffälligen Unterschied zum Reaktionsverhalten von 1-Alkenylbenzolen mit dem zu CpCo isolobalen und isoelektronischen $(\text{CO})_3\text{Fe}$ -Komplexfragment hingewiesen. Mit letzterem sind zahlreiche stabile Komplexe $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\beta,\alpha,1,2-\eta\text{-1-Alkenylbenzol})]$ bekannt, die sich häufig mit einer weiteren $(\text{CO})_3\text{Fe}$ -Einheit zu Zweikernkomplexen umsetzen^[89]. Diese haben aber die Struktur *anti*- $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_2(\beta,\alpha,1,2-\eta^4\text{:}3\text{-}\eta^4\text{-1-Alkenylbenzol})$; sie reagieren nicht weiter zu den bisher unbekannten Clustern $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_3(\mu_3\text{-Aren})$.

Wie schon im Abschnitt 2.2 erwähnt, erhielten J. Müller et al.^[23] kürzlich den Trirhodiumkomplex $[(\text{CpRh})_3(\mu_3\text{-C}_6\text{H}_6)]$ **12** durch Photolyse von $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ **9** in Anwesenheit von Benzol (Schema 2). Wahrscheinlich sind die nach einigen Stunden Bestrahlung isolierbaren Komplexe $[\text{CpRh}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_6)]$ **10** und *syn*- $[(\text{CpRh})_2(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-C}_6\text{H}_6)]$ **11** direkte Vorstufen von **12**, da bei langerer Reaktionsdauer nur noch **12** gebildet wird. Auch bei langer Reaktionszeit entsteht nur sehr wenig **12** (ca. 2.5% Ausbeute nach 7.5 h); dies illustriert eindrucksvoll die bestimmende Rolle der Alkenylsubstituenten bei der Bildung der Tricobaltclusterkomplexe $[(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-Alkenylaren})]$, wo in einigen Fällen fast quantitativer Umsatz erzielt wird^[63].

In allen bisher strukturell charakterisierten Metalclusterverbindungen mit Arenbrücken liegt im Festkörper eine (μ_3)-

$\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Anbindung der Arenliganden an eine M_3 -Einheit vor (Tabelle 2); M_3 -Dreieck und Aren-Sechseck sind parallel zueinander und stehen auf Lücke. Die μ_3 -Benzol-Liganden der Ru- und Os-Komplexe **37** und **38** wurden zunächst als M_3 -flächenüberbrückende Cyclohexatriene bezeichnet^[76], da die röntgenstrukturanalytisch bestimmten C-C-Bindungslängen scheinbar deutlich alternierten. Aus Röntgenstrukturanalysen von nunmehr fünf Derivaten $[(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-Aren})]$ folgt jedoch, daß zumindest in den Komplexen dieses Typs eine kristallographisch zwar signifikante, aber doch nur geringe Alternanz der C-C-Bindungslängen (im Mittel 0.03 Å Differenz) auftritt (Tabelle 2)^[63, 84, 92–94]. Daß dies

Tabelle 2. C-C-Bindungslängen in einigen $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Arenliganden (Standardabweichung der Einzelwerte in Klammern; jeweils erste Zeile: Mittelwerte der alternierend kurzen und langen Bindungen [a], zweite Zeile: Differenzen zwischen größten und kleinsten Einzelwerten).

Komplex	$d(\text{C-C}) [\text{\AA}]$	Lit.
$[(\text{CpCo})_3(\beta\text{-Methylstyrol})]$ 47b	1.420(5) 0.020	1.446(5) 0.031 [63, 84]
$[(\text{CpCo})_3(1,1\text{-Diphenylethen})]$ 53a	1.418(5) 0.014	1.449(5) 0.006 [63]
$[(\text{CpCo})_3(1,1\text{-Diphenylethan})]$ 66a	1.414(6) 0.019	1.439(6) 0.015 [92]
$[(\text{CpCo})_3(1,2\text{-Diphenylethan})]$ 66b	1.417(5) 0.017	1.442(5) 0.023 [92]
$[(\text{CpCo})_3(2\text{-Phenyl-2-Buten})]$ 58	1.41(1) 0.05	1.46(1) 0.05 [92]
$[(\mu_3\text{-H})(\text{CpCo})_3(1,1\text{-Diphenylethan})]^+$ 68	1.41(2) 0.02	1.46(2) 0.01 [92]
$[(\text{CpCo})_3(\alpha\text{-Methylstyrol})]^+$ 47a ^a	1.445(8) 0.11	1.419(8) 0.014 [92]
$[(\text{CpRh})_3(\text{Benzol})]$ 12	1.453 0.02	1.424 0.04 [23]
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{Benzol})]$ 44 (295 K)	1.40(1) 0.04	1.45(1) 0.01 [79]
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{Benzol})]$ 44 (193 K)	1.41(1) 0.01	1.45(1) 0.01 [79b]
$[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{11}(\text{Benzol})_2]$ 37	1.39(2) 0.05	1.48(2) 0.04 [76]
$[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{Benzol})]$ 38	1.41(3) 0.08	1.51(3) 0.11 [76]
$[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{Benzol})]$ 45d	1.41(3) 0.06	1.47(3) 0.06 [80]

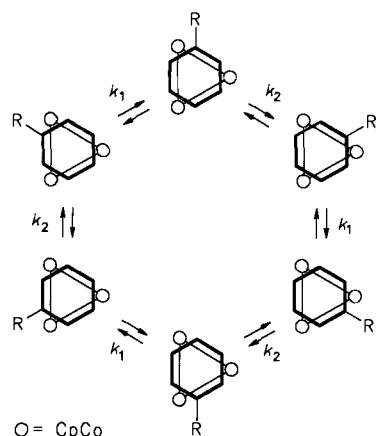
[a] Ausnahme: **47a**^a. Hier folgen kürzere und längere C-C-Bindungen unregelmäßig aufeinander.

wahrscheinlich auch für die zuvor erwähnten μ_3 -Benzol-Cluster mit Metallen der 2. und 3. Übergangsmetallreihe zu trifft, bei denen die C-C-Abstände mit viel größeren experimentellen Fehlern behaftet sind, wird durch die kürzlich publizierte Struktur des Ru_3 -Clusters **44** untermauert^[79]. Nach einer MO-theoretischen Analyse wird die (wenn auch geringe) trigonale (Kekulé)-Verzerrung der μ_3 -Arenliganden durch ein Mischen von HOMO und LUMO des Arens induziert^[93]. Dies geschieht in der Weise, daß die über den Metallatomen liegenden drei C-C-Bindungen verkürzt und die anderen verlängert werden; möglich wird dies durch die dem Aren durch den M_3 -Cluster aufgeprägte dreizählige Symmetrie. Hier besteht eine interessante Parallele zu den Einkernkomplexen $[(\text{CO})_3\text{M}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), die ebenfalls eine schwache Alternanz der C-C-Bindungslängen im Benzolliganden aufweisen^[95]. Auch die kristallographisch gefundene Abwinkelung der Aren-C-H-Bindungen vom Metalcluster weg läßt sich MO-theoretisch deuten^[93].

In Lösung ist die Rotation von M_3 -Dreieck und Arenring gegeneinander gehindert. Dieser dynamische Prozeß ist bei

den Os₃-Clustern **45d** und **45e** mit der Rotation des an ein Osmiumatom gebundenen Alkens um seine Bindungsachse gekoppelt. Daher wurde **45** recht treffend als „metallorganischer Hubschrauber“ bezeichnet^[80]. Im Rh₃-Cluster **12** tritt das ¹H-NMR-Signal der Benzol-Protonen bei Raumtemperatur als Quartett auf ($J_{\text{Rh},\text{H}} = 0.7 \text{ Hz}$)^[23], so daß man auch hier eine auf der NMR-Zeitskala schnelle Aren-Rotation annehmen kann.

Mit der 2D-EXSY-NMR-Spektroskopie (EXSY = Exchange Spectroscopy) lassen sich bei den Clustern $[(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{R})]$ aufeinanderfolgende [1,2]-Verschiebungen der Cobaltatome am μ_3 -Arenliganden (d.h. 60°-Drehung des Arens über dem Co₃-Cluster als Elementarschritt, Schema 8) direkt nachweisen (siehe unten)^[86]. In den eindi-



Schema 8.

mensionalen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren gibt sich die gehinderte Ligandenbewegung dadurch zu erkennen, daß das bei Raumtemperatur oft schon verbreiterte Singulett für die drei CpCo-Gruppen normalerweise bei tiefer Temperatur in drei getrennte Signale aufspaltet. Die langsame Aren-Rotation hat interessante stereochemische Konsequenzen^[86, 89].

Cluster $[(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_5\text{R})]$ mit monosubstituiertem Aren wie **47** oder auch **65** und **66** (Tabelle 3), die als starre Gebilde asymmetrisch sind, werden durch eine 60°-Drehung des μ_3 -Arenliganden in ihre Enantiomere überführt. In **65a** werden bei langsamer Aren-Rotation nun aber die Methylgruppen des prochiralen Isopropylsubstituenten diastereotop, so daß bei Temperaturniedrigung im ¹H-NMR-Spektrum nicht nur drei CpCo-Resonanzsignale, son-

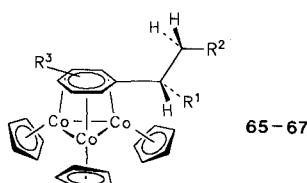


Tabelle 3. Komplexe des Typs $[(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Aren})]$ **65–67**.

Komplex	R ¹	R ²	R ³	Lit.
$[(\text{CpCo})_3(\text{iso-Propylbenzol})]$ 65a	Me	H	H	[86]
$[(\text{CpCo})_3(n\text{-Propylbenzol})]$ 65b	H	Me	H	[63]
$[(\text{CpCo})_3(1,1\text{-Diphenylethan})]$ 66a	Ph	H	H	[86]
$[(\text{CpCo})_3(1,2\text{-Diphenylethan})]$ 66b	H	Ph	H	[86]
$[(\text{CpCo})_3(p\text{-Diethylbenzol})]$ 67	H	H	4-Et	[86]

dern auch zwei Methyl-Dublets auftreten. Derselbe Effekt macht alle Methylenprotonen in **66b** bei tiefer Temperatur inäquivalent.

Dagegen wandelt die Aren-Rotation in **66a**, das ein asymmetrisches C-Atom in α -Stellung am μ_3 -Phenylring aufweist, zwei chirale Diastereomere, **A** und **B**, ineinander um (Abb. 7). Bei tiefer Temperatur liegt das Gleichgewicht voll-

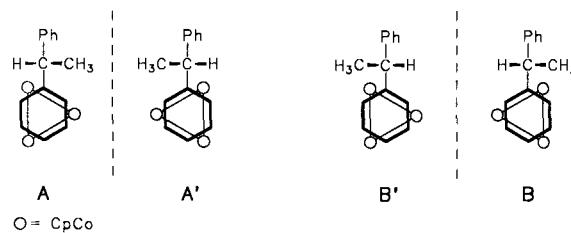


Abb. 7. Schematische Darstellung der diastereomeren Enantiomerenpaare (**A**, **A'** und **B**, **B'**) von **66a**. Im Kristall liegen **A** und **A'** vor.

ständig auf einer Seite: In Lösung ist bei –70°C nur ein Diastereomer zu beobachten (drei Singulette im Bereich der Cp-Resonanzsignale in den ¹H- (Abb. 8) und ¹³C-NMR-Spektren). Obwohl nicht direkt zu erkennen, macht sich die Anwesenheit des anderen Diastereomers im dynamischen Gleichgewicht in charakteristischer Weise in den temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren bemerkbar^[86, 96]. Besonders deutlich ist dies am ¹H-NMR-Signal der Methylgruppe ($\delta = 1.1$) zu sehen, das bei hohen und tiefen Temperaturen scharf, im mittleren Temperaturbereich jedoch verbreitert ist (Abb. 8). Auch im Kristall liegen nur die beiden Enantiome-

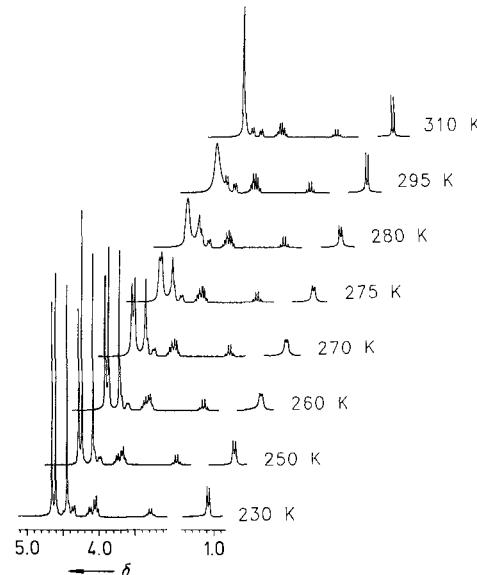


Abb. 8. Temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren von **66a** (200 MHz, in $[\text{D}_6]\text{Toluol}$).

re des sterisch günstigeren Diastereomers vor^[92]. Ähnlich ist die stereochemische Situation bei **51b**. Hier können jedoch NMR-spektroskopisch die beiden diastereomeren Rotamere bei –90°C in Lösung nebeneinander nachgewiesen werden (zwei Sätze von jeweils drei Singulets im Bereich der Cp-Resonanzsignale, Abb. 9)^[87].

Eine quantitative Analyse der temperaturabhängigen NMR-Spektren ist für den allgemeinen Fall eines monosub-

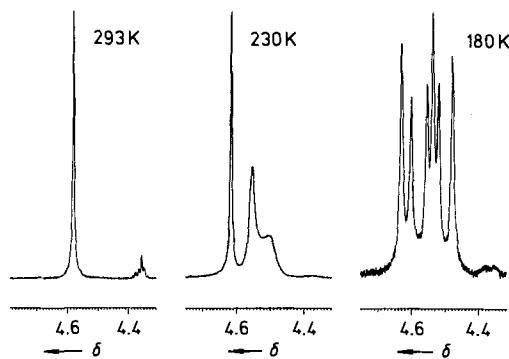


Abb. 9. Ausschnitt aus dem temperaturabhängigen 200 MHz-¹H-NMR-Spektrum von [(CpCo)₃(μ_3 -(*m*-Methyl)- β -methylstyrol)] **51b** (Bereich der Cp-Resonanzsignale). Das Spektrum bei 180 K wurde mit einer Gauß-Funktion gefalzt. Signale bei δ = 4.35 stammen von den Protonen am μ_3 -Arenring.

stituierten μ_3 -Arenliganden schwierig; auswertbar sind meistens nur die Cp-Resonanzsignale. Der in Schema 8 dargestellte Mechanismus der Aren-Rotation (60°-Drehungen von μ_3 -Arenligand und (CpCo)₃-Cluster gegeneinander) erzeugt eine komplizierte Austauschmatrix für die CpCo-Gruppen, da bei jedem Elementarschritt lediglich zwei der drei chemischen Verschiebungen miteinander vertauscht werden (keine einfache cyclische Vertauschung)^[197]. Außerdem sind a priori zwei unterschiedliche Rotationsbarrieren zu berücksichtigen, je nachdem, ob sich der Substituent über eine CpCo-Gruppe hinweg (Geschwindigkeitskonstante k_1) oder zwischen zwei solchen Gruppen (k_2) bewegt. Qualitativ lässt sich leicht nachweisen, daß die beiden Aktivierungsbarrieren tatsächlich unterschiedlich sind. Dies ist in Abbildung 10 anhand zweier ¹H-EXSY-NMR-Spektren von **47b** gezeigt. Bei

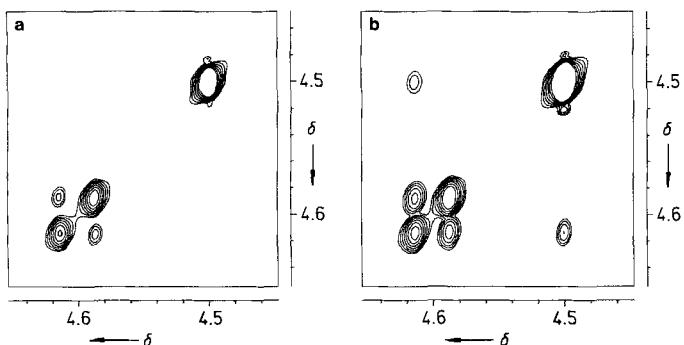


Abb. 10. Ausschnitte aus den 200 MHz-¹H-EXSY-NMR-Spektren von [(CpCo)₃(μ_3 - β -Methylstyrol)] **47b** bei 230 K (Bereich der Cp-Resonanzsignale). Mischzeiten 60 ms (a) und 150 ms (b); Echo-Detektion. Im phasenempfindlichen 2D-Spektrum haben Diagonal- und Kreuzsignale die selbe Phase.

einer kurzen Mischzeit im EXSY-Experiment^[198] wird nur der schnellere Austauschprozeß sichtbar. In der 2D-Matrix treten dabei nur Kreuzsignale zwischen zwei der drei Cp-Resonanzsignale auf (Abb. 10 a). Bei längeren Mischzeiten tritt auch der langsamere Prozeß in Erscheinung; nun ist eines der Cp-Resonanzsignale mit *beiden* anderen über Kreuzsignale verknüpft (Abb. 10 b). Dies entspricht genau dem in Schema 8 skizzierten Mechanismus. Simulationen der austauschverbreiterten eindimensionalen ¹H-NMR-Spektren liefern dasselbe Ergebnis. Mit beiden Methoden können die Aktivierungsbarrieren aber nur ungenau bestimmt werden.

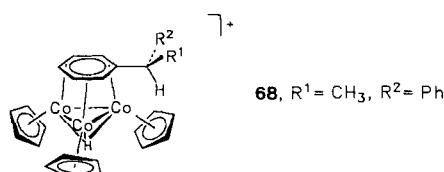
Die Temperaturabhängigkeit der Methyl-Resonanzsignale in **65a** lässt sich zwar besser analysieren (zwei austauschende, nicht miteinander koppelnde Doublets im ¹H-NMR-Spektrum), sie liefert aber nur das gewichtete Mittel der beiden Barrieren ($\Delta G_{290K}^{\ddagger} = 57 \text{ kJ mol}^{-1}$). Bessere Voraussetzungen bieten symmetrisch *para*-disubstituierte Derivate wie der *p*-Distyrylbenzol-Komplex **55** oder [(CpCo)₃(μ_3 -*p*-Diethylbenzol)] **67**. Letzteres ist nur auf dem Umweg über die katalytische Hydrogenierung der Seitenkette im *p*-Ethylstyrol-Komplex **49** zugänglich^[186]. **55** und **67** haben C_s -Symmetrie, daher existiert jeweils nur eine Rotationsbarriere. Bei beiden Komplexen spaltet das ¹H-NMR-Resonanzsignal der CpCo-Gruppen bei Temperaturniedrigung in zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2:1 auf. Zusätzlich werden bei **67** die Methylenprotonen der Ethylgruppen diastereotop, so daß letztere ein Austausch-Spinsystem des Typs ABM₃ \rightleftharpoons C₂M₃ bilden. Dieses hat nun alle Voraussetzungen für eine iterative Linienformanalyse^[199], die die Werte $\Delta H^{\ddagger} = 59 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^{\ddagger} = 37 \pm 5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ liefert. Aus der Koaleszenz der Cp- und μ -Aren-C-H-Resonanzsignale erhält man näherungsweise $\Delta G_{235K}^{\ddagger} = 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta G_{240K}^{\ddagger} = 49 \text{ kJ mol}^{-1}$. Diese Werte sind mit den aus ΔH^{\ddagger} und ΔS^{\ddagger} berechneten freien Aktivierungsenthalpien konsistent. In Summe deuten alle derzeit vorliegenden Daten darauf hin, daß die Energiebarrieren der Aren-Rotation (ΔG^{\ddagger}) in den Clustern des Typs [(CpCo)₃(μ_3 - η -Aren)] und die Differenz der freien Enthalpie (ΔG^0) der diastereomeren Konformere von **51b** und **66a** von der sterischen Hinderung durch die Substituenten an den μ_3 -Arenringen und nicht durch eine Lokalisierung von Doppel- und Einfachbindungen in den μ_3 -Arenringen bestimmt werden.

Die Cluster des Typs [(CpCo)₃(μ_3 -Aren)] sind chemisch beständiger als die [(CO)₃Ru]₃- und [(CO)₃Os]₃-Analoga^[63]. So können die μ_3 -Arenliganden nicht durch andere Arene oder Zweielektronenliganden wie CO, PMe₃ oder P(OMe)₃ ersetzt werden. Starke Lewis-Säuren wie AlCl₃ oder BF₃, die den Aren-Austausch katalysieren könnten, führen zur Zersetzung der Substanzen. [(CpCo)₃(μ_3 -Stilben)] **53b** katalysiert die Cyclooligomerisierung von Propargylalkohol. Das nach 5 h bei 114 °C erhaltene Produktgemisch enthält Cyclotrimer und Cyclotetramer im ungefähren Verhältnis 1:4^[100]. Für Cobalt-Katalysatoren ist ein so hoher Anteil des Cyclotetramers sehr ungewöhnlich (z. B. erhält man mit [CpCo(C₂H₄)₂] **23** als Katalysator bei ähnlichen Reaktionsbedingungen ein typisches Produktverhältnis Cyclotrimer:Cyclotetramer $\approx 1:1$ ^[100]).

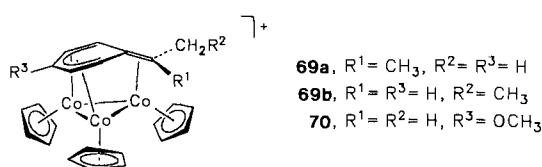
Die 1-Alkenyl-Seitenketten werden durch die Bindung des Arens an den Metallcluster offensichtlich deaktiviert; sie reagieren im Gegensatz zu den freien Liganden nicht mehr mit z. B. Diazomethan oder Diazoessigester. Auch eine Bromierung in Allylstellung mit *N*-Bromsuccinimid ist nicht mehr möglich. Dagegen gelingt, wie schon weiter oben erwähnt, die Hydrogenierung der 1-Alkenylgruppen bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck am Pd/Aktivkohle-Kontakt. Auf diese Weise sind Derivate mit gesättigten Seitenketten zugänglich (siehe Tabelle 3). Diese Reaktion zeigt in überzeugender Weise, daß die 1-Alkenyl-Seitenkette, obwohl Voraussetzung für den Aufbau der Komplexe, für die Stabilität eines einmal gebildeten [(CpCo)₃(μ_3 -Aren)]-Clusters von untergeordneter Bedeutung ist.

[(CpCo)₃(μ_3 -Aren)]-Cluster mit Alkyl- oder Phenylalkyl-Seitenketten werden durch starke Brønsted-Säuren am Me-

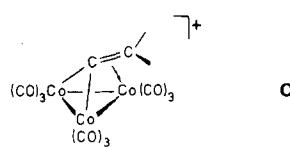
tallgerüst protoniert. Laut Röntgenstrukturanalyse überbrückt im kristallinen **68**-(CF₃COO) ein μ_3 -Hydridoligand die nicht vom Aren beanspruchte Seite des Co₃-Dreiecks^[86, 92]. Diese Struktur bleibt auch in Lösung erhalten.



Befindet sich jedoch in α -Stellung zum μ_3 -Arenring eine C-C-Doppelbindung, so wird bei der Umsetzung mit Säure ein Proton an das β -ständige Kohlenstoffatom addiert. Die Produkte **69** und **70**, die im weitesten Sinne als α -[(CpCo)₃(μ_3 - η -Phenyl)]-substituierte Carbeniumionen aufgefaßt werden können, werden durch die Wechselwirkung mit dem Metallcluster stark stabilisiert. Bislang konnten wir diese Salze noch nicht als Einkristalle erhalten. Die tempera-



turunabhängigen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sind mit einer Struktur konsistent, in der alle Kohlenstoffatome des Arenrings sowie das (formal positiv geladene) α -C-Atom der Seitenkette an den Tricobaltcluster gebunden sind. Unser Strukturvorschlag ähnelt der Struktur der α -[(Nona-carbonyltricobalt)carbinyll]-substituierten Carbeniumionen **C**^[101, 102], die eine ähnlich hohe Stabilisierung aufweisen.



4. Ausblick

Mehr kernkomplexe mit Arenbrücken sind keine Exoten mehr! Benzol und seine Derivate erweisen sich im Gegenteil als sehr flexible Liganden, die sich den verschiedensten Metallkomplexfragmenten gut anzupassen vermögen. Allerdings sind fast alle in diesem Aufsatz diskutierten μ -Arenkomplexe zufällig, oft nur als Nebenprodukte, erhalten worden. Ansätze zur systematischen Synthese solcher Komplexe sind nur in einigen wenigen Fällen erkennbar. Dementsprechend ist ihre überwiegende Mehrzahl nach der Synthese und Charakterisierung nicht mehr weiter untersucht worden, so daß über die Reaktivität der μ -Arenliganden fast nichts bekannt ist. Dies ist um so verwunderlicher, wenn man an die Bedeutung denkt, die einkernige Arenmetallkomplexe mittlerweile in der organischen Synthesekemie erlangt haben^[105].

Die besonders von E. L. Muetterties^[106] propagierte Analogie zwischen Chemisorbaten auf Metalloberflächen und molekularen Metallclusterkomplexen hat sich in der jüngeren Vergangenheit besonders für das Verständnis der ersten als durchaus nützlich erwiesen^[106]. Sie ist allerdings nicht unumstritten^[107]. Metallclusterverbindungen mit flächenüberbrückenden Arenliganden sind demnach die einfachsten Modellverbindungen für Adsorbate von Benzol an Metalloberflächen. Nach wie vor stößt die Interpretation der mit einer Vielzahl von hochgezüchteten Meßmethoden der Oberflächenanalytik erhaltenen Daten auf Schwierigkeiten. Die an den molekularen μ -Aren-Metallclusterkomplexen gewonnenen Erkenntnisse über die Struktur, Dynamik und Reaktivität der Arenbrücken sollten eine wertvolle Hilfe bei der Interpretation dieser Meßdaten sein. So zeigen zum Beispiel die Strukturen der molekularen Systeme, daß die durch den Metallcluster vorgegebene lokale dreizähliges Symmetrie dem μ_3 -Arenliganden nicht notwendigerweise eine große Kekulé-Verzerrung aufprägt.

Der Theoretiker wird bei arenverbrückten Mehrkomplexen mit herausfordernden Problemstellungen konfrontiert. So ist die geometrische Verzerrung und damit wohl auch die Elektronenstruktur der μ -Arenliganden in scheinbar ähnlichen Komplexen sehr verschieden – ein Phänomen, dessen theoretische Behandlung noch aussteht. Das Arbeitsgebiet ist offen für den Synthetiker, Spektroskopiker, Strukturanalytiker und Theoretiker, und es ist sicher, daß es auch in Zukunft nicht still um die an sich schon klassischen Arenkomplexe werden wird.

Ich möchte mich bei meinen Doktoranden und Diplomanden für ihre Begeisterung und ihr Engagement bedanken; ihre Namen sind in den Literaturzitaten enthalten. Herrn Dr. Hans Pritzkow sei Dank für zahlreiche Röntgenstrukturanalysen und seine nie nachlassende Diskussionsbereitschaft. Herrn Prof. Dr. Walter Siebert danke ich für die stets gewährte Unterstützung. Bei den Kolleginnen und Kollegen Prof. Dr. Jörn Müller, Prof. Dr. Piera Sabatino und Doz. Dr. Dirk Walther bedanke ich mich dafür, daß sie mir unveröffentlichte Ergebnisse mitgeteilt haben. Unsere Arbeiten wurden und werden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie finanziell, durch die BASF AG und die Degussa AG mit Chemikalienspenden gefördert; dafür sei diesen Institutionen und Firmen gedankt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich außerdem für ein Heisenberg-Stipendium.

Eingegangen am 2. August 1991 [A 856]

- [1] A. Kekulé definierte aromatische Verbindungen als Abkömmlinge des Benzols (A. Kekulé, *Liebigs Ann. Chem.* **1866**, 137, 129–196). Später wurde dieser Begriff auch auf ähnliche (z.B. polycyclische) Kohlenwasserstoffe übertragen (siehe beispielsweise W. Hückel, *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, 1. Band, 6. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1949**, 2. Buch, Kap. 9). Nach der IUPAC-Regel A-12.4 ist Aren der Gattungsname für mono- und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe. In diesem Aufsatz wird der Begriff Aren im Kekuléschen Sinne synonym mit Benzolderivat, d.h. benzoides Aren verwendet. Siehe auch: D. Lloyd, D. R. Marshall, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 447–451, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 404.
- [2] F. Hein, *Chem. Ber.* **1919**, 52, 195–196; *ibid.* **1921**, 54, 1905–1938.
- [3] H. H. Zeiss, M. Tsutsui, *126th Meet. Am. Chem. Soc.* **1954**; *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3062–3066; H. H. Zeiss, W. Herwig, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1957**, 606, 209–215; W. Herwig, H. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 6561, **1959**, 81, 4798–4801.
- [4] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch. B* **1955**, 10, 665–668.
- [5] a) E. O. Fischer, K. Öfele, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2532–2535; *Z. Naturforsch. B* **1958**, 13, 458; b) G. Natta, R. Ercoli, F. Calderazzo, E. Santambrogio, *Chim. Ind. (Milan)* **1958**, 40, 1003–1007. c) B. Nicholls, M. C. Whiting, *Proc. Chem. Soc.* **1958**, 152.

- [6] Neuere Übersichten: E. L. Muetterties, J. R. Bleke, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 499–525; W. E. Silverthorn, *Adv. Organomet. Chem.* **1975**, *13*, 47–137; R. G. Gastinger, K. J. Klubunde, *Transition Met. Chem.* **1979**, *4*, 1–13; R. B. King in *The Organic Chemistry of Iron Vol. 2* (Hrsg.: E. A. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels, I. Fischler), Academic Press, New York, **1981**, S. 155ff.
- [7] A. E. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 254–268, 263–266; *ibid.* **1922**, *44*, 1163–1193.
- [8] R. E. Rundle, J. H. Goring, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5337; H. G. Smith, R. E. Rundle, *ibid.* **1958**, *80*, 5075–5080.
- [9] R. W. Turner, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3243–3247.
- [10] a) I. F. Taylor, E. A. Hall, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5745–5749; b) E. L. Amma, E. A. Griffith, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3167–3172.
- [11] D. F. R. Gilson, C. A. McDowell, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1825–1826; *ibid.* **1964**, *40*, 2413.
- [12] H. G. Smith, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2412–2413.
- [13] G. W. Hunt, T. C. Lee, E. L. Amma, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, *10*, 909–913.
- [14] a) L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3644–3647; b) M. I. Foreman, J. Gorton, R. Foster, *Trans. Faraday Soc.* **1970**, *66*, 2120–2123.
- [15] E. Schumacher, R. Taubenest, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 1525–1529.
- [16] H. Werner, A. Salzer, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1972**, *2*, 239–248.
- [17] a) R. G. Solomon, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 559–560; b) M. B. Dines, P. H. Bird, *ibid.* **1973**, 12.
- [18] F. A. Cotton, X. Feng, P. A. Kibala, M. Matusz, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2807–2815.
- [19] K. Jonas, V. Wiskamp, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5480–5481.
- [20] K. Jonas, G. Koepke, L. Schieferstein, R. Mynott, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 637–638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 620–621; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 920–928.
- [21] K. Jonas, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 165–184.
- [22] C. Poumbga, C. Daniel, M. Bénard, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1090–1102.
- [23] J. Müller, P. Escarpa Gaede, A. Guo, K. Qiao, unveröffentlicht; J. Müller (Technische Universität Berlin), persönliche Mitteilung.
- [24] H. Omori, H. Suzuki, Y. Take, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1989**, *8*, 2270–2272.
- [25] G. Allegra, G. Tettamanti Casagrande, A. Immirzi, L. Porri, G. Vitulli, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 289–293.
- [26] G. Allegra, A. Immirzi, L. Porri, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1394–1395.
- [27] G. Nardin, P. Delise, G. Allegra, *Gazz. Chim. Ital.* **1975**, *105*, 1047–1053.
- [28] E. R. Mognaschi, A. Chierico, *J. Phys. Chem.* **1985**, *88*, 3815–3818.
- [29] a) M. Sommivigo, M. Pasquali, P. Leoni, D. Braga, P. Sabatino, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 97–99. b) P. Sabatino (Università di Bologna), persönliche Mitteilung.
- [30] C. Di Bugno, M. Pasquali, P. Leoni, P. Sabatino, D. Braga, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1390–1394.
- [31] L. Zhu, N. M. Kostic, *Organometallics* **1988**, *7*, 665–669.
- [32] P. Pertici, G. Vitulli, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *21*, 1897–1900.
- [33] G. A. Chukhadzhyan, Zh. I. Abramyan, G. M. Tonyan, N. A. Balyushina, *Arm. Khim. Zh.* **1975**, *28*, 348–349; G. A. Chukhadzhyan, Zh. I. Abramyan, G. M. Tonyan, L. Sagradyan, T. S. Elbakyan, *Zh. Org. Khim.* **1981**, *17*, 1831–1837.
- [34] K. Jonas, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 63–80; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 292–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 295; *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1169–1174.
- [35] K. Jonas, W. Rüsseler, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 904–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 927.
- [36] A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.-J. Kraus, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5479–5480.
- [37] K. Angermund, K. H. Claus, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 241–252; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 241.
- [38] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3219–3224.
- [39] P. T. Chesky, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5186–5188.
- [40] E. D. Jemmis, A. C. Reddy, *Organometallics* **1988**, *7*, 1561–1564.
- [41] a) F. W. S. Benfield, M. L. H. Green, J. S. Ogden, D. Young, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 866–867; b) R. Middleton, J. R. Hull, S. R. Simpson, C. H. Tomlinson, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 120–124.
- [42] M. P. Andrews, H. X. Huber, S. M. Mattar, D. F. McIntosh, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6170–6172.
- [43] G. A. Ozin, M. P. Andrews in *Metal Clusters in Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 29* (Hrsg.: B. C. Gates, L. Guczi, H. Knözinger), Elsevier, Amsterdam, **1986**, Kap. 7, zit. Lit.
- [44] J. R. Gilbert, W. P. Leach, J. R. Miller, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *56*, 295–301.
- [45] R. L. Hettich, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6222–6226.
- [46] R. L. Whetten, D. M. Cox, D. J. Trevor, A. Kaldor, *Surf. Sci.* **1985**, *156*, 8.
- [47] W. M. Lamanna, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2096–2097.
- [48] W. M. Lamanna, W. B. Gleason, D. Britton, *Organometallics* **1987**, *6*, 1583–1584.
- [49] W. Strohmeier, H. Mittnacht, *Z. Phys. Chem. (Munich)* **1961**, *29*, 339–346; W. Strohmeier, E. H. Starico, *ibid.* **1963**, *38*, 315–325; W. Strohmeier, H. Müller, *ibid.* **1964**, *40*, 85–95.
- [50] E. L. Muetterties, J. R. Bleke, A. C. Sievert, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *178*, 197–216, zit. Lit.
- [51] K. Cibura, Dissertation, Universität Bochum, **1985**.
- [52] D. R. Neithamer, L. Párkányi, J. F. Mitchell, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4421–4423.
- [53] H. van der Heijden, A. G. Orpen, P. Pasman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1576–1578.
- [54] W. D. Harman, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1883–1885.
- [55] W. D. Harman, M. Gebhard, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 567–569.
- [56] W. D. Harman, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7555–7557.
- [57] W. D. Harman, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7906–7907.
- [58] F. G. A. Stone, J. Browning, C. S. Cundy, M. Green, *J. Chem. Soc. A* **1971**, *448*–452.
- [59] J. Browning, M. Green, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 97–101.
- [60] a) R. L. Burwell, J. B. Peri, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15*, 131–154; b) P. Chini, *Inorg. Chim. Acta, Rev.* **1968**, *2*, 31–51; c) E. L. Muetterties, *Science (Washington D.C.)* **1977**, *196*, 839–848; E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 91–137, zit. Lit.
- [61] G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1013–1023, zit. Lit.
- [62] Kurze Übersichten über relevante Arbeiten finden sich z.B. in: H.-P. Steinrück, W. Huber, T. Pache, D. Menzel, *Surf. Sci.* **1989**, *218*, 293–316; H.-P. Steinrück, P. Heimann, W. Huber, P. Jakob, T. Pache, D. Menzel, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1990**, *52*, 91–102 und Lit. [63].
- [63] H. Wadeohl, K. Büchner, M. Herrmann, H. Pritzkow, *Organometallics* **1991**, *10*, 861–871.
- [64] M. Neumann, J. U. Mack, E. Bertel, F. P. Netzer, *Surf. Sci.* **1985**, *155*, 629–638; F. P. Netzer, G. Rosina, E. Bertel, H. Saalfeld, *ibid.* **1987**, *184*, L 397–L 403.
- [65] F. P. Netzer, J. U. Mack, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 1017.
- [66] F. P. Netzer, H. H. Graen, H. Kuhlenbeck, M. Neumann, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *133*, 49–53.
- [67] G. Rosina, G. Rangelov, E. Bertel, H. Saalfeld, F. P. Netzer, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *140*, 200–204.
- [68] G. A. Somorjai, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1499–1516, zit. Lit.
- [69] J. Somers, M. E. Bridge, D. R. Lloyd, T. McCabe, *Surf. Sci.* **1987**, *181*, L 167.
- [70] R. F. Lin, G. S. Blackman, M. A. van Hove, G. A. Somorjai, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1987**, *43*, 368–376.
- [71] E. L. Muetterties, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 83–96, zit. Lit.
- [72] R. Hoffmann (*Rev. Mod. Physics* **1988**, *60*, 601–628) verglich die derzeitige Situation der Oberflächenanalytik mit der Strukturermittlung organischer Moleküle in den frühen Tagen der Spektroskopie, etwa in den vierziger Jahren: „Great stories, many of them true, are constructed about structures and reactions on the basis of a few evanescent bumps in an often hard-to-come-by spectrum.“
- [73] M. A. van Hove, R. F. Lin, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2532–2537.
- [74] E. Bertel, G. Rosina, F. P. Netzer, *Surf. Sci.* **1986**, *172*, L 515.
- [75] N. R. Avery, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 153–154.
- [76] M. P. Gomez-Sal, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, A. H. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1682–1684.
- [77] a) A. J. Deeming, M. Underhill, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *42*, C 60–C 62; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1415–1419; b) R. J. Goudsmit, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, M. J. Rosales, *ibid.* **1983**, 2257–2261.
- [78] E. G. Bryan, B. F. G. Johnson, J. W. Kelland, J. Lewis, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 254–256.
- [79] a) B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. Martinelli, A. H. Wright, D. Braga, F. Grepioni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 364–366. b) D. Braga, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, J. Lewis, C. E. Housecroft, M. Martinelli, *Organometallics* **1991**, *10*, 1260–1268.
- [80] a) M. A. Gallop, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1809–1811; b) D. Braga, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. Martinelli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1847–1852.
- [81] D. Braga, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. Martinelli, M. A. Gallop, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 53–55.
- [82] M. A. Gallop, B. F. G. Johnson, J. Lewis, A. H. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 481–487.
- [83] M. A. Gallop, B. F. G. Johnson, J. Lewis, A. McCamley, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1071–1073.
- [84] H. Wadeohl, K. Büchner, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1294–1295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1259.
- [85] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 513–531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 520; K. Jonas, E. Duffense, D. Habermann, *ibid.* **1983**, *95*, 729 bzw. **1983**, *22*, 716; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1005–1016.

- [86] H. Wadeohl, M. Herrmann, unveröffentlicht; M. Herrmann, Dissertation, Universität Heidelberg, **1991**.
- [87] H. Wadeohl, K. Büchner, unveröffentlicht; K. Büchner, Dissertation, Universität Heidelberg, **1989**.
- [88] H. Wadeohl, K. Büchner, H. Pritzkow, *Organometallics* **1989**, *8*, 2745–2748.
- [89] H. Wadeohl, K. Büchner, M. Herrmann, H. Pritzkow, unveröffentlicht.
- [90] H. Wadeohl, F.-J. Paffen, unveröffentlicht.
- [91] R. Victor, R. Ben-Shoshan, S. Sarel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1680–1681; *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1930–1937.
- [92] H. Wadeohl, M. Herrmann, H. Pritzkow, unveröffentlicht.
- [93] H. Wadeohl, L. Zhu, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 115–121.
- [94] H. Wadeohl, K. Büchner, H. Pritzkow, unveröffentlicht.
- [95] a) B. Rees, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 2516–2528; b) T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7546–7557; c) R. A. Kok, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2599–2604; d) K. P. Angermund, Dissertation, Universität Wuppertal, **1986**. Y. Wang, K. Angermund, R. Goddard, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 587–589.
- [96] Zum Problem der Linienform eines austauschenden Systems mit sehr verschiedenen Populationen siehe: F. A. L. Anet, V. J. Basus, *J. Magn. Reson.* **1978**, *32*, 339–343.
- [97] Für die sechs verschiedenen (diastereo- bzw. enantiotopen) Plätze der CpCo-Gruppen der beiden Enantiomere in Schema 8 gibt es wegen der Spiegelsymmetrie nur drei verschiedene Spin-Hamilton-Operatoren. Die (durch den chemischen Austausch bestimmten) Verhältnisse zweier Plätze mit identischen Spin-Hamilton-Operatoren zu einem beliebigen dritten Platz müssen allerdings nicht notwendigerweise gleich sein. Siehe auch: M. H. Levitt, K. Beshah, *J. Magn. Reson.* **1987**, *75*, 222–228.
- [98] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4546–4553.
- [99] Für die Linienformanalyse eignen sich besonders NMR-Spektren mit differenzierter Austauschverbreiterung; dies ist z.B. bei Anwesenheit „überzähliger“ Spins gegeben (hier die Kerne M des ABM₃-Spinsystems): G. Binsch, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 445–463; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 411.
- [100] D. Walther (Universität Jena), persönliche Mitteilung.
- [101] a) D. Seyferth, G. H. Williams, C. S. Eschbach, M. O. Nestle, J. S. Merola, J. E. Hallgren, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4867–4878; b) D. Seyferth, C. S. Eschbach, G. H. Williams, P. L. K. Hung, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *134*, 67–83.
- [102] Es existiert keine Röntgenstrukturanalyse eines α -[$\{\text{CO}\}_3\text{Co}\}_{\text{x}}(\mu_3\text{-}\eta\text{-Phenyl})$ -substituierten Carbeniumions. Die NMR-spektroskopischen Daten in Lösung [103] sprechen aber für die MO-theoretisch vorhergesagte [104] nichtstarre (μ_3 -Vinyliden)-Struktur C.
- [103] R. T. Edidin, J. R. Norton, K. Mislow, *Organometallics* **1982**, *1*, 561–562.
- [104] B. E. Schilling, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6274; *ibid.* **1979**, *101*, 3456–3467.
- [105] J. Falbe, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th Ed.* **1986**, Bd. E 18 I, II.
- [106] Neuere Zusammenfassung: G. Ertl in *Metal Clusters in Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 29* (Hrsg.: B. C. Gates, L. Guczi, H. Knözinger), Elsevier, Amsterdam, **1986**, Kap. 11.
- [107] Siehe beispielsweise M. Moskovits, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 229–236.