

# Zum Heteroatomeinfluß in $\alpha$ - und $\beta$ -funktionalisierten Alkylübergangsmetallkomplexen

Von Dirk Steinborn\*

Professor Rudolf Taube zum 60. Geburtstag gewidmet

Vor etwa zwanzig Jahren sind in den Arbeitskreisen von Wilkinson und Lappert die ersten homoleptischen Trimethylsilylmethylübergangsmetallkomplexe synthetisiert worden, woraus sich wesentliche Impulse für das Verständnis von thermodynamischer und kinetischer Stabilität der Übergangsmetall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung ergeben haben. Aufgrund ihrer relativ hohen thermischen Stabilität unterscheiden sie sich drastisch von den seit etwa dreißig Jahren bekannten Köbrichschen Lithiumcarbenoiden  $XCH_2Li$ , die sich durch eine herausragende Reaktivität auszeichnen. Beide Verbindungsklassen zeigen, daß die Einführung eines Heteroatoms in einen Alkyliganden Struktur, Stabilität und Reaktivität von Alkylmetallverbindungen grundsätzlich beeinflussen kann und daß sich völlig neuartige Reaktionsmöglichkeiten ergeben können.  $\alpha$ - und  $\beta$ -heteroatomsubstituierte Alkylübergangsmetallkomplexe mit der Struktureinheit  $[M-CH_2-Y]$  bzw.  $[M-CH_2-CH_2-Y]$  ( $Y$  ist ein Element der Gruppen 14–17,  $Y \neq C^{(**)}$ ) sind aufgrund ihres einfachen und übersichtlichen Aufbaus besonders geeignet, den Einfluß des Heteroatomzentrums (neutral/kationisch, koordinativ gesättigt/Lewis-basisch) auf Struktur, Stabilität und Reaktivität in Abhängigkeit vom Komplexotyp, von der Natur des Metalls  $M$  und von der Zahl der Methylengruppen zwischen  $M$  und  $Y$  zu analysieren. Insgesamt haben diese Komplexe aufgrund der vielfältigen stabilisierenden und destabilisierenden Einflüsse des Heteroatoms sehr unterschiedliche Reaktivitäten und Stabilitäten. Diese Beobachtungen spiegeln sich eindrucksvoll auch in der Homogenkatalyse wider, in der funktionalisierte Alkylmetallverbindungen als Zwischenstufen nachgewiesen worden sind, sowie im elektronischen Einfluß von funktionalisierten Alkyliganden, der maßgeblich durch das Heteroelement determiniert ist.

## 1. Einleitung

Hauptgruppenmetallorganische Verbindungen werden seit Beginn dieses Jahrhunderts intensiver untersucht. Die Chemie von Organoübergangsmetallkomplexen hatte dagegen erst ab Anfang der fünfziger Jahre einen gewaltigen Aufschwung. Dieser war zweifellos auch durch die Erkenntnis bedingt, daß übergangsmetallorganische Verbindungen zahlreiche C-C-Verknüpfungs- und Funktionalisierungsreaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe katalysieren können, der organischen Synthesechemie prinzipiell neue Entwicklungsmöglichkeiten eröffnen und auch in biochemischen Prozessen von grundsätzlicher Bedeutung sind<sup>[1]</sup>.

Das zunehmende Wissen über die metallorganische Chemie, verbesserte präparative Techniken und neue Methoden der Substanzcharakterisierung ermöglichten es, immer mehr Systeme zu studieren, die außer der M-C-Bindung weitere Zentren hoher Reaktivität aufweisen. Dazu zählen Komplexe mit funktionell substituierten  $\sigma$ -Organoliganden. Ein wichtiger Prototyp von funktionalisierten Organometallkomplexen sind die  $\omega$ -heteroatomsubstituierten Alkylmetallverbindungen **1**. Diese Komplexe können ein neutrales, koordinativ gesättigtes Heteroatomzentrum ( $YR_n = SiR_3$ ), ein neutrales, Lewis-basisches Heteroatomzentrum ( $YR_n = NR_2, PR_2, OR, SR, F, Cl, Br, I$ ) oder ein kationisches He-

teroatomzentrum ( $^+YR_{n+1} = ^+NR_3, ^+PR_3, ^+OR_2, ^+SR_2$ ) haben.



$R = \text{Alkyl, Aryl, H}; m \geq 1; M = \text{Metall}$

In **1** kommt die Verknüpfung von anorganischer und organischer Chemie auch dadurch zum Ausdruck, daß diese Verbindungen als Bindeglied zwischen rein organischen, zweifach substituierten Kohlenwasserstoffen **2** und zweiker-nigen Organometallverbindungen **3**<sup>[2]</sup> betrachtet werden können.

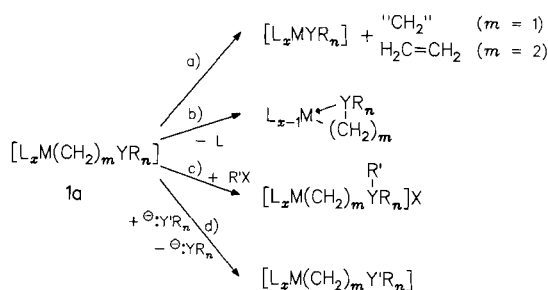


Aufgrund der übersichtlichen Struktur sind die Verbindungen **1** prädestiniert, den Einfluß des Metalls und den des Heteroatoms in Abhängigkeit von der Länge der Alkylbrücke zu studieren. Die Wirkung des Heteroatoms ist komplex: Zum einen werden die elektronischen Eigenschaften und die Raumbeanspruchung des Organoliganden beeinflusst, und es können Reaktionen unterbunden werden, die bei analogen, nicht funktionalisierten Verbindungen möglich sind. So läuft beispielsweise bei  $\alpha$ -funktionalisierten Alkylmetallkomplexen  $[L_xMCH_2YR_n]$  ( $R = \text{Alkyl, Aryl}$ ) keine  $\beta$ -Hydrideliminierung ab, die für Alkylübergangsmetallkomplexe  $[L_xMCH_2CHR_2]$  im allgemeinen ein wesentlicher

[\*] Doz. Dr. habil. D. Steinborn  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Geusaer Straße, O-4200 Merseburg

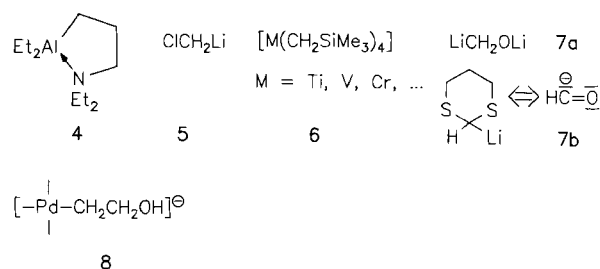
[\*\*] Weitere Abkürzungen: Bz = Benzyl; Cp =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; Cp\* =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>; cy = Cyclohexyl; H<sub>2</sub>pc = Phthalocyanin; tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin; X = Halogen.

Zersetzungsweg niedriger Aktivierungsenergie ist. Zum anderen können aber auch durch das Heteroelement grundsätzlich neuartige Reaktionsmöglichkeiten eröffnet werden (Schema 1).



Schema 1. Einige charakteristische Reaktionen von **1a**. a) Carbenoid-Reaktionen ( $m=1$ ) sowie Fragmentierungs- oder  $\beta$ -Eliminierungsreaktionen ( $m=2$ ); b) Bildung von Innerkomplexen; c) Bildung von Ylid- ( $m=1$ ) oder „Onio“-alkylkomplexen ( $m \geq 2$ ); d) Substitutionsreaktionen unter Austausch der Heteroatomgruppe.

Durch die mannigfaltigen Reaktionsmöglichkeiten und die unterschiedlichen stabilisierenden und destabilisierenden Einflüsse ergibt sich eine große Variationsbreite an heteroatomsubstituierten Alkylmetallverbindungen. Dies belegen beispielsweise metallorganische Inner- oder Chelatkomplexe wie **4**, die erste gut charakterisierte Verbindung vom Typ **1**<sup>[3]</sup>, das bereits bei ca.  $-100^\circ\text{C}$  zerfallende Carbenoid **5**<sup>[4]</sup> und die thermisch relativ stabilen homoleptischen<sup>[\*]</sup> Alkylübergangsmetallverbindungen **6**<sup>[5]</sup>. Mit der Synthese und Charakterisierung der Komplexe **6** war die „lange Suche nach stabilen Alkylübergangsmetallverbindungen“<sup>[6]</sup> erfolgreich, und Grundlegendes bezüglich der Stabilität und Reaktivität von Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen konnte als verstanden gelten. Die Bedeutung der Verbindungen vom Typ **1** wird auch durch deren potentielle Anwendung als Synthesebau-



[\*] Als *homoleptisch* werden solche  $\sigma$ -Organometallverbindungen bezeichnet, die ausschließlich  $\sigma$ -C-gebundene Organoreste enthalten. Diese können zusätzlich über ein Heteroatom im Sinne einer intramolekularen Koordination (metallorganische Inner- oder Chelatkomplexe) gebunden sein.



Dirk Steinborn, 1946 in Berlin geboren, studierte Chemie von 1965–1969 an der Humboldt-Universität zu Berlin und wechselte 1970 nach dem Diplom zur Technischen Hochschule Leuna-Merseburg, wo er 1974 bei R. Taube die Promotion A absolvierte. Nach einem Industrieaufenthalt (1981–1983) erfolgte 1984 die Promotion B zum Dr. sc. nat. mit einer Arbeit über stickstoffs-substituierte Alkylmetallverbindungen und den elektronischen Einfluß von Organoliganden. 1986 erwarb er die *Facultas docendi*, und 1987 wurde er zum Hochschuldozenten an die Technische Hochschule Merseburg berufen. Im gleichen Jahr erhielt er den Friedrich-Wöhler-Preis der Chemischen Gesellschaft. Seine Arbeits- und Lehrgebiete sind die Koordinations- und metallorganische Chemie, die komplexchemische Katalyse sowie die bioorganische Chemie.

steine in der Organischen Chemie und als Katalysatoren in der Homogenkatalyse unterstrichen. Dies belegen unter anderem die Reagentien **7** mit umgepolter Reaktivität<sup>[7]</sup> und **8** als zentrale Zwischenverbindung im Wacker-Verfahren<sup>[8]</sup>.

Dieser Artikel soll einen Überblick über die Chemie von  $\alpha$ - und  $\beta$ -funktionalisierten Übergangsmetallorganischen Verbindungen **1** ( $m=1, 2$ ) geben. Über Verbindungen mit  $\gamma$ - und  $\delta$ -funktionalisierten Alkyliganden mit einem Lewis-basischen Heteroatom (z. B. **4**) ist schon mehrfach berichtet worden<sup>[9, 10]</sup>. Auf Übersichten zur Chemie von  $\alpha$ -heteroatom-substituierten alkalimetallorganischen Verbindungen<sup>[11, 12]</sup> und von Metallkomplexen mit Ylidliganden<sup>[13–15]</sup> sei hingewiesen.

## 2. Heteroatomsubstituierte Methylmetallverbindungen

### 2.1. Silicium als Heteroatom

#### 2.1.1. Synthese und Reaktivität

In Tabelle 1 sind allgemeine Syntheseprinzipien für  $\alpha$ -funktionalisierte Alkylmetallverbindungen zusammenge-

Tabelle 1. Syntheseprinzipien für  $\alpha$ -funktionalisierte Alkylmetallverbindungen [a, b].

Anionische Alkylierung		
A: $[M]-X$	$\xrightarrow[R_nYCH_2M' (M' = Li, MgX, \dots)]{-MX}$	$[M]-CH_2YR_n$
Oxidative Addition [c]		
B: $[M]$	$\xrightarrow{R_nYCH_2X}$	$[M]-CH_2YR_n$ ( $[M]-CH_2YR_n + X^\ominus$ )
C-H-Aktivierung		
C: $[M]$	$\xrightarrow{R_nYCH_3}$	$[M]-CH_2YR_n$ ( $[M]-CH_2YR_n + [H]$ )
Nucleophile Substitution von $X^\ominus$		
D: $[M]-CH_2X$	$\xrightarrow[R_nY:^\ominus]{-X^\ominus}$	$[M]-CH_2YR_n$
Addition an Carbenkomplexe		
E: $[M]=CR'_2$	$\xrightarrow{R_nY:^\ominus}$	$[M]-CR'_2YR_n$
F: $[M]=C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \\ YR_n \end{smallmatrix}$	$\xrightarrow{R:^\ominus}$	$[M]-CRHYR_n$

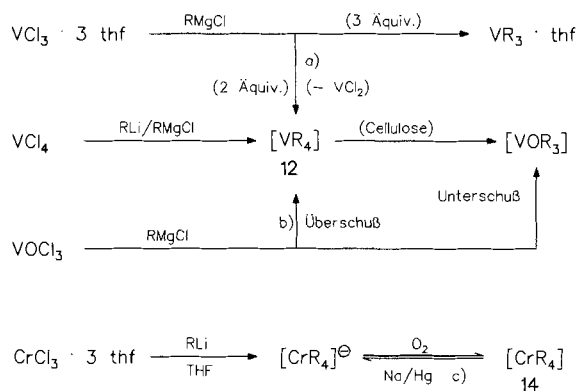
[a] Anstelle der aufgeführten  $\eta^1$ - kann auch die  $\eta^2$ -koordinierte Verbindung gebildet werden, sofern Y ein nichtbindendes Elektronenpaar hat. [b] Hier und im folgenden deuten eckige Klammern um das Metall diejenigen Liganden eines Komplexes an, die nicht unmittelbar an der Reaktion beteiligt sind. Eventuelle Ligandenabspaltungen/-anlagerungen sowie die Ladungsbilanz sind in den schematischen Gleichungen nicht berücksichtigt. [c] Einschließlich von Reaktionen, die im Sinne einer nucleophilen Substitution unter Abspaltung von  $X^-$  ablaufen.

Tabelle 2. Homoleptische Trimethylsilylmethylkomplexe von Übergangsmetallen.

Verbindung R = Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub>	Farbe	$\mu_{\text{eff.}}$ [ $\mu_B$ ]	Fp [°C] ( $T_{\text{Zers.}}$ ; $t_{1/2}$ [a])	Lit.
<b>Neutralkomplexe</b>				
<b>9</b> [TiR <sub>4</sub> ] [b, c]	schwach grünlich	diamagnetisch	0 (137 °C [26]; 110 h)	[16]
<b>10</b> [ZrR <sub>4</sub> ] [b, c]	farblos	diamagnetisch	10–11 (65 h)	[16]
<b>11</b> [HfR <sub>4</sub> ]	farblos	diamagnetisch	8–10 (350 h)	[16]
<b>12</b> [VR <sub>4</sub> ]	dunkelgrün	1.30	43 (95 °C [27])	[17]
<b>13</b> [TaMe <sub>3</sub> R <sub>1</sub> ]	gelb	diamagnetisch	(25)	[18]
<b>14</b> [CrR <sub>4</sub> ]	purpurrot	2.89	40	[17]
<b>15</b> [Mo <sub>3</sub> R <sub>6</sub> ]	gelb	diamagnetisch	99 (100–120 °C [d])	[17, 19]
<b>16</b> [W <sub>2</sub> R <sub>6</sub> ]	orange- braun	diamagnetisch	110	[17, 19]
<b>17</b> [MnR <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	schwach orange	2.38 [52]	150 [d]	[20]
<b>Anionische Komplexe [e]</b>				
<b>18</b> [LiL <sub>4</sub> ][LnR <sub>4</sub> ] [f, g]	farblos...pink		85...140	[21, 22]
<b>19</b> [LiL <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [UR <sub>6</sub> ] [h]	hellgrün	2.7 [i]	(30)	[23]
<b>20</b> [Li(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ][UR <sub>8</sub> ]	olivgrün		(150–154)	[23]
<b>21</b> Li <sub>2</sub> [MnR <sub>4</sub> ]	braunrot			[20]
<b>22</b> [Li(tmeda)] <sub>2</sub> [MnR <sub>4</sub> ]	farblos	5.6	168 (Zers.)	[24]
<b>23</b> [Li(tmeda)] <sub>2</sub> [CoR <sub>4</sub> ]	blau			[25]

[a] Halbwertszeit der Zersetzung in Benzol bei 80 °C für die Verbindungen **9** und **10** sowie bei 90 °C für Verbindung **11**. [b] [M(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>] (M = Ti, Zr), [Ti(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>], [Ti(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>Bz)<sub>4</sub>] vgl. [16]. [c] Mittlere Bindungsdissoziationsenthalpie  $E_D(\text{Ti-C}) = 253 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_D(\text{Zr-C}) = 310 \text{ kJ mol}^{-1}$ . [d] Sublimationstemperatur im Vakuum. [e] Hier und im folgenden sollen die in „at“-Komplexen gesetzten eckigen Klammern nur die [MC]<sub>n</sub>-Koordinations hervorheben. Koordinative Wechselwirkungen zwischen dem Lithium-Ion und dem Organorest, z.B. über Mehrzentrenbindungen mit den  $\sigma$ -gebundenen C-Atomen oder über nichtbindende Elektronenpaare von Lewis-basischen Heteroatomen, sind nicht ausgeschlossen. [f] L = Et<sub>2</sub>O, thf, 1/2 tmeda; Ln = Y, Er, Yb, Lu. [g] Zur Existenz des Neutralkomplexes [Sc(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>(*o*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>))<sub>3</sub>] vgl. [49]. [h] L = Et<sub>2</sub>O, thf. [i] Für L = thf bei 273 K.

stellt. Zur Herstellung von Trimethylsilylmethylkomplexen, die es von nahezu allen Metallen gibt, werden insbesondere die Methoden **A** und **B** eingesetzt. Besonders interessant sind die isolierbaren homoleptischen Übergangsmetallkomplexe in Tabelle 2. Ihre Synthese durch anionische Alkylierung ist teilweise mit Redoxreaktionen verknüpft (Schema 2).



Schema 2. Synthese von Trimethylsilylmethylvanadium- und -chromverbindungen [17, 27]. a) Disproportionierung. b) Reduktion. c)  $E_{1/2} = -1.28 \text{ V}$  vs. gesättigte Kalomel-Elektrode. R = Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>.

Die Stärke der M-C-Bindungen in M-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>- und M-C<sub>alkyl</sub>-Verbindungen ist vergleichbar<sup>[28]</sup>. Die relativ hohe thermische Stabilität der homoleptischen Trimethylsilylmethylkomplexe ist kinetisch bedingt und wesentlich auf das Fehlen von  $\beta$ -H-Atomen (keine  $\beta$ -H-Eliminierung möglich), die hohe Stabilität der Si-C-Bindung, die koordinative Absättigung des Si-Atoms sowie die große Raumbeanspru-

chung<sup>[29]</sup> des Trimethylsilylmethyliganden (Erschwerung bimolekularer Zerfallsreaktionen) zurückzuführen. Bei der thermischen Zersetzung wird neben einer homolytischen Bindungsspaltung die Bildung von Methylen- und Methyldinkomplexen als Folge von  $\alpha$ -H-Eliminierungen beobachtet. Möglicherweise sind dabei agostische  $\alpha$ -CH-M-Wechselwirkungen von Bedeutung, wie sie im Zirkoniumkomplex [Zr(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>{Me<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>}] (Zr-H = 248 pm; Zr-C = 221.5(9) pm) nachgewiesen wurden<sup>[30]</sup>.

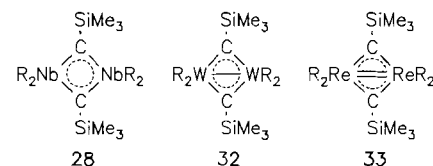
Homoleptische Komplexe mit terminalen oder  $\mu_2$ -verbrückenden Trimethylsilylmethylen- und -methyldinliganden wurden hergestellt, isoliert und charakterisiert (Tabelle 3).  $\mu_3$ -CSiMe<sub>3</sub>-Liganden kommen nur in Übergangs-

Tabelle 3. Homoleptische Trimethylsilylmethylen- und -methyldinkomplexe von Übergangsmetallen.

Verbindung R = Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub>	Farbe	$\mu_{\text{eff.}}$ [ $\mu_B$ ]	Fp [°C] (Kp [°C]; Lit. p [Torr])	Lit.
<b>Methylenkomplexe</b>				
<b>24</b> Li[LuR <sub>2</sub> (CHSiMe <sub>3</sub> )]	grünlich- weiß		pyrophor	[22]
<b>25</b> [Li(tmeda)]- [LuR <sub>2</sub> (CHSiMe <sub>3</sub> )]	grünlich- weiß		113–115 (Zers.)	[22]
<b>26</b> [LnR(μ-CHSiMe <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] (Ln = Er, Lu)	gelb-rosa (Ln = Er)		pyrophor [a]	[22]
<b>27</b> [MoR <sub>3</sub> (CHSiMe <sub>3</sub> )] [b]	rot	1.1	(70; 10 <sup>-3</sup> )	[19]
<b>Methyldinkomplexe</b>				
<b>28</b> [Nb <sub>2</sub> R <sub>4</sub> (μ-CSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	rot	diamagnetisch	152 (Zers.)	[17, 31]
<b>29</b> [Ta <sub>2</sub> R <sub>4</sub> (μ-CSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	orange	diamagnetisch	170 (Zers.)	[17, 31]
<b>30</b> [MoR <sub>3</sub> (CSiMe <sub>3</sub> )]	gelb	diamagnetisch	(70; 10 <sup>-3</sup> )	[19]
<b>31</b> [WR <sub>3</sub> (CSiMe <sub>3</sub> )]	gelb	diamagnetisch	(70; 10 <sup>-3</sup> )	[19]
<b>32</b> [W <sub>2</sub> R <sub>4</sub> (μ-CSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	rotbraun	diamagnetisch	140–150 [c]	[19, 31, 32]
<b>33</b> [Re <sub>2</sub> R <sub>4</sub> (μ-CSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	grün		145 (Zers.)	[33]

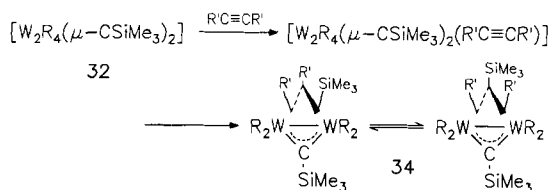
[a] Zersetzungstemperatur für Ln = Er: 380 °C. [b] Im Gemisch mit **30** isoliert. [c] Sublimationstemperatur bei 10<sup>-3</sup> Torr.

metallkomplexstabilisierten Verbindungen vor, etwa in [(CO)<sub>3</sub>Co]<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CSiMe<sub>3</sub>)<sup>[34]</sup>. In den zweikernigen Komplexen **28**, **29**, **32** und **33** liegt eine quasiaromatische, planare Dimetallacyclobutadienstruktur vor, in der die beiden Metallatome entsprechend einer d<sup>0</sup>-d<sup>0</sup>, d<sup>1</sup>-d<sup>1</sup>- oder d<sup>2</sup>-d<sup>2</sup>-Wechselwirkung keine, eine Einfach- bzw. eine Doppelbindung ausbilden<sup>[32, 35]</sup>.



Schema 3. Die Methyldinkomplexe **28**, **32** und **33**. Die Metall-Metall-Abstände betragen 289.7 (**28**), 253.5 (**32**) und 255.7 (**33**) pm. R = Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>.

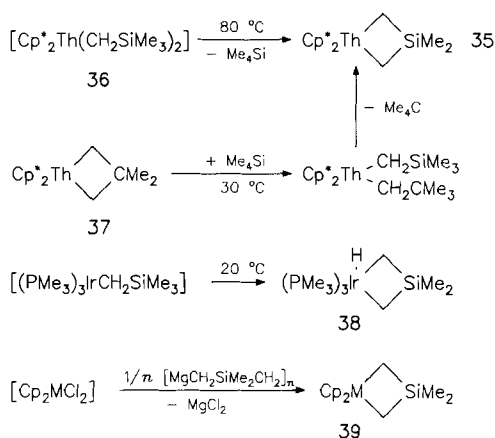
Mit Alkinen reagiert **32** über einen  $\pi$ -Alkinkomplex unter Insertion in einen  $\mu_2$ -CSiMe<sub>3</sub>-Liganden zu **34**. Die bemerkenswerte Fluktuation im verbrückenden Allyliganden verläuft wahrscheinlich über einen  $\mu$ -Cyclopropenkomplex als Zwischenstufe (Schema 4)<sup>[35, 36]</sup>.



Schema 4. Reaktion des zweikernigen Komplexes **32** mit Alkinen. R = Me<sub>3</sub>SiCH<sub>3</sub>.

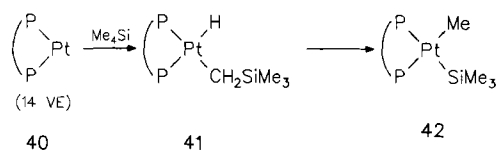
### 2.1.2. C-H-Aktivierungen

Bei Trimethylsilylmethylkomplexen führt eine intramolekulare  $\gamma$ -C-H-Aktivierung<sup>[37]</sup> zu 1-Sila-3-metallacyclobutanen<sup>[38]</sup> (Schema 5). In **39** ist der M-C-Si-C-Ring nahezu planar mit Faltungswinkeln entlang des C-C-Vektors bis zu 14,3°<sup>[38c]</sup>. Selbst die wenig reaktiven C-H-Bindungen in Me<sub>4</sub>Si können intermolekular (!) aktiviert werden. Dies belegt beispielsweise die Bildung von **35** aus **37** und Me<sub>4</sub>Si<sup>[38d]</sup>.

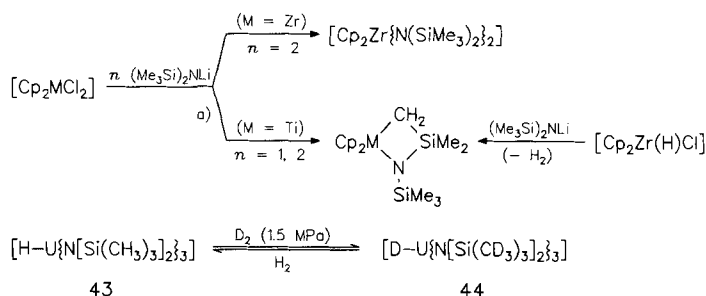


Schema 5. Synthese von 1-Sila-3-metallacyclobutanen durch C-H-Aktivierung mit und ohne Eliminierung von Me<sub>4</sub>Si sowie durch anionische Alkylierung. M = Ti, Zr, Nb, Mo.

Das 14-Valenzelektronen(VE)-Komplexfragment **40** ( $\widehat{PP} = tBu_2PCH_2PtBu_2$ ) hat einen hochgespannten Pt-P-C-P-Viererring (P-Pt-P 74,7(1)° in  $[(\widehat{PP})Pt(H)CH_2CMe_3]$ ), der für die außergewöhnliche Reaktivität maßgebend ist. Es reagiert mit Me<sub>4</sub>Si unter oxidativer Addition der C-Si-Bindung zu **42**; Primärreaktion ist eine C-H-Aktivierung<sup>[39]</sup>. Wird die Ringspannung durch Koordinierung des Liganden  $\widehat{PP} = cy_2PCH_2CH_2Pcy_2$  erniedrigt, so bleibt die Reaktion beim Hydridokomplex **41** stehen<sup>[40]</sup>.



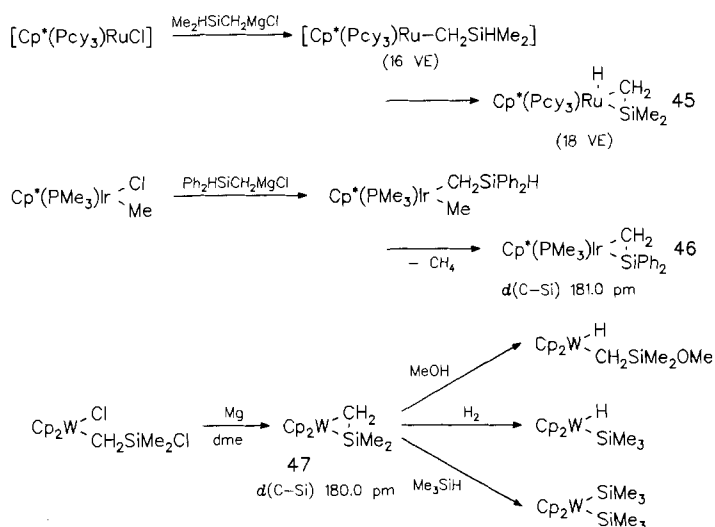
Die  $\gamma$ -C-H-Aktivierung in Bis(trimethylsilyl)amidokomplexen, die durch Basen, thermisch oder photochemisch induziert werden kann, ergibt Azasilametallacyclobutane<sup>[41,42]</sup> (Schema 6). Verbindungen dieses Typs sind Schlüsselintermediate für den schnellen H-D-Austausch in Verbindungen wie **43**<sup>[43]</sup>.



Schema 6. Synthese von Azasilametallacyclobutanen, die auch als Intermediate beim H-D-Austausch bei **43** auftreten. a) Auch bei Zugabe von 2 Äquiv. (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NLi erfolgt  $\gamma$ -C-H-Aktivierung [41]. M = Ti, Zr.

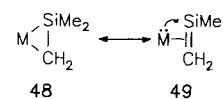
### 2.1.3. $\eta^2$ -Silaethenkomplexe

Aus H- und Cl-substituierten Silylmethyliganden lassen sich durch Si-H-Aktivierung oder reduktive Dechlorierung  $\eta^2$ -Silaethenkomplexe synthetisieren<sup>[44,45]</sup> (Schema 7).  $\eta^2$ -



Schema 7. Synthese von  $\eta^2$ -Silaethenkomplexen und charakteristische Additionsreaktionen unter Spaltung der M-Si- oder M-C-Bindung.

Silaethenkomplexe sind je nach Ausmaß der Rückbindung als Silametallacyclopropane **48** oder  $\pi$ -Silaethenkomplexe **49** zu charakterisieren.



Die experimentell ermittelten Si-C-Bindungslängen um 180 pm weisen auf einen partiellen Doppelbindungscharakter hin (Si-C  $\approx$  189 pm; Si=C  $\approx$  173 pm). Der Iridiumkomplex **46** ist äußerst stabil: Selbst bei 140 °C in Gegenwart von PMe<sub>3</sub>, bei Einwirkung von Wasserstoff oder bei UV-Bestrahlung erfolgt keine Zersetzung<sup>[45]</sup>. Dadurch unterscheidet er sich von vergleichbaren Olefinkomplexen<sup>[46]</sup>.  $\eta^2$ -Silaethenkomplexe wie **50** sind auch durch  $\beta$ -H-Eliminierung aus Silylmetallverbindungen zugänglich und Intermediate des streng regioselektiven metallkatalysierten H-D-Austausches in Alkylsilanen (Schema 8)<sup>[47]</sup>.



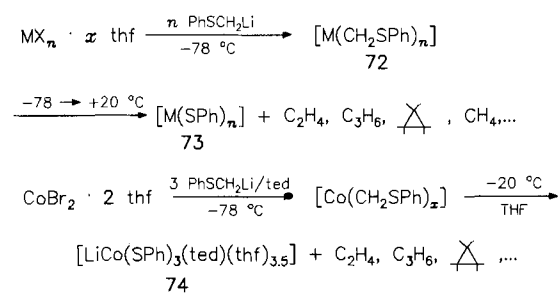
Tabelle 5. Homoleptische Methylübergangsmetallkomplexe mit Lewis-basischem Heteroatom.

Verbindung	Farbe	$\mu_{\text{eff.}} [\mu_B]$	$T$ (Zers.) [°C]	Lit.
<b>Aminomethylkomplexe</b> ( $R = C_5H_{10}NCH_2$ ) [62, 63]				
<b>60</b> $Li_4[Ti_2R_6(CNC_5H_{10})_2]$	rot	0.39	160–180	
<b>61</b> $[VR_4]$	braun	1.71	95–105	
<b>62</b> $[Li(thf)]_2[CrR_4]$	rotviolett	4.93	115–125	
<b>63</b> $Li_2[Cr_2R_6]$	rot	0.96/Cr	150–165	
<b>64</b> $Li_3[CrR_4]$	rot	3.93	130–160	
<b>65</b> $[Li(C_4H_8O_2)]_2[MnR_4]$	schwach rosa	5.95	140–170	
<b>66a</b> $[Li(thf)]_2[FeR_4]$	gelblich-grün	5.30	100–120	
<b>66b</b> $[Li(C_4H_8O_2)]_2[FeR_4]$	schwach gelb	5.30	100–115	
<b>67a</b> $[Li(thf)]_2[CoR_4]$	blau	4.31	100–115	
<b>67b</b> $[Li(C_4H_8O_2)]_2[CoR_4]$	blau	4.23	100–110	
<b>68</b> $[Li(Et_2O)]_2[NiR_4]$	gelb	0.33	100–110	
<b>Phosphinomethylkomplexe</b>				
<b>69</b> $[TaMe_3(CH_2PPh_2)_2][a]$		[b]		[18]
<b>70</b> $[La(\eta^3\text{-CH(Ph)}_2)_3]$	gelb	[b]	> 150	[64]
<b>Thiomethylkomplex</b>				
<b>71</b> $[Pd(\mu\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{SPh})_2]$	orange/gelb		164	[65]

[a] Enthält Spuren an tmeda. [b] Diamagnetisch.

Die Verbindungen **60–68** sind äußerst hydrolyse- und luftempfindlich. Mit Alkoholen und  $LiAlH_4$  erfolgt protolytische bzw. reduktive Abspaltung des Liganden als *N*-Methylpiperidin. Bemerkenswert ist die für homoleptische Alkylübergangsmetallkomplexe hohe thermische Stabilität. Sie sind in allen Fällen stabiler als die analogen Methylkomplexe. Außer der Stabilität des Liganden gegenüber  $\beta$ -Eliminierungen und seinem elektronischen Einfluß scheint diese Eigenschaft bei den „at“-Komplexen auf eine Li-N-Wechselwirkung zurückführbar zu sein.

Setzt man die Halogenide der 3d-Elemente von Titan bis Nickel mit Thioanisolyllithium bei  $-78^\circ\text{C}$  um und erwärmt auf Raumtemperatur, bilden sich unter Freisetzung von  $C_1$ - bis  $C_3$ -Kohlenwasserstoffen Thiophenolatokomplexe<sup>[66]</sup> (Schema 10). Die Umsetzung von  $CoBr_2 \cdot 2\text{ thf}$  ist genauer



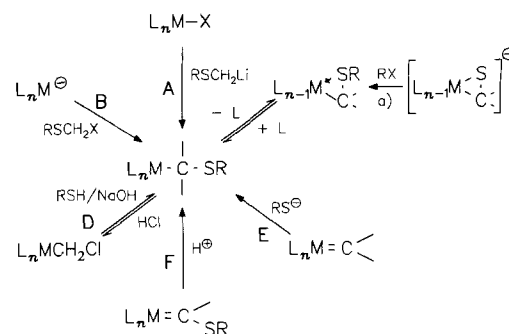
Schema 10. Synthese von Thiophenolatokomplexen. Anteil von PhSH in den schwefelhaltigen Hydrolyseprodukten in Klammern in Prozent:  $Fe^{II}$  (88)  $\approx Co^{II}$  (83)  $> Ni^{II}$  (58)  $\approx Mn^{II}$  (56)  $> V^{III}$  (44)  $\approx Ti^{III}$  (40)  $> Ti^{IV}$  (31)  $\gg Cr^{III}$  (9). ted =  $N(CH_2CH_2)_3N$ .

untersucht und liefert Komplex **74**. Offenbar haben die als Intermediate angenommenen homoleptischen Thioanisolyllithiumverbindungen der 3d-Elemente **72** allgemein eine geringe thermische Stabilität, die durch eine leicht verlaufende Abspaltung der Methylengruppe bedingt ist. Lediglich von Palladium ist die homoleptische Verbindung **71** (siehe Tabelle 5) mit einer  $\mu\text{-}\eta^2$ -Koordination des Thioanisolylliganden isoliert worden<sup>[65]</sup>.

Auf zwei stabile homoleptische Phosphinomethylübergangsmetallkomplexe wird in Tabelle 5 hingewiesen; die Zirconiumkomplexe  $[Zr(CH_2YMe)_4]$  ( $Y = O, S$ ) sind nur unvollständig beschrieben<sup>[67]</sup>.

## 2.2.2. Synthese von heteroleptischen Übergangsmetallkomplexen

Viele heteroleptische Übergangsmetallkomplexe mit funktionalisierten Methylgruppen sind hergestellt worden, so beispielsweise die Thiomethylkomplexe in Schema 11 und Tabelle 6. Die Verbindungen  $R_nYCH_2M$  **75** ( $R_nY = R_2N, R_2P, RO, RS; M = Li, MgX$ ) sind als Ausgangsstoffe für die anionische Alkylierung **A** gut zugänglich und hinreichend stabil; lediglich  $ROCH_2Li$  und  $ROCH_2MgX$  zerfallen als Carbenoide bereits unterhalb von  $0^\circ\text{C}$ <sup>[11, 76]</sup>. Halogenme-



Schema 11. Zur Synthese von heteroleptischen funktionalisierten Methylübergangsmetallkomplexen am Beispiel von Thiomethylkomplexen. a) S-Alkylierung von Thioformaldehydkomplexen.

thylverbindungen<sup>[77]</sup> von Lithium und Magnesium sind derart thermolabil (sie zersetzen sich zwischen  $-50$  und  $-100^\circ\text{C}$ <sup>[4, 76]</sup>), daß sie sich als Ausgangsverbindungen für den Syntheseweg **A** nicht eignen. Wohl aber können sie durch Komplexbildung mit Übergangsmetallkomplexen wie  $[Ti(OiPr)_4]$  bedeutend stabilisiert werden<sup>[78]</sup>.

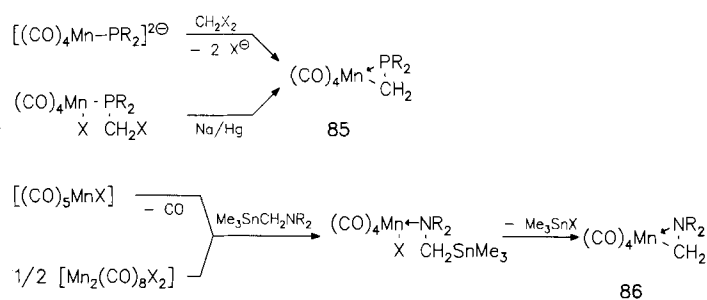
Tabelle 6. Konkrete Beispiele zu den Reaktionswegen in Schema 11.

Syntheseprinzip	Beispiel	Lit.
<b>A</b>	$[Cp(PPh_3)Ni(\eta^1\text{-CH}_2\text{SPh})]$ <b>76</b>	
	$[Cp_2Ti(\eta^1\text{-CH}_2\text{SPh})_2]$ <b>77</b>	[68]
<b>B</b>	$Na[pcFe(\eta^1\text{-CH}_2\text{SPh})] \cdot 4\text{ thf}$ <b>78</b>	[68]
<b>B</b>	$[Pd(\eta^1\text{-CH}_2\text{SMe})Cl(PPh_3)_2]$ <b>79</b>	
	$\rightleftharpoons [Pd(\eta^2\text{-CH}_2\text{SMe})Cl(PPh_3)_2]$ <b>80</b> + $PPh_3$	[69]
<b>B/D</b>	$[Cp(CO)_2Fe(\eta^1\text{-CH}_2\text{SMe})]$ <b>81</b>	[70]
<b>E</b> [b]	$[Cp(CO)Fe(\eta^2\text{-C(SMe)_3})]$ <b>82</b>	[71]
<b>F</b>	$[Cp(CO)_2W(\eta^2\text{-CH(SMe)Me})(CF_3CO_2)]^+$ <b>83</b>	[72]
[a]	$[Cp_2(PMe_3)Ti(\eta^2\text{-CH}_2\text{SMe})]^+$ <b>84</b>	[73]

[a] S-Alkylierung von Thioformaldehydkomplexen liefert Thiomethylverbindungen, vgl. auch [74]. [b] Zur 1,2-Verschiebung von MeS vom carbanionischen C-Atom zum Metall entsprechend der Rückreaktion von **E** vgl. [71, 75].

Die oxidative Additionsreaktion **B** unter Verwendung von Iminiumsalzen  $[R_2N=CH_2]X$ ,  $ROCH_2Cl$ ,  $RSCH_2Cl$  oder  $CH_2X_2$  wird häufig insbesondere zur Synthese von CO-, Cp- und  $PR_3$ -stabilisierten Komplexen herangezogen. Die oxida-

$\eta^2$ -Phosphinomethylkomplexe wie **85** sind durch oxidative Addition/nucleophile Substitution von  $\text{CH}_2\text{X}_2$  an Phosphidometallate<sup>[80]</sup> und durch reduktive Cycloelimierung aus Chlormethylphosphankomplexen<sup>[81]</sup> zugänglich. Die Synthese von **86** mit Aminomethylzinnverbindungen verläuft offenbar über ähnliche Zwischenverbindungen<sup>[82]</sup>



$$[W(PMe_3)_6] \xrightleftharpoons[\text{PMe}_3]{-PMe_3} [W(PMe_3)_5] \rightleftharpoons (PMe_3)_4W \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{PMe}_2 \end{array}$$

(18 VE)                      (16 VE)                      (18 VE)

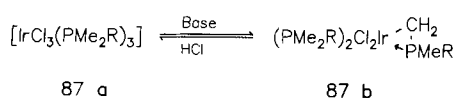
$$\Delta G_{-1}^* - \Delta G_2^* = 1.7$$

$\Delta G_1^* = 97.1$

$\Delta G_{-2}^* = 102.6$

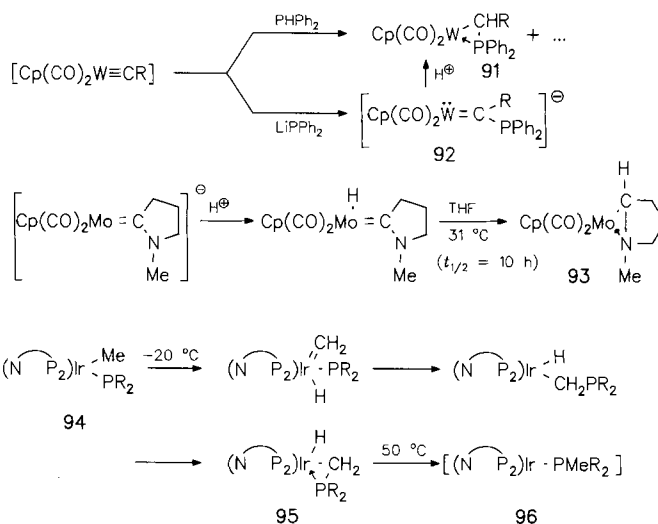
$\Delta G = 7.2$

sich auf die hohe Elektronendichte am Metall als Folge der starken  $\sigma$ -Donor- und schwachen  $\pi$ -Acceptorwirkung von Trimethylphosphan zurückführen. Die wechselseitige Umwandlung der Phosphan- (**87a**) und  $\eta^2$ -Phosphinomethylkomplexe **87b** durch Deprotonierung des Phosphanliganden mit Amiden, Organolithiumverbindungen<sup>[84a]</sup> oder auch Yliden (vgl. <sup>[84b]</sup>) bzw. durch protolytische Spaltung der M-C-Bindung belegt, daß in Methylphosphankomplexen die C-H-Aktivierung auch im Sinne einer (durch Nucleophile unterstützten) elektrophilen Substitution ablaufen kann.



The scheme illustrates the synthesis of two iridium complexes and a polymerization reaction.
   
 1. Synthesis of complex 88: An iridium complex with a  $(P\text{---}N)(cod)$  ligand reacts with  $H_2$  at  $80^\circ C$  in the presence of a  $P\text{---}N$  ligand to form complex 88. The  $P\text{---}N$  ligand is defined as a 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene derivative with a dimethylamino group ( $NMe_2$ ). Complex 88 features an iridium center coordinated by a  $(P\text{---}N)H_2$  ligand and a ferrocenyl phosphine ligand with a phenyl group ( $Ph_2$ ) and a methyl group ( $Me$ ) on the ferrocene backbone.
   
 2. Synthesis of complex 89: A tantalum complex with a ferrocenyl phosphine ligand and a dimethylamino group ( $NMe_2$ ) reacts with  $THF$  at  $58^\circ C$  with the loss of  $PhCH_3$  to form complex 89. Complex 89 features a tantalum center coordinated by a ferrocenyl phosphine ligand and a dimethylamino group ( $NMe_2$ ).
   
 3. Polymerization: A thioamide ligand,  $Ph-C(=S)-N$  (where  $N$  is a pyrrolidine ring), reacts with  $PdCl_2$  in the presence of  $HMPA$  or  $MeOH$  to form polymers 90. The polymer formed in  $HMPA$  has a repeating unit where the thioamide ligand is coordinated to the palladium center in a bidentate fashion, with a phenyl group ( $Ph$ ) and a chlorine atom ( $Cl$ ) also coordinated. The polymer formed in  $MeOH$  has a repeating unit where the thioamide ligand is coordinated to the palladium center in a bidentate fashion, with a phenyl group ( $Ph$ ) and a chlorine atom ( $Cl$ ) also coordinated.

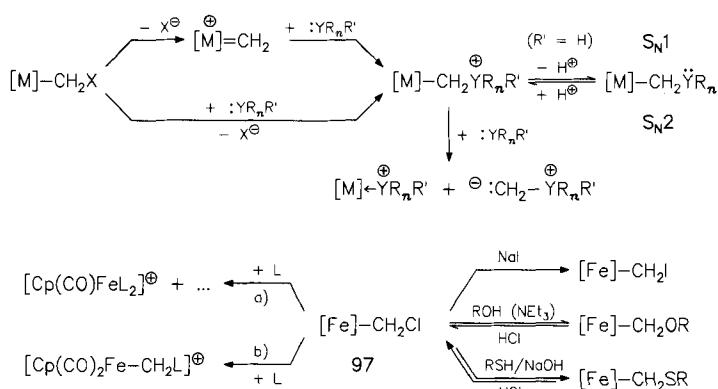
Aus Fischer-Carben- und -Carbinkomplexen sind (vgl. die Reaktionswege E und F in Tabelle 1) durch nucleophile Addition an das Carben- bzw. Carbinkohlenstoffatom oder durch Wanderung eines Nucleophils vom Metall zum Carbenkohlenstoffatom funktionalisierte Methylmetallkomplexe zugänglich<sup>[87]</sup> (Schema 13). Die Protonierung, die zum



*Angew. Chem.* 104 (1992) 392–412

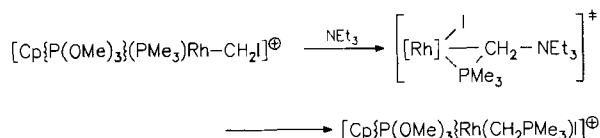
Mo-Komplex **93** führt, ist ein Beispiel für die Wanderung eines Nucleophils, denn primär wird das Metallatom protoniert, danach schließt sich – in Umkehrung einer  $\alpha$ -Eliminierung – eine Hydridwanderung vom Metall zum Carben an<sup>[87a, 88]</sup>. Eine intramolekulare Übertragung einer  $\text{PR}_2$ -Gruppe auf einen Methylenliganden, der eine spontane  $\alpha$ -H-Eliminierung aus einem Methylgruppen vorangeht, liegt der thermischen Umwandlung des Methyl(phosphido)-Komplexes **94** zugrunde. **95** und **96** sind das kinetische bzw. das thermodynamische Produkt der Reaktion. Die photochemische Reaktion ergibt unmittelbar den Phosphankomplex **96**<sup>[89]</sup>.

Das Halogenatom in Halogenmethylverbindungen kann gemäß **D** (siehe Tabelle 1) nucleophil in einer  $\text{S}_{\text{N}}1$ - oder  $\text{S}_{\text{N}}2$ -ähnlichen Reaktion substituiert werden. Mit neutralen Nucleophilen bilden sich Ylidkomplexe, und eine Substitution des Ylids kann als Konkurrenzreaktion auftreten<sup>[70, 90, 91]</sup> (Schema 14). Abspaltung des Halogens und



Schema 14. Oben: Allgemeines Schema für Substitutionsreaktionen von Halogenmethylverbindungen. Unten: Konkrete Reaktionen des Fe-Komplexes **97** [70a, 90]. [Fe] =  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]$ ; a) in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , L =  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PMePh}_2$ ; b) in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , L =  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PEtPh}_2$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ .

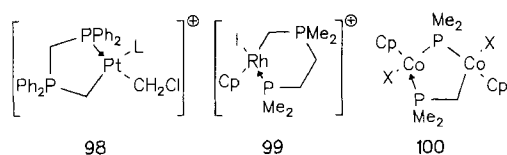
Addition des Nucleophils können intramolekular im Sinne einer 1,2-Verschiebung erfolgen, wie sie bei der  $\text{NEt}_3$ -katalysierten Isomerisierung des Rh-Komplexes in Schema 15 angenommen wird<sup>[92]</sup>. Über intramolekulare Substitutionen **D**



Schema 15. Isomerisierungsreaktion.

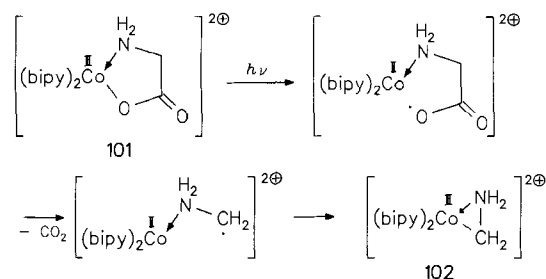
werden auch die Komplexe **98–100**<sup>[93]</sup> aus den entsprechenden Halogenmethyl(phosphan)- oder -phosphidokomplexen hergestellt.

Auf die Übertragung eines Halogenids auf ein Carbenkohlenstoffatom gründet sich auch die Synthese von Halo-

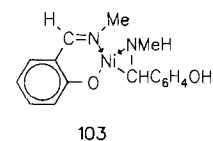


genmethylkomplexen aus Metallhalogeniden und Diazomethan<sup>[94]</sup>. Halogenmethylmetallverbindungen sind auch aus Formylkomplexen<sup>[95]</sup> sowie durch Decarbonylierung von Halogenacetylkomplexen zugänglich<sup>[96]</sup>.

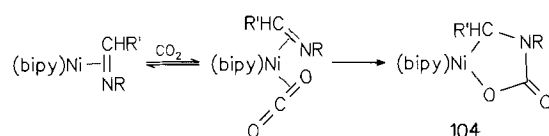
Die photochemische Decarboxylierung von  $\alpha$ -Aminocarboxylatokomplexen **101** ergibt über radikalische Zwischenstufen  $\alpha$ -Aminomethylkomplexe **102**<sup>[97]</sup>. Die Reaktion verläuft glatt, analog der leichten  $\text{CO}_2$ -Abspaltung aus  $\text{RCO}_2$ -Radikalen.



Azomethine können an Nickel(0)-Zentren koordiniert und zu Aminomethylkomplexen umgesetzt werden, wie die Bildung von **103** aus  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  und *N*-Methylsalicylaldimin belegt<sup>[98]</sup>.



In Gegenwart von  $\text{CO}_2$  erfolgt bereits unter sehr milden Reaktionsbedingungen ( $T < 0^\circ\text{C}$ ; Normaldruck) bei breiter Variation der  $\text{Ni}^0$ -Vorstufen eine oxidative Kupplung der beiden Hetero- $\pi$ -Systeme zu Fünfring-Heterocyclen wie **104**<sup>[99]</sup>. Diese und entsprechende Reaktionen mit Isocyanaten<sup>[100]</sup> zeigen die Befähigung von Übergangsmetallkomplexen zur Aktivierung von  $\text{CO}_2$ <sup>[101]</sup>.

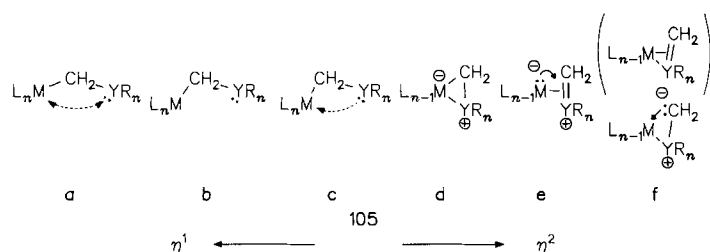


### 2.2.3. Struktur und Bindung

Lewis-basische Heteroelemente von funktionalisierten Methylgruppen können mit einem Lewis-aciden Metallzentrum in bindende Wechselwirkung treten, wobei die Übergänge zwischen  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -Koordination fließend sind (Schema 16). Repulsive M-Y-Wechselwirkungen (**105a**) wie in  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-CH}_2\text{PPh}_2)\text{Cl}]$  ( $\text{Zr-C-P } 130^\circ$ ) treten nur in Ausnahmefällen auf<sup>[102a]</sup>; in  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCH}_2\text{NMe}_2]$  werden schwache Fe-N-Wechselwirkungen diskutiert (**105c**)<sup>[102b]</sup>.  $\eta^2$ -Komplexe können als Metallacyclopropane **105d** ( $\text{H}_2\text{C}=\ddot{\text{Y}}\text{R}_n$  als Ligand) oder als Heteroolefinkomplexe **105e** ( $\text{H}_2\text{C}=\ddot{\text{Y}}\text{R}_n$  oder  $\text{H}_2\text{C}=\ddot{\text{Y}}\text{R}_n$  als Ligand) beschrieben werden



mit unterschiedlich starker Übertragung von Elektronendichte vom Metall in das  $\pi^*$ -Orbital der C-Y-Doppelbindung (vgl. Dewar-Chatt-Duncanson-Modell). Bei sehr starker M-Y-Wechselwirkung wird eine ylidartige Struktur („Metall-Ylid“ **105f**) mit mehr oder minder starker Wechselwirkung zwischen dem Ylid-C-Atom und dem Metall diskutiert<sup>[80d]</sup>. Somit müssen zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in  $\eta^2$ -Komplexen im Rahmen eines Valenzbindungsmodells zumindest die Grenzstrukturen **105d–f** herangezogen werden.

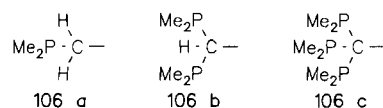


Schema 16. Wechselwirkungen zwischen Lewis-basischem Heteroatom und Lewis-acidem Metallzentrum.

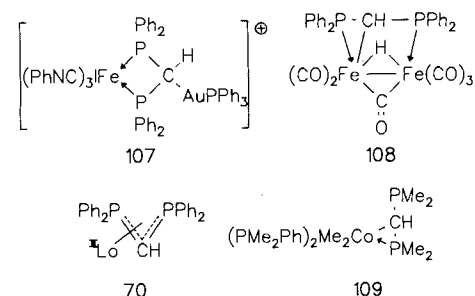
Aufgrund der geringen Lewis-Basizität von Halogenen und von Ethersauerstoffatomen sind stabile  $\eta^2$ -Halogen- und Alkoxymethylkomplexe nicht bzw. nur mit stark oxophilen Zentralatomen wie  $Zr^{IV}$ <sup>[103]</sup> und  $Mo^{II}$ <sup>[88a]</sup> bekannt.

$\eta^1$ -Amino-,  $\eta^1$ -Phosphino- und  $\eta^1$ -Thiomethylkomplexe sind aufgrund der hohen Lewis-Basizität des Heteroatoms auch zur intermolekularen Komplexbildung befähigt, die zu einer  $\mu$ - $\eta^2$ -Koordinatión führt. Sowohl Homo- wie auch Heterodimetallverbindungen sind beschrieben, z.B.  $[CpNi(\mu\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{PR}_2)_2NiCp]$ <sup>[81b]</sup> und  $[Cp_2Zr(\mu\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{-PR}_2)_2ML_x]^{n+}$  ( $ML_x = Rh(cod)$ ,  $n = 1$ ;  $ML_x = Cr(CO)_4$ ,  $n = 0$ )<sup>[104]</sup>.

[Bis- und [Tris(dimethylphosphino)methyl]-Liganden, **106b** bzw. **106c**, zeigen eine zunehmende Tendenz zur Phosphorkoordination. **106b** ist ein ausgeprägter ambidenter



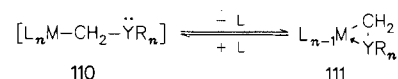
Ligand mit vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten<sup>[105]</sup> und der Fähigkeit, bei Hauptgruppenmetallen niedrige Oxidationsstufen zu stabilisieren<sup>[106]</sup>. Bei Übergangsmetallen überwiegt die  $P,P$ -Koordinatión, wobei das carbanionische C-Atom wie in **107** und **108** inter- oder intramolekular Komplexfragmente koordinieren kann<sup>[107]</sup>.



In  $[Hg\{CH(PPh_2)_2\}_2]$  ist eine  $\eta^1$ -C-Koordinatión nachgewiesen<sup>[108]</sup>. Mit  $La^{III}$ , einem harten Zentralatom mit geringer Tendenz zur Phosphorkoordination, ist ein homoleptischer Komplex **70** (Tabelle 5) mit einer  $\eta^3$ - (also  $\pi$ -allyl-artigen) Koordinatión des Liganden hergestellt worden<sup>[64]</sup>. Derartige sowie  $\eta^2$ - $P,C$ -Koordinatiónen wie in **109** sind offenbar maßgebliche Zwischenstufen, über die Ligandenfluktuationen (z.B.  $\eta^2$ - $P,P$ -Koordinatión  $\rightleftharpoons$   $\eta^1$ -C-Koordinatión) oder Umlagerungen (z.B.  $[L_nM(H)(R_2PCHPR_2)] \rightarrow [L_nM(R_2PCH_2PR_2)]$ ) verlaufen<sup>[64, 107c]</sup>.

## 2.2.4. Reaktivität

Eine wechselseitige Umwandlung von  $\eta^1 \rightleftharpoons \eta^2$ -Koordinatión ist im allgemeinen mit einer thermisch oder photochemisch induzierten Ligandenabspaltung bzw. -anlagerung verbunden (Schema 17). Werden in  $[Cp_2Zr(\eta^1$ -



Schema 17. Wechselseitige Umwandlung von  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -Koordinatión.

$CH_2PMe_2Cl]$  die  $\alpha$ -H-Atome durch  $Me_3Si$ -Gruppen substituiert, reduziert sich die Nucleophilie des C-Atoms gegenüber derjenigen des P-Atoms, so daß dieser Komplex  $[Cp_2Zr\{\eta^2\text{-C}(\text{SiMe}_3)_2PMe_2\}Cl]$   $\eta^2$ -koordiniert vorliegt<sup>[109]</sup>.

Wechselwirkungen zwischen Metall und Heteroelement beeinflussen maßgeblich die Reaktivität eines Komplexes. Bei Halogenmethylverbindungen der Gruppen 1 und 12 ist nachgewiesen, daß für deren carbenoide Reaktivität (Abspaltung der  $CH_2$ -Gruppe aus dem substituierten Methyl-Liganden) eine Metall-Halogen-Wechselwirkung von Bedeutung ist<sup>[110]</sup>.

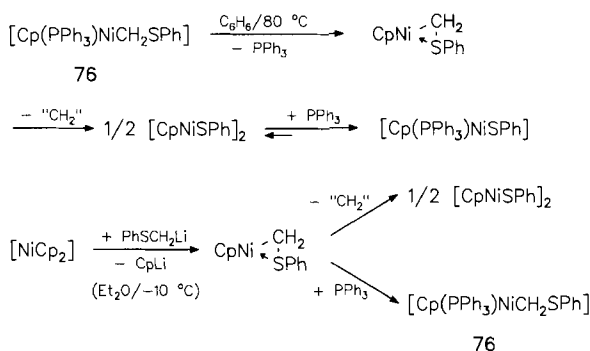
Die carbenoide Reaktivität von Thioanisolyilverbindungen ist an den Nickel- und Titankomplexen **76** und **77** näher untersucht worden, die sich in siedendem Benzol in Thiophenolatokomplexe umwandeln (Tabelle 7). Bei der Zersetzung

Tabelle 7. Zur Umwandlung von Thiomethyl- in Thiolatokomplexe.

Verbindung	Reaktionsbedingungen	Reaktionsprodukte	Lit.
<b>76</b> $[Cp(PPh_3)NiCH_2SPh]$	Benzol, 80 °C	$[Cp(PPh_3)NiSPh]$ , $[CpNiSPh]_2$ , $PPh_3$ , $C_2H_4$ , $C_3H_6$ , ...	[68]
<b>77</b> $[Cp_2Ti(CH_2SPh)_2]$	Benzol, 80 °C	$[Cp_2Ti(SPh)_2]$ , $[Cp_2TiSPh]_2$ , $PhSCH_3$ , $CH_4$ , $C_3H_6$ , ... [a]	[68]
<b>78</b> $Na[pcFeCH_2SPh] \cdot 4thf$	THF, 150–175 °C	$Na[pcFe]$ , $PhSCH_3$ , $PhSCH_2SPh$ , $PhSSPh$ , ...	[68]
<b>112</b> $[Cp_2Zr\{CH(SPh)Ph\}_2]$	Toluol, 70 °C	$[Cp_2Zr(SPh)_2]$ , $PhCH=CHPh$	[111]
<b>113</b> $[Cp_2Zr(Ph)\{CH(SiMe_3)SR\}]$	Toluol, 82 °C	$[Cp_2Zr(SR)\{CH(SiMe_3)Ph\}]$ ( $R = Me, Ph$ )	[111]

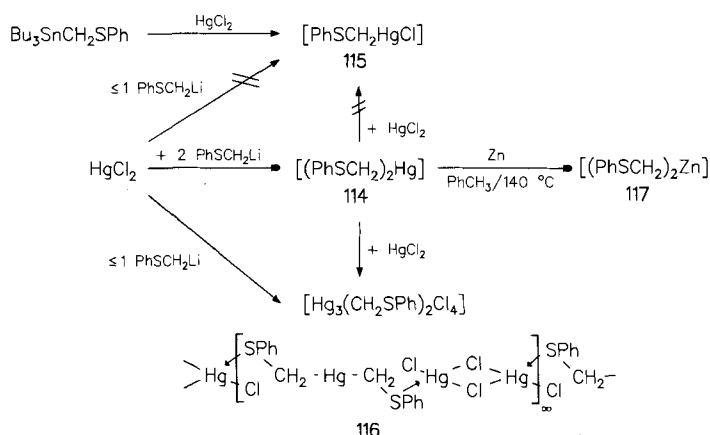
[a] Geringe Mengen an  $PhCH_3$  sowie an Norcaran in Gegenwart von Cyclohexen entstehen bei dieser Reaktion.

von **77** wird als Insertionsprodukt der abgespaltenen CH<sub>2</sub>-Gruppe in eine C-H-Bindung des Lösungsmittels Benzol in geringen Mengen Toluol nachgewiesen und in Gegenwart von Cyclohexen auch Norcaran. Die Methylenabspaltung verläuft offenbar über  $\eta^2$ -Thioanisolykomplexe wie für **76** im Schema 18 gezeigt ist. Da der Phthalocyaninligand die



Schema 18. Zum Mechanismus der thermischen Zersetzung von **76**. Die angenommene Zwischenverbindung [CpNi( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>SPh)] kann bei der Umsetzung von [Cp<sub>2</sub>Ni] mit PhSCH<sub>2</sub>Li und anschließender Zugabe von PPh<sub>3</sub> zu **76** in guter Ausbeute abgefangen werden [68].

Bildung einer  $\eta^2$ -Thioanisolystruktur nicht zuläßt, verläuft die thermische Zersetzung von **78** völlig anders: Bei 150–175 °C wird in THF die Fe-C-Bindung homolytisch gespalten, ohne daß sich ein Thiophenolato-eisenkomplex bildet<sup>[68]</sup>. An welche weiteren konstitutionellen Voraussetzungen eine leicht ablaufende Methylenabspaltung aus  $\eta^2$ -Thioanisolykomplexen geknüpft ist, bleibt offen. Bei keiner der Thioanisolyquecksilber- und -zinkverbindungen **114–117** wurde eine carbenoide Reaktivität festgestellt (Schema 19), auch nicht bei erhöhter Temperatur<sup>[112]</sup> und auch nicht bei Bis(phenylthio)methylquecksilberkomplexen<sup>[114]</sup>.



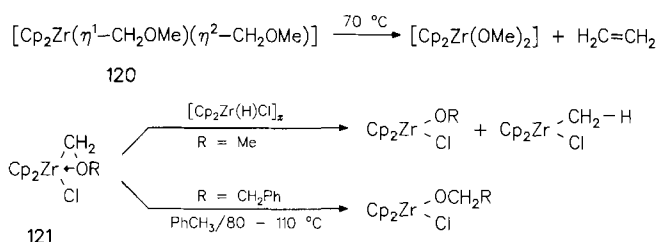
Schema 19. Thioanisolyquecksilber- und -zinkkomplexe [112]. Die hohe Bildungstendenz von **116**, aus dem HgCl<sub>2</sub> auch nicht in siedendem Aceton oder THF abgespalten werden kann, resultiert aus der hohen Schwefelaffinität von Quecksilber, die sich auch in der Kristallstruktur widerspiegelt [113].

Für den thermischen Zerfall von **112** (Tabelle 7) wird eine  $\beta$ -schwefelsubstituierte 1,2-Diphenylethylzirconiumverbindung als Zwischenstufe angenommen<sup>[111]</sup>. Die thermisch induzierte Umlagerung von **113** (R = Ph) (Tabelle 7) verläuft intramolekular nach 1. Ordnung ( $\Delta H^\ddagger$  85.0 kJ mol<sup>-1</sup> bei

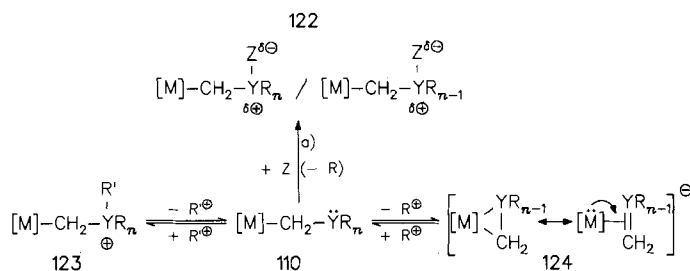
82 °C)<sup>[111]</sup>. Die Metallathiacyclopropanverbindung **119** und die Carben-Methanthiolato-Form **118** wandeln sich nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen schnell ineinander um. Dies spiegelt sich auch in der Reaktion mit Phosphanen und [Me<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub> wider, die unter Spaltung der C-S-Bindung im Dreiring ablaufen<sup>[71]</sup>.



Auch sauerstofffunktionalisierte Verbindungen wie **120** und **121** können unter Olefineliminierung zu Alkoxokomplexen umgesetzt werden<sup>[115]</sup>. Der Zr-Komplex **121** kann die CH<sub>2</sub>-Gruppe unter relativ milden Bedingungen (40 °C) auf das Schwartzsche Reagens übertragen; bei **121**, R = CH<sub>2</sub>Ph, findet bei 80 °C eine Wittig-Umlagerung statt<sup>[103, 116]</sup>.

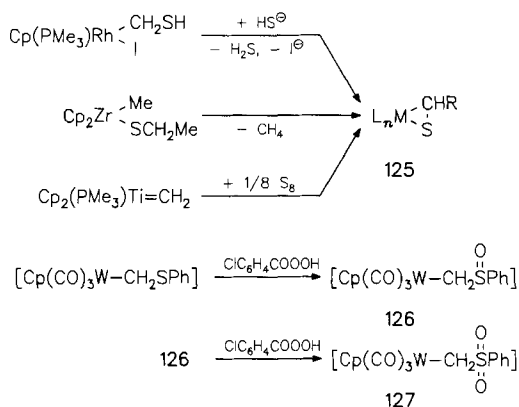


Funktionalisierte Methyliganden lassen Umwandlungen gemäß Schema 20 zu. Dipolstabilisierte funktionalisierte Organoliganden wie in den Komplexen **122**, die bezüglich ihrer elektronischen Eigenschaften zwischen den Ylidliganden in **123** und denen in **110** stehen, sind in großer struktureller Vielfalt beschrieben<sup>[117]</sup> und werden hier nicht behandelt.



Schema 20. a) Z steht für einen Substituenten, beispielsweise mit –M-Effekt, der an Y das positive Ende eines Dipols induziert.

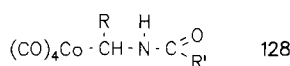
Die Komplexe **124** können als Metallacyclopropane oder als  $\pi$ -Komplexe beschrieben werden (vgl. z.B. Komplexe von Formaldehyd<sup>[118, 119]</sup>, Thioformaldehyd<sup>[74]</sup>, Iminen<sup>[98, 118a, 120]</sup> und Methylenelephosphanen (Phosphaalkene)<sup>[121]</sup>). Stellvertretend für diese Liganden sind in Schema 21 Bildungsreaktionen für die Thioformaldehydkomplexe **125** aufgeführt<sup>[73, 74]</sup>. Die gezielte Oxidation von Thiomethylverbindungen liefert Komplexe wie **126** und **127** mit Sulfinyl- bzw. Sulfonylmethyliganden, die als dipolstabilisierte Liganden einzuordnen sind<sup>[122]</sup>.



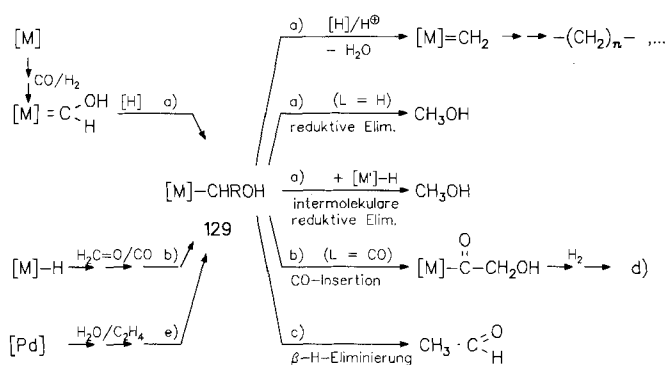
Schema 21. Synthesen der Thioformaldehydkomplexe **125** und Oxidation eines Thioanisolyllkomplexes.

## 2.2.5. Katalytische Aspekte

Aminomethylkomplexe wie **128** sind wahrscheinliche Zwischenstufen der  $\alpha$ -Aminosäuresynthese aus Aldehyden und Säureamiden unter Bedingungen der Oxo-Synthese. Aus **128** könnte durch CO-Insertion ein Aminoacetylkomplex gebildet werden, aus dem hydrolytisch die Aminosäure freigesetzt wird<sup>[123]</sup>.



Metallkatalysierte Hydrierungen von CO, die in Abhängigkeit vom Katalysator und den Reaktionsbedingungen zu einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffen sowie sauerstoff-funktionalisierten Verbindungen führen, verlaufen über  $\alpha$ -Hydroxyalkylverbindungen wie **129**, R = H, Alkyl (Schema 22). Deren weitere Reduktion oder Protonierung führt



Schema 22.  $\alpha$ -Hydroxyalkylkomplexe in der Katalyse. a) CO-Hydrierung. b) Formaldehyd-Hydroformylierung. c) Wacker-Verfahren (R = Me, ansonsten R = H). d) Reaktion zu C<sub>2</sub>-Produkten wie Ethylenglycol und Glycolaldehyd. Bestimmte Liganden L aus der Koordinationssphäre von [M] sind auf den Reaktionspfeilen vermerkt.

unter Wasserabspaltung zu Methylenkomplexen, die wichtige Zwischenstufen der Fischer-Tropsch-Synthese sind<sup>[124]</sup>. Aus Hydrido(hydroxymethyl)-Komplexen (L = H) und aus der Umsetzung von **129** mit Metallhydriden wird durch intra- bzw. intermolekulare reduktive Eliminierung Methanol freigesetzt. Aus Carbonyl(hydroxymethyl)-Komplexen (L = CO) sind nach CO-Insertion und reduktiver Abspaltung der

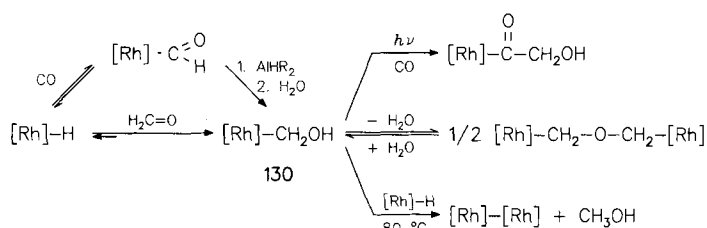
Acylgruppe C<sub>2</sub>-Produkte wie Glycolaldehyd und Ethylenglycol zugänglich<sup>[125]</sup>.

$\alpha$ -Hydroxyalkylkomplexe sind im allgemeinen thermodynamisch instabil und zerfallen in Hydridokomplexe und Aldehyde (Schema 23; Ausnahme: vgl. <sup>[126]</sup>). Durch eine sol-



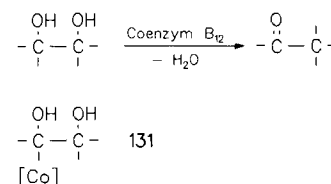
Schema 23. Zerfall der  $\alpha$ -Hydroxyalkylkomplexe **129** in Aldehyde und Hydridokomplexe.

che Reaktion wird im Wacker-Prozeß Acetaldehyd freigesetzt<sup>[8]</sup>. Die umgekehrte Reaktion spielt bei metallkatalysierten Formaldehyd-Hydroformylierungen und Homologisierungen eine Rolle<sup>[125]</sup>. In Modellreaktionen konnten die wesentlichen Elementarschritte der katalytischen Reaktionen nachvollzogen werden<sup>[126]</sup> (Schema 24).



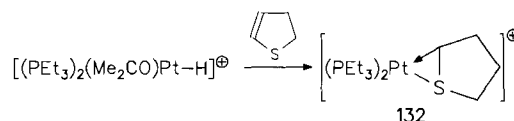
Schema 24. Reaktivität des Hydroxymethylkomplexes **130**. [Rh] = Octaethylporphyrinrhodium.

Coenzym-B<sub>12</sub>-abhängige Diol-Dehydratasen katalysieren die Umlagerung von 1,2-Diolen zu Aldehyden oder Ketonen. Wahrscheinlich entsteht zunächst der  $\alpha,\beta$ -Dihydroxyalkylcobaltkomplex **131**, der – möglicherweise über radikalische Zwischenstufen – die Isomerisierung und Dehydratisierung des Diols bewirkt<sup>[127]</sup> (Schema 25).



Schema 25. Dehydratisierung von 1,2-Diolen zu Aldehyden oder Ketonen.

$\alpha$ -S-funktionalisierte Alkylmetallverbindungen sind wahrscheinlich als Zwischenstufen bei der katalytischen Hydrodesulfurierung (HDS) zum Entfernen von Thiophen und anderen schwefelhaltigen, organischen Verbindungen aus Rohölfractionen wichtig<sup>[73, 128]</sup>. So könnte beispielsweise die Hydrierung von Thiophen unter HDS-Bedingungen über Zwischenstufen verlaufen, wie sie bei der Bildung von **132** durch Insertion von Dihydrothiophen in die Pt-H-Bindung entstehen<sup>[128]</sup>.



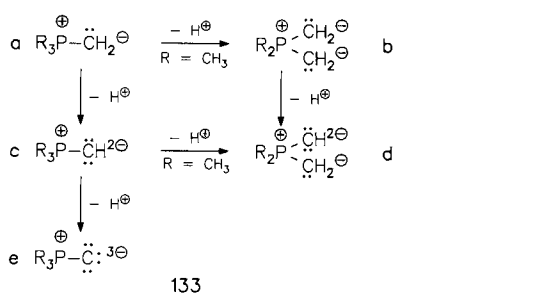
## 2.3. Ylidkomplexe

Ylide sind Zwitterionen und Neutralliganden<sup>[13–15]</sup>. Durch die benachbarte positive Ladung am Heteroatom und im Falle von Y = P, S auch durch einen p<sub>n</sub>-d<sub>n</sub>-Bindungsbeitrag (Schema 26) ist das Donorvermögen am Kohlenstoff im Vergleich mit den entsprechenden unsubstituierten Alkyl-Anionen stark herabgesetzt. Das erschwert einen intramole-



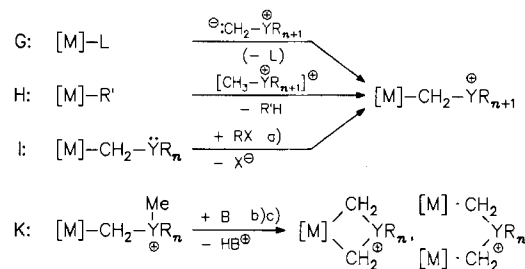
Schema 26. Grenzstrukturen von Yliden.

kularen Elektronenübergang<sup>[129]</sup> und ist somit ein bedeutender Faktor für die Stabilität von Ylidkomplexen. Die positive Ladung am Heteroatom bedingt (besonders bei P- und S-Yliden) die leichte Aktivierbarkeit von benachbarten C-H-Bindungen, so daß Ylide nicht nur als einfacher σ-Donorligand wirken können, sondern vielfältige Koordinationsmöglichkeiten bestehen (Schema 27).



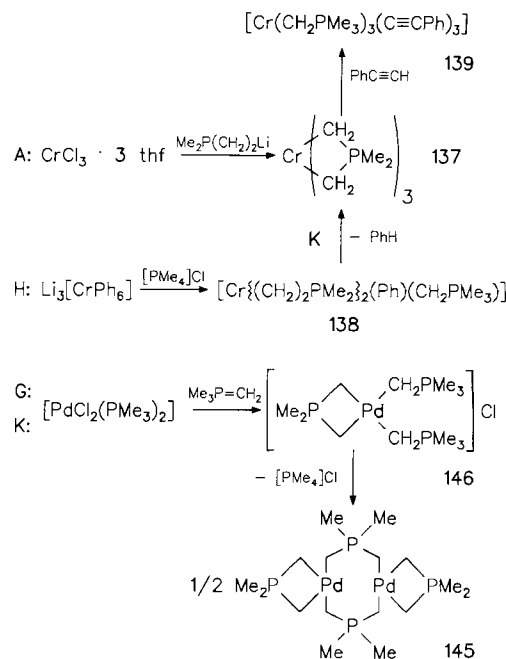
Schema 27. Koordinationsmöglichkeiten von Phosphor-Yliden 133. a, c, e wirken als einzähnige, b, d als zweizähnige Liganden. c, d: Carben-/Alkyldenliganden; e: Carbin-/Alkyldinliganden.

Zur Synthese von  $\eta^1$ -Ylidkomplexen verwendet man die Methoden D–F (Tabelle 1) oder auch die breit anwendbaren Methoden G–I (Schema 28). Zur Herstellung von  $\eta^2$ -Komplexen werden besonders die Methoden A unter Verwendung



Schema 28. Syntheseprinzipien für Ylidkomplexe. a) Einschließlich R = H. b) B steht für eine Base, die an M koordiniert sein kann. c) Einschließlich Umylidierungen (B = Ylid).

von  $\text{R}_n\text{Y}(\text{CH}_2)_2\text{Li}$  sowie **K** benutzt. Zahlreiche thermisch sehr stabile homoleptische Phosphor-Ylidkomplexe von Übergangsmetallen sind mit diesen Methoden hergestellt worden<sup>[132, 135]</sup> (Tabelle 8, Schema 29).



Schema 29. Beispiele für die Synthese von homoleptischen Phosphor-Ylidkomplexen von Übergangsmetallen.

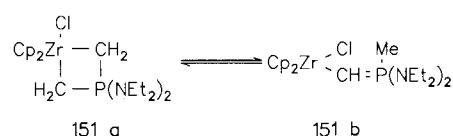
Tabelle 8. Homoleptische Ylidkomplexe von Übergangsmetallen.

Verbindung [a]	M	Farbe	$\mu_{\text{eff.}}$ [ $\mu_B$ ]	Fp [°C] (T (Zers.) [°C])	Lit.
<b>Phosphor-Ylide</b>					
134 $[\text{Ln}\{(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2\}_3]$ [b]				(160...210)	[22, 130]
135 $[\text{Zr}_2\{(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2\}_4(\mu\text{-CPMe}_3)_2]$		gelb	diamagnetisch		[131]
136 $[\text{M}_2\{\mu\text{-(CH}_2)_2\text{PMe}_2\}_4]$	Cr	goldgelb	diamagnetisch	165–167 (ab 132)	[132, 133]
140	Mo	orange-rot	diamagnetisch	(256–275)	[132, 133]
137 $[\text{Cr}\{(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2\}_3]$ [c]		rot	3.6	59–68	[132]
138 $[\text{Cr}\{(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2\}_2(\text{Ph})(\text{CH}_2\text{PMe}_3)]$		rot		97–105 (Zers.)	[132]
139 $[\text{Cr}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)_3(\text{C}\equiv\text{CPh})_3]$		hellgelb	3.82	119–122	[132]
141 $[\text{W}(\text{CH}_2\text{PPh}_3)_3]$		rot		78–79	[134]
142 $[\text{M}\{(\text{CH}_2)_2\text{PrBu}_2\}_2]$	Ni	gelb	diamagnetisch	134	[135]
144	Pd	farblos	diamagnetisch	154	[135]
147	Pt	farblos	diamagnetisch	215 (Zers.)	[135]
143 $[\text{M}_2\{(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2\}_2\{\mu\text{-(CH}_2)_2\text{PMe}_2\}_2]$	Ni	gelb	diamagnetisch	(123)	[135]
145	Pd	farblos	diamagnetisch	146	[135]
146 $[\text{Pd}\{(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2\}(\text{CH}_2\text{PMe}_3)_2]\text{Cl}$		farblos	diamagnetisch	185–186	[135]
148 $[\text{PtMe}_2(\text{CH}_2\text{PMe}_3)_2]$		farblos	diamagnetisch	154	[135]
<b>Schwefel-Ylide</b>					
149 $[\text{Pd}\{(\text{CH}_2)_2\text{S(O)Me}\}_2]$		farblos	diamagnetisch		[136]
150 $[\text{Pd}\{(\text{CH}_2)_2\text{S(O)Me}\}\{\text{CH}_2\text{S(O)Me}\}_2]\text{I}$		farblos	diamagnetisch		[136]

[a] Auswahl. Teilweise sind weitere Verbindungen mit anderen organischen Resten am Phosphor beschrieben. [b] Ln = Y, La, Nd, Gd, Er, Pr, Sm, Ho, Lu. [c] Die entsprechende phenylsubstituierte Verbindung wird orthometalliert [132].

**133b** fungiert auch als Brückenligand ( $\mu\text{-}\eta^2$ -Koordinat), wobei die beiden Metallzentren durch eine M-M-Bindung verbunden sein können. Die Cr- und Mo-Komplexe **136** bzw. **140** gehören zum Chrom(II)-acetat-Strukturtyp (Symmetrierniedrigung auf  $C_{4h}$  infolge des nicht planaren Fünfrings)<sup>[133]</sup>. Die Vierfachbindung zwischen den Metallen bedingt einen sehr kurzen M-M-Abstand (189.5(3) pm in **136**; 208.2(2) pm in **140**).

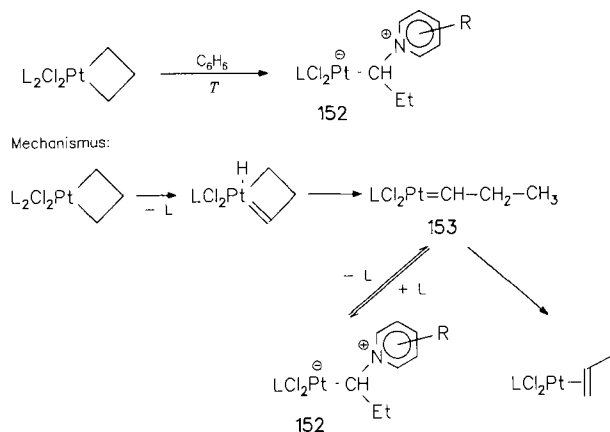
Isomer zum Liganden **133b** ( $R = \text{CH}_3$ ) ist **133c**<sup>[14, 137]</sup>. Die prototropen Zirkoniumkomplexe **151a** und **b** liegen in Lösung im Gleichgewicht vor<sup>[138]</sup>. Komplexe mit **133c** als Ligand können als (speziell substituierte) Carbenkomplexe oder als metallsubstituierte Phosphor-Ylide charakterisiert werden. Die weitere Deprotonierung von **133c** liefert den Liganden **133e**, der  $\mu$ -Methyldinkomplexe mit  $\text{M}_2\text{C}_2$ -Viererring mit  $M = \text{Zr}$  (**135**)<sup>[131]</sup> und  $M = \text{Ti}$ <sup>[14, 138]</sup> bildet.



Als Ylidkomplexe mit Schwefel-Ylidliganden sind die homoleptischen Palladiumkomplexe **149** und **150** (Tabelle 8) beschrieben; homoleptische Verbindungen von Hauptgruppenelementen sowie Elementen der Gruppen 11 und 12 sind schon länger bekannt<sup>[15, 139]</sup>. Die Synthese von **149** und **150** durch Umsetzung von  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  mit  $(\text{Me}_3\text{SO})\text{I}$  in wässriger (!) alkalischer Lösung<sup>[136]</sup> ist ungewöhnlich und könnte auch für biochemische Prozesse von Belang sein. Aus präparativer Sicht ist die Herstellung der metallorganischen Verbindungen  $[\text{Pd}\{(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{O})\text{Me}\}(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$  und  $[\text{Pd}\{(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{O})\text{Me}\}(\text{I})(\text{PPh}_3)]$  aus den Halogenodiphosphanpalladiumkomplexen und  $[\text{Me}_3\text{S}(\text{O})\text{I}]$  unter Phasentransferbedingungen ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NaOH}$ ;  $[\text{R}_4\text{N}]\text{I}$  als Phasentransferkatalysator) von Interesse<sup>[140]</sup>.

Heteroleptische P-, S- und N-Ylidkomplexe sind vielfach durch Substitution aus Halogenmethylverbindungen (**D**), durch Addition von  $\text{YR}_{n+1}$  ( $\text{HYR}_n$ ) an Carbenkomplexe (**E**) sowie durch Alkyl- oder Arylierung sowie Protonierung (**I**) hergestellt worden (siehe Tabelle 1 und Schema 28). Die Protonierung ist prinzipiell reversibel. Ylidadditions- oder -substitutionsreaktionen gemäß **G** sind auf hinreichend stabile Ylide beschränkt, so daß auf diese Weise die Synthese von N-Ylidkomplexen nur mit resonanzstabilisierten Yliden wie  $\text{R}'\text{C}(\text{O})\text{CH}^{\ominus}\text{NR}_3^{\oplus}$  möglich ist. Durch Isomerisierung von Pyridin-Platinacyclobutankomplexen sind N-Ylidkomplexe wie **152** zugänglich<sup>[141]</sup> (Schema 30).

Die Reaktivität von Ylidkomplexen wird maßgeblich durch die Eigenschaften der Abgangsgruppe  $\text{YR}_{n+1}$  ( $\text{HYR}_n$ ) geprägt. Die carbenoide Reaktivität von O- und S-Ylidkomplexen wie  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCH}_2\text{ORH}]^+$  (in situ) und  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCH}_2\text{SR}_2]^+$  **154**<sup>[142]</sup> resultiert aus der geringen Basizität der Abgangsgruppe. Die leichte Herstellbarkeit und die Steuerung der carbenoiden Reaktivität durch Variation von  $R$  macht die Komplexe **154** zu attraktiven Cyclopropanierungsreagentien. Deshalb kann man auch O- und S-Ylidkomplexe anstelle von Halogenmethylverbindungen als Vorstufen für Substitutionsreaktionen gemäß **D** (Tabelle 1) einsetzen (vgl. Schema 11 und 14 sowie die Bildung von



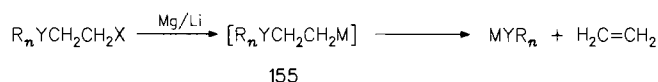
Schema 30. N-Ylidkomplexe aus Platinacyclobutanen. Ein möglicher Mechanismus über  $\alpha$ -H-Eliminierung, reduktive Eliminierung und Carbenaddition ist angegeben. Die Bildung von Propen als Konkurrenzprodukt könnte durch 1,2-H-Verschiebung aus **153** erklärt werden [141 b]. L = Pyridin, substituiertes Pyridin.

$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCH}_2\}_2\text{NMe}_2]^+$  und  $[\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeCH}_2\}_2\text{SR}]^+$  aus dem Amino- bzw. Thiomethyleisenkomplex<sup>[102b, 143]</sup>.

### 3. $\beta$ -Heteroatomsubstituierte Ethylmetallverbindungen

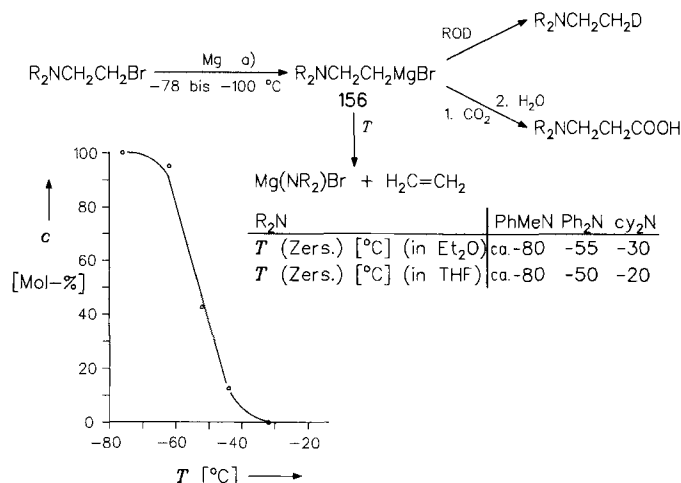
#### 3.1. Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen

$\beta$ -substituierte Alkylolithium- und Grignardverbindungen **155** mit einem Lewis-basischen Heteroatom sind nicht stabil (Schema 31). Es gibt Hinweise darauf, daß sie als Zwischen-



Schema 31.  $M = \text{Li}, \text{MgX}$ ;  $\text{R}_n\text{Y} = \text{R}_2\text{N}, \text{R}_2\text{P}, \text{RO}, \text{RS}, \text{X}$ .

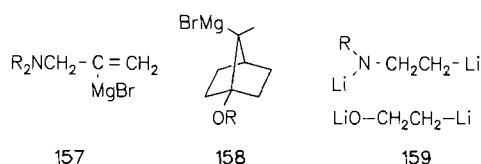
stufen bei den unter Etheneliminierung verlaufenden Umsetzungen<sup>[144]</sup> und bei Etherspaltungen<sup>[145]</sup> auftreten. Bisher gelang nur durch Reaktion von  $\beta$ -Bromethylaminen mit



Schema 32. Synthese von  $\beta$ -Aminoethylmagnesiumbromiden **156**. Das Diagramm zeigt die Zersetzungskurve von  $\text{Ph}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$  in THF als Lösungsmittel [146]. a) Das hochreaktive Mg wurde durch Reduktion von  $\text{MgBr}_2$  mit K nach Rieke hergestellt.

hochaktivem Magnesium bei  $-78$  bis  $-100^\circ\text{C}$  die Herstellung von **156**. Dabei ließ sich nachweisen, daß der Zerfall unter heterolytischer Fragmentierung in Abhängigkeit vom Rest R zwischen  $-80$  und  $-20^\circ\text{C}$  erfolgt<sup>[146]</sup> (Schema 32).

Die Stabilisierung von  $\beta$ -substituierten Ethyllithium- und -grignardverbindungen wird bei geeigneter Abwandlung des Grundtyps **155** erreicht<sup>[147]</sup> (Schema 33). Maßgeblich für die



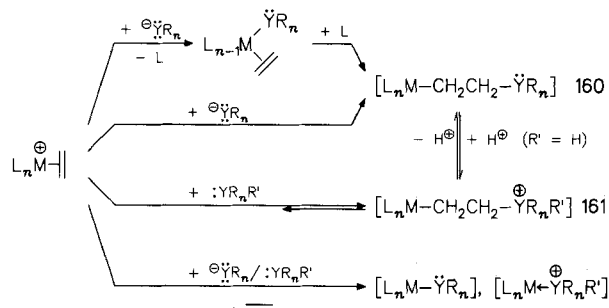
Schema 33. Zersetzungstemperaturen: **157**  $> 20^\circ\text{C}$ , **158**  $130^\circ\text{C}$  und **159**  $-60^\circ\text{C}$ .

höhere Stabilität sind stereoelektronische Gründe (**157**; **158** Bredtsche Regel), die erhöhte Elektronegativität eines  $\text{sp}^2$ -hybridisierten C-Atoms (**157**) und bei den Verbindungen **159** die drastisch erhöhte Basizität der Abgangsgruppen  $\text{LiO}^-$  gegenüber  $\text{RO}^-$  sowie  $\text{Li(R)N}^-$  gegenüber  $\text{R}_2\text{N}^-$ .

### 3.2. Übergangsmetallkomplexe

Homoleptische Übergangsmetallkomplexe sind nicht bekannt; jedoch wurden viele heteroleptische  $\beta$ -funktionalisierte Ethylübergangsmetallkomplexe durch oxidative Addition von  $\text{R}_n\text{YCH}_2\text{CH}_2\text{X}$  hergestellt.

Die Addition von anionischen Nucleophilen  $\text{R}_n\text{Y}^-$  an Olefinkomplexe, die in einer einstufigen intermolekularen Reaktion oder nach vorheriger Koordination des Nucleophils an das Metallatom und anschließender intramolekularer Insertion ablaufen kann, führt zu den funktionalisierten Ethylkomplexen **160** (Schema 34). Mit neutralen Nucleo-



Schema 34. Zur Reaktivität von Nucleophilen gegenüber Olefinkomplexen. Kinetische und thermodynamische Daten für die Umsetzung von  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CH}_2)]^+$  **162** liefert Tabelle 9.

philen  $\text{R}_n\text{R}'\text{Y}$  ergeben sich die Komplexe **161** mit einem kationischen Zentrum im Alkyl-liganden („Onio“-ethylkomplexe). Für  $\text{R}' = \text{H}$  stehen **160** und **161** miteinander in einem Protonierungs-/Deprotonierungs-Gleichgewicht.

Die nucleophile Addition konkurriert mit der Substitution des Olefinliganden. Die hohe Elektrophilie kationischer Olefinkomplexe begünstigt die nucleophile Addition<sup>[150]</sup>. Die Elektronendichte am Olefin wird auch maßgeblich durch die Donor-Acceptor-Eigenschaften des *trans*-ständi-

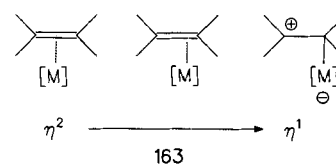
Tabelle 9. Kinetische und thermodynamische Daten zur Reaktion von  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CH}_2)]^+$  **162** mit Nucleophilen gemäß Schema 34 [148] [a].

162 + Nucleophile	
Addition	$\text{MeOH}$ , $t\text{BuSH}$ , $\text{MeNH}_2$ , $\text{Me}_2\text{NH}$ , $\text{py}$ , $\text{PPh}_3$ [b], $\text{P(OEt)}_3$ , $\text{MeO}^-$ , $\text{CN}^-$ [c]
Substitution	$\text{N}_2\text{H}_4$ , $\text{N}_3^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{NCO}^-$ , $\text{CN}^-$ [c]
Additions-geschwindigkeit	$\text{cyNH}_2 > \text{MeO}^- > \text{P}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3 > \text{PPh}_3 > \text{py}$
$\Delta H^\ddagger$ [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]	52                      30                      31
$\Delta S^\ddagger$ [ $\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ]	-15                      -107                      -108

[a] Kinetische Untersuchungen zur Additions-geschwindigkeit belegen, daß bei Einsatz von  $\text{MeO}^-$  als anionisches Nucleophil die Desolvatation den Hauptbeitrag zu  $\Delta G^\ddagger$  verursacht [149]. [b] Addition an den analogen Propenkomplex liefert  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCH}_2\text{CHMePPh}_3]^+$ , das sich leicht unter Propenabspaltung zu  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{PPh}_3)]^+$  umwandelt [148]. [c] Abhängig von den Reaktionsbedingungen.

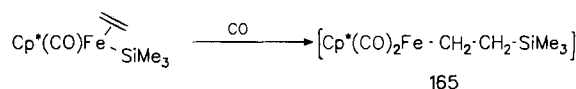
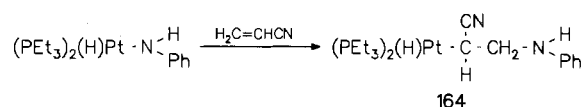
gen Liganden beeinflusst, wodurch das Verhältnis von Additions- zu Substitutionsreaktion gesteuert werden kann<sup>[151]</sup>.

Stereochemische Untersuchungen haben gezeigt, daß die intermolekulare nucleophile Addition eine *trans*-Addition ist<sup>[152]</sup>. MO-Berechnungen belegen, daß durch eine symmetrische  $\eta^2$ -Olefinkoordination an ein Metallkomplexfragment die Energie des LUMOs des Olefinliganden angehoben wird, und eine Aktivierung für eine Ligandenadditionsreaktion erst in dem Maße erfolgt, wie das Olefin unsymmetrisch in Richtung auf eine  $\eta^1$ -Koordination gebunden wird<sup>[153]</sup> (siehe **163**).



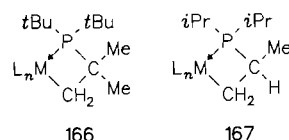
Die Insertion verläuft als konzertierte Reaktion über einen cyclischen Übergangszustand. Modellrechnungen an Palladiumkomplexen zeigen, daß – in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden – die Insertion als orbitalkontrollierte Reaktion aufzufassen ist, während die *trans*-Addition sowohl orbital- als auch ladungskontrolliert abläuft<sup>[154]</sup>.

Prinzipiell können Olefine auch in eine  $\text{M-YR}_n$ -Bindung inserieren, wie die regioselektive Insertion von Acrylnitril als Olefin mit aktivierter Doppelbindung zum Pt-Komplex **164**<sup>[155]</sup> und die Bildung von **165** belegen<sup>[156]</sup>.

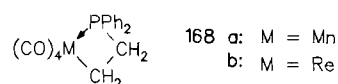


C-H-Aktivierungen sind besonders leicht in Komplexen mit *tert*-Butyl- und Isopropylphosphanliganden im Sinne einer elektrophilen Substitution oder oxidativen Addition zu realisieren, wobei Metallaphosphacyclobutane<sup>[157]</sup> wie **166** ( $\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ) und **167** ( $\text{M} = \text{Ru}^{\text{III}}$ ,  $\text{Os}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ir}^{\text{III}}$ ) mit nicht planarem Vierring gebildet werden<sup>[158]</sup>. Die Reaktion wird maßgeblich durch die Raumerfüllung des Phosphans beein-

flußt<sup>[159]</sup>. In  $PtBu_2R$ -Komplexen mit länger-kettigen Resten  $R$  tritt eine  $\delta$ -C-H-Aktivierung als Konkurrenzreaktion auf (Fünfring- versus Vierringbildung)<sup>[157b, 160]</sup>. Das Komplex-fragment  $[Cp^*(PMe_3)Ir]$  reagiert mit *tert*-Butylamin und -alkohol nicht unter oxidativer Addition der N-H- bzw. O-H-, sondern einer C-H-Bindung zu  $[Cp^*(PMe_3)(H)Ir-CH_2CMe_2YR_n]$  ( $YR_n = NH_2, OH$ )<sup>[161]</sup>.



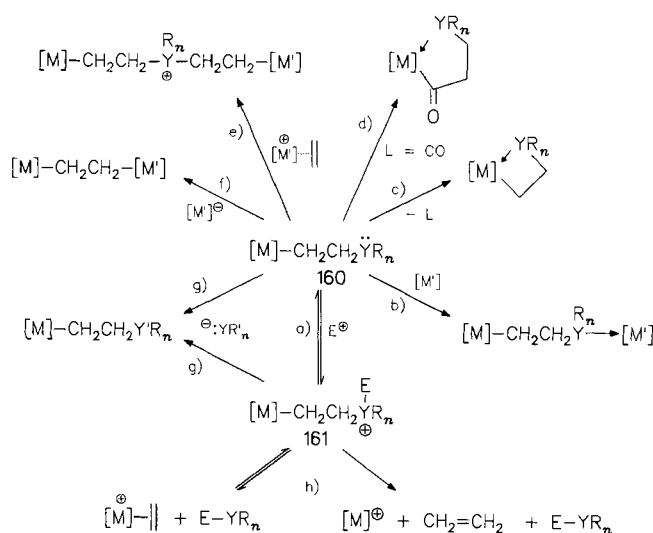
Wie sich aus  $\alpha$ -funktionalisierten Derivaten die Dreiringverbindungen **85** und **86** bilden, lassen sich die Metallaphosphacyclobutane **168** durch reduktive Cycloelimination aus den  $\beta$ -Chlorethylphosphankomplexen herstellen<sup>[81, 162]</sup>; die analoge Synthese von  $[CpNiCH_2CH_2PR_2]$  gelang nicht<sup>[81b]</sup>.



Der hochgespannte Vierring der Komplexe **168** reagiert mit  $SO_2$  und **168a** auch mit CO und  $CO_2$  unter Ringerweiterung<sup>[163]</sup>. Außer  $\alpha$ -substituierten (vgl. **101**) unterliegen auch  $\beta$ -Aminocarboxylate von dreiwertigem Cobalt einer photochemischen Decarboxylierung wobei Azacobaltacyclobutane gebildet werden<sup>[97]</sup>.

### 3.3. Reaktivität

$\beta$ -funktionalisierte Ethylkomplexe **160** haben neben der  $\sigma$ -M-C-Bindung mit dem Lewis-basischen Heteroelement ein weiteres reaktives Zentrum und sind den Reaktionen in Schema 35 zugänglich. Dazu zählt der Reaktionsweg a), die



Schema 35. Reaktionen der Komplexe **160**. a) Addition von Elektrophilen, b)–d) inter- und intramolekulare Komplexbildung, c) Addition an Olefinkomplexe, f) Bildung von zweikernigen Komplexen durch oxidative Addition/nucleophile Substitution, g) nucleophile Substitution, h)  $\beta$ -Eliminierung von  $EYR_n$  und heterolytische Fragmentierung.

Addition von Elektrophilen an  $YR_n$ . Besonders wichtig sind Protonierungen (reversibel!) und Alkylierungen von  $Y$  zu „Onio“-ethylkomplexen. Die Synthesen b)–d) führen inter- oder intramolekular zur Komplexbildung unter Beteiligung von  $YR_n$ . Durch die Ringerweiterung infolge Insertion (z.B. von CO) in die M-C-Bindung wird die Ringspannung im Vierring abgebaut. Durch die Bildung metallorganischer Innerkomplexe wird die Stabilität gegenüber  $\beta$ -H-Eliminierungen erhöht, die eine coplanare M-C-C-H-Anordnung erfordert.

Die Addition von **160** an Olefinkomplexe – Reaktion e) – führt ebenfalls zu mehrkernigen Komplexen. Dadurch kann die Synthese von **160** und **161** durch Addition von  $HYR_n$  an Olefinkomplexe erschwert oder unmöglich werden. So reagiert  $[L_nPt(C_2H_4)]ClO_4$  mit  $Et_2NH$ ,  $EtNH_2$  und  $NH_3$  zu  $[(L_nPtCH_2CH_2)_2NEt_2]ClO_4$ ,  $[(L_nPtCH_2CH_2)_3NEt]ClO_4$  bzw.  $[(L_nPtCH_2CH_2)_4N]ClO_4$  ( $L_n = (tmeda)Cl$ )<sup>[164]</sup>. Die Reaktionen f) sind oxidative Additionen von  $X-CH_2CH_2-X$  an Metallkomplexe zu ethylenverbrückten Dimetallverbindungen über  $[M]-CH_2CH_2-X$  als Zwischenstufe (Beispiel:  $[Cp(CO)_2Ru-CH_2CH_2-Ru(CO)_2Cp]$ )<sup>[2]</sup>. Beim Reaktionsweg g) wird  $YR_n$  ( $E-YR_n$ ) nucleophil substituiert; dies geschieht besonders leicht, wenn  $YR_n = Cl, Br, OR$  und  $E-R = HOR$ . Die  $\beta$ -Eliminierungen von  $E-YR_n$  unter Bildung eines Olefinkomplexes in Umkehrung der Bildungsreaktion von **161** gemäß Schema 34 und heterolytische Fragmentierungsreaktionen zählen zu den Umsetzungen h).

Je nach Konstitution der Verbindungen können sich erhebliche Unterschiede in der thermischen Stabilität ergeben; dies demonstrieren die Aminoethylkomplexe in Tabelle 10.

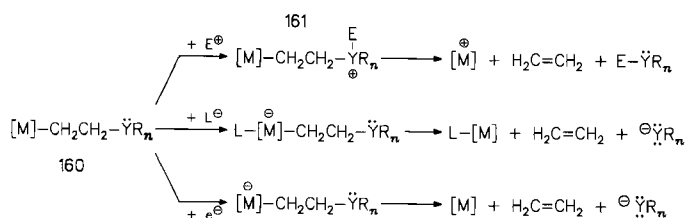
Tabelle 10. Zur thermischen Stabilität ausgewählter  $\beta$ -Aminoethylkomplexe.

Verbindung	Syntheseprinzip	$-NPh_2$	$T$ (Zers.) [°C] $-NPhMe$	$-NC_5H_9$	Lit.
<b>169</b> $Na[pcFeCH_2CH_2NR_2] \cdot xthf$ [a]	<b>B</b>	> 100	> 100	> 100	[165 a]
<b>170a</b> $[pcFeCH_2CH_2NR_2] \cdot 1/4 thf$	[b]	181	142	114	[165 b]
<b>170b</b> $[pcCoCH_2CH_2NR_2]$	<b>B</b>	212	180		[165 c]
<b>156</b> $R_2NCH_2CH_2MgBr$	[c]	– 50 [d]	– 80 [d]	– 20 [d, c]	[146]

[a]  $x = 3-5$ . [b] Oxidation von **169** mit Triäthylchlorid. [c] Vgl. Schema 32. [d] In THF als Lösungsmittel. [e]  $R_2N = cy_2N$ .

Die außergewöhnlich hohe Stabilität der Phthalocyaninkomplexe **169** und **170** ist auf die komplexchemische Blockierung aller der M-C-Bindung benachbarter Koordinationsstellen zurückzuführen, wodurch H-Eliminierungen und bimolekulare Reaktionen als Zerfallswege niedriger Aktivierungsenergie wirkungsvoll unterbunden werden. Vergleicht man die Phthalocyaninkomplexe **169** und **170** mit den Grignardverbindungen **156**, zeigt sich besonders deutlich der Einfluß der Art der M-C-Bindung auf die Stabilität.

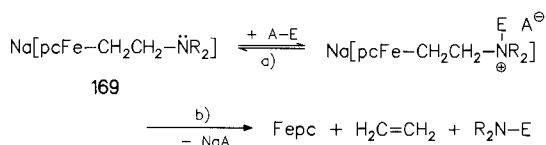
Heterolytische Fragmentierungen können auf drei Arten induziert werden (Schema 36) und zwar 1) durch Erhöhung der positiven Ladung am Heteroatom  $Y$  durch Protonierung, Alkylierung oder Umsetzung mit anderen Elektrophilen<sup>[165, 166]</sup>, 2) durch Einführung eines Liganden mit hohem *trans*-Effekt (z.B.  $OH^-$ ,  $CN^-$ ) *trans*-ständig zum Alkyl-liganden<sup>[167]</sup> und 3) durch reduktive M-C-Bindungsspaltung<sup>[168]</sup>. Bei 1) wird die Abspaltungstendenz der nucleofu-



Schema 36. Fragmentierungsreaktionen der Ethylkomplexe **160**.

gen Gruppe und bei 2) und 3) durch Schwächung der M-C-Bindung die der elektrofugen Gruppe erhöht.

Als elektro- und nucleofuge Abgangsgruppen sind insbesondere Cobaloxime, Cobalamine und Metallophthalocyanine bzw. ROH und R<sub>2</sub>NH untersucht worden. So fragmentieren die außergewöhnlich stabilen β-Aminoethyl(phthalocyanin)eisen(II)-Komplexe **169** bei Umsetzung mit Elektrophilen heterolytisch (Schema 37). Die Zerfallsgeschwin-



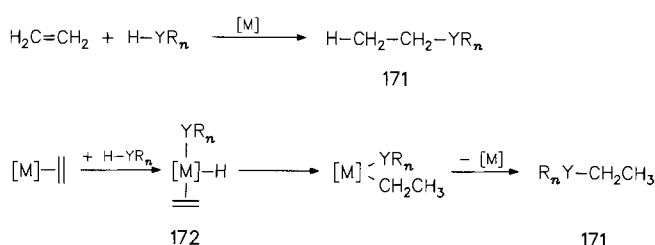
Schema 37. Heterolytische Fragmentierung der Phthalocyaninkomplexe **169**. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt vom Elektrophil A-E (MeI < MeOH ≈ MeC(O)Cl < C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>H) und von der Aminogruppe -NR<sub>2</sub> ab (NPh<sub>2</sub> < NPhMe < NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>).

digkeit hängt sowohl von der Lage des Gleichgewichtes a) als auch von der eigentlichen Fragmentierungsreaktion b) ab. Sie erhöht sich mit steigender Elektrophilie des angreifenden Agens und größer werdender Nucleophilie oder Basizität vom Stickstoff des Aminoethylliganden<sup>[165a]</sup>. Die Fe<sup>III</sup>- und Co<sup>III</sup>-Komplexe **170** reagieren analog<sup>[165b, c]</sup>.

Auf der reduktiven Spaltung von M-C-Bindungen in β-O-funktionalisierten Ethyl(phthalocyanin)cobalt(III)-Komplexen basiert ein Verfahren zur schonenden Abspaltung von C- und N-terminalen Schutzgruppen bei der Peptidsynthese<sup>[168a, 169]</sup>. Die reduktive Abspaltung kann auch elektrochemisch unter Verwendung katalytischer Mengen an Cobaltphthalocyanin vorgenommen werden<sup>[168b]</sup>.

### 3.4. Katalytische Aspekte

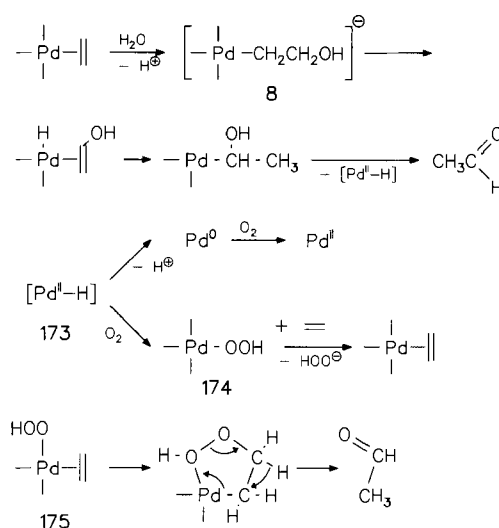
Soweit die Mechanismen von metallkomplexe-katalysierten Funktionalisierungsreaktionen von Olefinen (Schema 38 oben) aufgeklärt sind, scheinen für die Knüpfung der C-Y-Bindung drei Hauptwege in Frage zu kommen: 1) Intermole-



Schema 38. Funktionalisierungsreaktionen von Olefinen am Beispiel von Ethen.

kulare Addition von HYR<sub>n</sub> an ein durch Komplexbildung aktiviertes Olefin (vgl. Schema 34); 2) Insertion des Olefins in eine M-YR<sub>n</sub>-Bindung (vgl. Schema 34) und 3) Insertion/ Eliminierung (Schema 38 unten). Zwischenstufen bei 1) und 2) sind β-funktionalisierte Alkylkomplexe.

Palladiumkatalysierte oxidative Funktionalisierungsreaktionen von Ethen mit H<sub>2</sub>O oder HOAc zur Herstellung von Acetaldehyd bzw. Vinylacetat verlaufen über β-O-funktionalisierte Alkylpalladiumkomplexe. Kinetische und stereochemische Untersuchungen zum Wacker-Verfahren stimmen mit einer intermolekularen Addition von H<sub>2</sub>O an einen Ethenpalladiumkomplex unter Bildung von **8** als Zwischenverbindung überein (Schema 39). Inwieweit das bei der Abspaltung von Acetaldehyd gebildete Palladiumhydrid **173** zu Pd<sup>0</sup> zerfällt, das anschließend reoxidiert wird, oder durch O<sub>2</sub>-Insertion den Palladiumhydroperoxokomplex **174** bildet, ist nicht eindeutig geklärt<sup>[8]</sup>. Auch über **175** könnte die Knüpfung der C-O-Bindung erfolgen, wofür es aus Untersuchungen mit radioaktiv markiertem Sauerstoff Anhaltspunkte gibt<sup>[18b]</sup>.



Schema 39. Zum Mechanismus des Wacker-Prozesses.

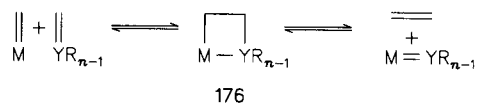
Der Mechanismus der Übergangsmetallkomplexe-katalysierten Olefinaminierung (Schema 38 oben: H-YR<sub>n</sub> = H-NR<sub>2</sub>)<sup>[170]</sup> und -aminomethylierung (Schema 38 oben: H-YR<sub>n</sub> = H-CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>)<sup>[171]</sup> ist noch nicht aufgeklärt (vgl. <sup>[172]</sup>). Für die rhodiumkatalysierte Aminierung kommt eine intermolekulare Aminaddition unter Bildung von β-Amino- oder β-Ammonioethylkomplexen in Betracht, die bei stöchiometrischen (!) Aminadditionen an Olefinkomplexe von Pd und Pt nachgewiesen worden sind. Prinzipiell wurde auch gezeigt, daß Ir-Komplexe zur N-H-Addition<sup>[173]</sup> und zum Olefineinschub in eine Ir-Amid-Bindung<sup>[155]</sup> befähigt sind, so daß ein Insertions-/Eliminierungs-Mechanismus nicht auszuschließen ist.

Für die Hydrosilylierung (Schema 38 oben: H-YR<sub>n</sub> = H-SiR<sub>3</sub>) werden ein Insertions-/Eliminierungs-Mechanismus sowie ein Insertionsmechanismus diskutiert, entsprechend einer Bindungsknüpfung C-Si durch reduktive Eliminierung von Et-SiR<sub>3</sub> aus einem Ethylsilyl-Metallkomplex bzw. durch Insertion von Ethen in eine M-Si-Bindung<sup>[174]</sup>.

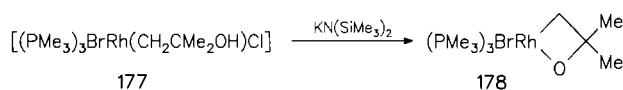
Metathesereaktionen können als [2 + 2]-Cycloadditionen über Metallacyclobutane wie **176** als Zwischenverbindungen



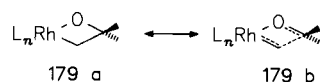
ablaufen, wobei  $YR_{n-1} = O, NR, CR_2$  ist. Dies ist für die Olefinmetathese ( $YR_{n-1} = CR_2$ ) klar belegt<sup>[175]</sup>. Bei metallassistierten oder -katalysierten Oxidationen und Sauerstoffübertragungen, die nicht nur in der organischen Synthesechemie (z.B. Oxygenierungen von Olefinen nach Sharpless und Desoxygenierungen von Carbonylverbindungen nach Tebbe und Grubbs), sondern auch in biochemischen Prozessen (z.B. Cytochrom-P-450-katalysierten Oxidationen) von herausragender Bedeutung sind, werden Metallaooxetane ( $YR_{n-1} = O$ ) als Zwischenstufe angenommen<sup>[176]</sup>.



Metallaooxetane sind aus Metallalkoholaten durch C-H-Aktivierung<sup>[177]</sup> oder aus  $\beta$ -Hydroxyalkylverbindungen durch O-H-Aktivierung (177  $\rightarrow$  178) zugänglich<sup>[178]</sup>. Der viergliedrige Ring in 178 ist planar. Der relativ kurze Rh-C-



Abstand (206.9(10) pm in 178 und 213.1(8) pm in 177) sowie der C-O-Abstand (141.6(12) pm in 178 und 145.2(9) pm in 177) deuten eine Polarisierung in Richtung Carben-Komplex/Keton an (siehe 179)<sup>[178]</sup>.

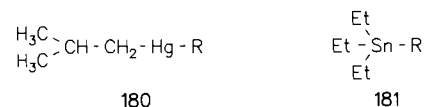


#### 4. Elektronische Eigenschaften von funktionalisierten Alkyliganden

Wesentliche elektronische Eigenschaften von Liganden L spiegeln sich in ihrem elektronischen Einfluß wider. Darunter versteht man die Fähigkeit von L in einem Komplex  $[\text{LML}']$  über das Zentralatom hinweg die anderen Metall-Ligand-Bindungen M-L' oder die Liganden L' (im Grundzustand<sup>[179]</sup>) zu beeinflussen. Das wirkt sich auf die chemischen, physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften von Komplexen aus und spielt auch eine bedeutende Rolle für die komplexchemische Aktivierung und Stabilisierung von Liganden sowie für die ligandabhängige Steuerung metallkomplekxkatalysierter Reaktionen<sup>[180–182]</sup>.

Der elektronische Einfluß von L ist primär eine Eigenschaft von L selbst, hängt aber auch sehr komplex von einer Vielzahl weiterer Faktoren ab. Unter Vernachlässigung aller durch die untersuchten Komplextypen und verschiedenen Bestimmungsmethoden bedingten Unterschiede ist für den *trans*-Einfluß ein universeller Einflußparameter  $P_{\text{trans}}$  abgeleitet worden<sup>[183]</sup>. Daraus geht der im Prinzip hohe elektronische Einfluß von  $\sigma$ -Organoliganden hervor, der durch die geringe Elektronegativität von Kohlenstoff bedingt ist.

In konsistenter und theoretisch exakt begründeter Weise kann der elektronische Einfluß von  $\sigma$ -Organoliganden R in



Isobutylquecksilber- und Triethylzinnverbindungen 180 bzw. 181 NMR-spektroskopisch über die  $^1J(^{199}\text{Hg}, ^{13}\text{C}_{\text{ibu}})$  bzw.  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}_{\text{Et}})$  charakterisiert werden<sup>[184]</sup>. Die Größe der Kopplungskonstanten ist dabei ein Maß für den s-Charakter des zum Indikatorliganden ( $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$  oder Et) gerichteten Metallhybridorbitals. Nach den Bentschen Regeln<sup>[186]</sup> sinkt mit steigender Donorwirkung von R der s-Charakter dieses Metallhybridorbitals, wodurch die Kopplungskonstante kleiner wird, so daß diese den elektronischen Einfluß von R widerspiegelt. Die Richtigkeit dieser Aussagen für die untersuchten Verbindungsklassen (für eine Analyse weiterer Organometallverbindungen vgl. <sup>[187]</sup>) ist durch die Gültigkeit von Gleichung (a) nachgewiesen<sup>[184]</sup>.

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n J^i / J_s^i = 1 \quad (\text{a})$$

$J^i = ^1J(\text{M}-^{13}\text{C})$  in 180 und 181;  $J_s^i = ^1J(\text{M}-^{13}\text{C})$  in den entsprechenden symmetrisch substituierten Verbindungen  $\text{R}_2\text{Hg}$  und  $i\text{Bu}_2\text{Hg}$  sowie  $\text{R}_4\text{Sn}$  und  $\text{Et}_4\text{Sn}$ ;  $\text{M} = ^{199}\text{Hg}$ ,  $n = 2$ ;  $\text{M} = ^{119}\text{Sn}$ ,  $n = 4$ . Für 180 werden diese Aussagen auch durch Pseudopotential-ab-initio-Rechnungen an den Verbindungen  $[\text{MeHgR}]$  gestützt<sup>[188]</sup>.

In Abbildung 2 ist der auf diese Weise ermittelte, theoretisch begründete elektronische Einfluß von R wiedergegeben<sup>[184]</sup>. Für 180 und 181 ergibt sich – als Grobklassi-

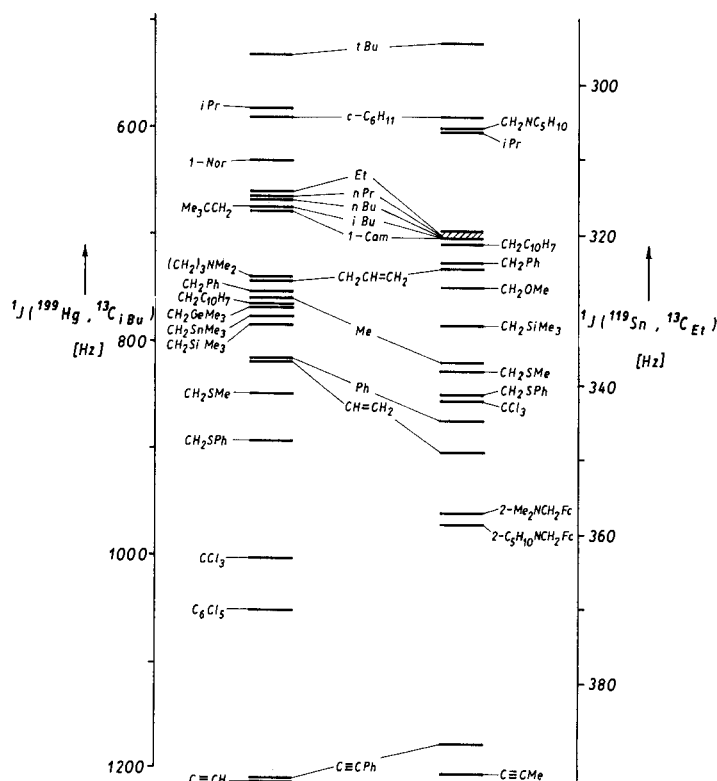


Abb. 2. Elektronischer Einfluß von R in 180 (linke Skala) und 181 (rechte Skala) mit der Kopplungskonstante  $^1J(^{199}\text{Hg}, ^{13}\text{C}_{\text{ibu}})$  bzw.  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}_{\text{Et}})$  als Maß [184 a, c, e, 185]. 1-Nor = 1-Norbornyl; 1-Cam = 1-Camphenyl;  $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$  =  $\alpha$ -Naphthylmethyl;  $2-\text{R}_2\text{NCH}_2\text{Fc}$  = 2-(Aminomethyl)ferrocenyl.

fizierung für den Ligandeneinfluß – die Abstufung Alkyl > Alkenyl  $\approx$  Aryl > Alkynyl oder  $sp^3 > sp^2 > sp$ . Diese Abfolge kann durch Sekundäreinflüsse in gewissem Umfang modifiziert werden. Zwar gibt es Modell- und Meßgrößen von  $\sigma$ -Organoresten<sup>[1d]</sup> wie den s-Charakter des Valenzhybridorbitals, die Elektronenaffinität des Radikals, das Ionisierungspotential des Anions, die Elektronegativität von R sowie die Acidität von RH, die sich in gleicher Weise ändern, aber eine strenge Korrelation für alle untersuchten Organoliganden liegt nicht vor. Das ist durch die Spezifität von Metall-Ligand-Bindungen und durch die unterschiedlichen Donor-Acceptor-Eigenschaften der Metallkomplexfragmente  $[ML'_x]$ , an die R gebunden wird, bedingt.

Der Zusammenhang zwischen dem elektronischen Einfluß von R und der als Modellgröße besonders wichtigen Gruppenelektronegativität  $\chi$ , die als Maß für die  $\sigma$ -Donorstärke interpretiert werden kann, ist für die Zinnverbindungen **181** in Abbildung 3 gezeigt<sup>[182]</sup>. Bei den Resten Et,  $CH=CH_2$ ,

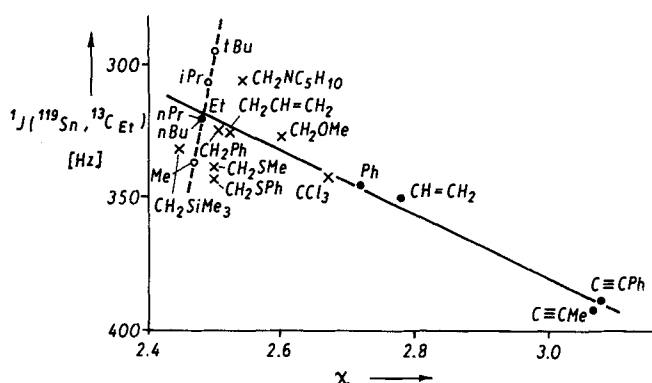


Abb. 3. Abhängigkeit des elektronischen Ligandeneinflusses von R in **181** mit der Kopplungskonstante  $^1J(^{119}Sn, ^{13}C_Et)$  als Maß von der Elektronegativität  $\chi$  (nach Inamoto) von R [182].

Ph,  $C\equiv CMe$ ,  $C\equiv CPh$  einerseits und den einfachen Alkylresten Me, Et, *n*Pr, *i*Pr, *n*Bu, *t*Bu andererseits bestehen gute – aber gegenläufige – Korrelationen. Abweichungen zeigen Besonderheiten in der Bindungscharakteristik an, die auch beim Vergleich des elektronischen Ligandeneinflusses von R in **180** und **181** zum Ausdruck kommen<sup>[182]</sup>.

Derartige Unterschiede treten besonders bei Allyl- und Benzyl-Liganden sowie bei funktionalisierten Methyl-Liganden auf, die konjugative Wechselwirkungen von  $\pi$ - oder  $n$ -Elektronen mit den Elektronen der M-C-Bindung ausbilden können ( $\sigma$ - $\pi$ -,  $\sigma$ - $n$ -Konjugation oder negative Hyperkonjugation<sup>[189]</sup>). Das wird durch quantenchemische Rechnungen gestützt, nach denen das Methyl-Anion durch Elemente der ersten Achterperiode ( $NH_2$ , OH, F) deutlich weniger als durch Elemente der 2. Achterperiode ( $SiH_3$ ,  $PH_2$ , SH, Cl) stabilisiert wird (Abb. 4)<sup>[190]</sup>. Das ist wesentlich durch eine höhere Polarisierung und stärker ausgeprägte negative Hyperkonjugation bedingt und nicht durch einen d-Orbitalbeitrag. Beim Übergang zur Lithiumverbindung wird diese zusätzliche Stabilisierung effektiv reduziert. Eine Stabilisierung der Organoalkalimetallverbindungen erfolgt vor allem durch Bildung von Brückenstrukturen ( $\eta^2$ -Koordination), die für  $M = Li$  stärker ausgeprägt sind als für  $M = Na$ . Die Einflüsse des Heteroatoms spiegeln sich auch in der thermodynamischen Stabilität der Lithiumverbindungen wider, wie

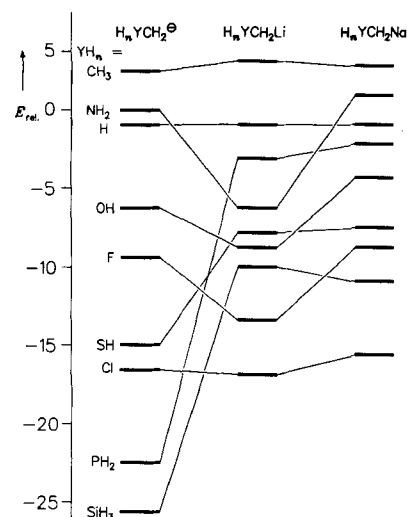


Abb. 4. Vergleich der Stabilisierungsenergien  $E_{rel.}$  von funktionalisierten Methyl-Anionen mit den entsprechend funktionalisierten Methyl-Lithium- und -natriumverbindungen [190].

Untersuchungen an unterschiedlich substituierten Alkoxy-methyl-Lithiumverbindungen ausweisen<sup>[191]</sup>.

Die Ergebnisse der Untersuchungen in Abbildung 2, die zu den bisher umfangreichsten ihrer Art gehören, lieferten für viele  $\sigma$ -Organoliganden anhand eines physikalisch begründeter Parameter eine brauchbare Klassifizierung und Charakterisierung hinsichtlich des elektronischen Einflusses, die für die Beurteilung von Struktur- und Bindungseinflüssen in metallorganischen Verbindungen eine wertvolle Grundlage bilden.

## 5. Ausblick

Außergewöhnliche Bindungs- und Stabilitätsverhältnisse sowie neuartige Reaktionen von Komplexen mit der Struktureinheit  $[M-CH_2-Y]$  oder  $[M-CH_2-CH_2-Y]$  sind durch die geminale bzw. vicinale Anordnung von carbanionoidem und Heteroatomzentrum bedingt.

Dagegen ist bei den homologen  $\gamma$ - und  $\delta$ -funktionalisierten Alkylmetallverbindungen der induktive Effekt des Heteroatoms auf die M-C-Bindung gering, und 1, $\omega$ -Eliminierungen unter Bildung von Cyclopropan/Propen bzw. Cyclobutan/Buten<sup>[192]</sup> treten gegenüber den klassischen Zerfallswegen von Alkylmetallverbindungen in den Hintergrund<sup>[11]</sup>. Ist Y an M koordiniert, bilden sich fünf- oder sechsgliedrige Chelatringe, die im allgemeinen zu einer Stabilisierung führen. Das ermöglicht z.B. die Synthese von homoleptischen  $\gamma$ -Aminopropyl-Übergangsmetallkomplexen von Zr, Cr, Mn und Co<sup>[193]</sup> und eine Verwendung von  $\gamma$ -Aminopropylgallium- und -indiumverbindungen bei MOVPE-Prozessen (MOVPE = Metal Organic Vapor Phase Epitaxy)<sup>[194]</sup>.

Die „Landkarte“ von  $\alpha$ - und  $\beta$ -funktionalisierten Alkylmetallverbindungen weist noch viele weiße (und graue) Flecken auf. So wurden bisher Komplexe mit schwereren Heteroatomen nur wenig untersucht, obwohl dort durchaus neue Aspekte bezüglich der Reaktivität auftreten, die z.B. bei  $\alpha$ -Stannylmethylverbindungen durch die relativ leichte elektrophile Spaltbarkeit der Sn-C-Bindung bedingt sind. So reagiert  $R_3SnCH_2Li$  – im Unterschied zu  $R_3SiCH_2Li$  – als  $CH_2^{2-}$ -Äquivalent<sup>[195]</sup>.

Durch eine Komplettierung der stofflichen Systematik bei zunehmender Einbeziehung von komplexeren Systemen, durch die weitere Aufklärung von Beziehungen zwischen Struktur und Reaktivität sowie durch tiefergehende theoretische Fundierung, insbesondere hinsichtlich der elektronischen Beeinflussung der M-C-Bindung durch das Heteroatom, wird auf diesem wichtigen und interessanten Gebiet der Organometallchemie sicherlich noch viel Neues entdeckt werden.

*Kollegen und Mitarbeiter, die an den eigenen Arbeiten mitgewirkt haben, sind im Literaturverzeichnis genannt. Ihnen bin ich für Anregungen, Diskussionen und ihre ideenreiche Mitarbeit zu großem Dank verpflichtet*

Eingegangen am 6. Juni 1991 [A 854]

- [1] a) *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**; b) P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 219; c) R. R. Schrock, G. W. Parshall, *ibid.* **1976**, *76*, 243; d) R. Taube, H. Drevs, D. Steinborn, *Z. Chem.* **1978**, *18*, 425.
- [2] a) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 319; b) J. R. Moss, L. G. Scott, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 171; c) C. P. Casey, J. D. Audett, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 339.
- [3] G. Bähr, G. E. Müller, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 251.
- [4] G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 473.
- [5] C. S. Cundy, B. M. Kingston, M. F. Lappert, *Adv. Organomet. Chem.* **1973**, *11*, 253.
- [6] G. Wilkinson, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 664 (Nobel-Vortrag von 1973).
- [7] E. J. Corey, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 1075; D. Seebach, *ibid.* **1979**, *9*, 259 bzw. **1979**, *18*, 239.
- [8] a) B. Akerman, B. C. Söderberg, S. S. Hall, *Organometallics* **1987**, *6*, 2608; b) T. Hosokawa, S.-I. Murahashi, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 49.
- [9] I. Omae, *Organometallic Intramolecular-coordination Compounds (J. Organomet. Chem. Libr.* **1986**, *18*).
- [10] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *83*, 137.
- [11] D. J. Peterson, *Organomet. Chem. Rev. Sect. A* **1972**, 295.
- [12] A. Krief, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2531.
- [13] W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *48*, 1.
- [14] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 907.
- [15] L. Weber, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 516.
- [16] P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 209, zit. Lit.
- [17] G. Wilkinson, *Chimia* **1973**, *27*, 165, zit. Lit.
- [18] C. Santini-Scampucci, I. G. Riess, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *187*, 331.
- [19] a) M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. Extine, B. R. Stults, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2252; b) R. A. Andersen, M. H. Chisholm, J. F. Gibson, W. W. Reichert, I. P. Rothwell, G. Wilkinson, *ibid.* **1981**, *20*, 3934; c) C. G. Young, E. M. Kober, J. H. Enemark, *Polyhedron* **1987**, *6*, 255.
- [20] R. A. Andersen, E. Carmona-Guzman, J. F. Gibson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2204.
- [21] J. L. Atwood, W. E. Hunter, R. D. Rogers, J. Holton, J. McMeeking, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 140.
- [22] H. Schumann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 484, zit. Lit.
- [23] E. R. Sigurdson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 812.
- [24] R. J. Morris, G. S. Girolami, *Organometallics* **1989**, *8*, 1478.
- [25] a) R. Andersen, E. Carmona-Guzman, K. Mertis, E. Sigurdson, G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, C19; b) R. S. Hay-Motherwell, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1990**, *9*, 931.
- [26] G. A. Razuvaev, L. I. Vyshinskaya, S. Y. Timoshenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1984**, *276*, 1147.
- [27] G. A. Razuvaev, V. N. Latyeva, L. I. Vyshinskaya, V. V. Drobotenko, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 169; *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1981**, *259*, 127.
- [28] J. A. M. Simoes, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629.
- [29] L. N. Zakharov, Y. N. Safyanov, G. A. Damrachev, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *160*, 77.
- [30] J. Z. Cayias, E. A. Babaian, D. C. Hrnir, S. G. Bott, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2743.
- [31] a) W. Mowat, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1120; b) R. A. Andersen, A. L. Galyer, G. Wilkinson, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 609.
- [32] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 696; M. H. Chisholm, J. A. Heppert, E. M. Kober, D. L. Lichtenberger, *Organometallics* **1987**, *6*, 1065.
- [33] M. Bochmann, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1797.
- [34] D. Seyferth, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 97; b) H. T. Schacht, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 261.
- [35] M. H. Chisholm, J. A. Heppert, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1151.
- [36] E. D. Jemmis, B. V. Prasad, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2560.
- [37] A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403.
- [38] a) T. H. Tulip, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2448; b) J. W. Bruno, T. J. Marks, V. W. Day, *ibid.* **1982**, *104*, 7357; c) W. R. Tikkanen, J. W. Egan, Jr., J. L. Petersen, *Organometallics* **1984**, *3*, 1646; d) C. M. Fendrick, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2214.
- [39] P. Hofmann, H. Heiß, P. Neiteler, G. Müller, J. Lachmann, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 935; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 880.
- [40] M. Hackett, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1449.
- [41] S. J. Simpson, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4063; *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3627.
- [42] D. C. Bradley, H. Chudzynska, J. D. J. Backer-Dirks, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, M. Motevalli, A. C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1423.
- [43] S. J. Simpson, H. W. Turner, R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2991.
- [44] a) B. K. Campion, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7558; b) T. S. Koloski, P. J. Carroll, D. H. Berry, *ibid.* **1990**, *112*, 6405.
- [45] B. K. Campion, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4079.
- [46] M. Dziallas, A. Höhn, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 207.
- [47] D. H. Berry, L. J. Procopio, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4099.
- [48] J. D. Smith, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 623.
- [49] a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1007; b) M. F. Lappert, R. Pearce, *ibid.* **1973**, 126.
- [50] G. K. Barker, M. F. Lappert, J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 734.
- [51] W. G. van der Sluys, C. J. Burns, A. P. Sattelberger, *Organometallics* **1989**, *8*, 855.
- [52] R. A. Andersen, D. J. Berg, L. Fernholt, K. Fägrig, Jr., J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W.-P. Leung, K. Rypdal, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1988**, *42*, 554.
- [53] N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1380.
- [54] a) M. F. Lappert, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 703; b) T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1551; c) L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, M. F. Lappert, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 336.
- [55] B. K. Bower, H. G. Tennent, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2512; E. K. Byrne, K. H. Theopold, *ibid.* **1987**, *109*, 1282; V. Dimitrov, K.-H. Thiele, D. Schenke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *527*, 85.
- [56] a) C. Eaborn, N. Retta, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *190*, 101; b) S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, C. A. McGeary, J. D. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 273.
- [57] a) C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 827; b) *ibid.* **1984**, 870; c) *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, C23.
- [58] Entsprechende Verbindungen mit dem sterisch weniger anspruchsvollen (Trimethylsilyl)methyl-Liganden kristallisieren als (thf)-Addukte.
- [59] P. B. Hitchcock, J. A. K. Howard, M. F. Lappert, W.-P. Leung, S. A. Mason, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 847.
- [60] G. A. Ayoko, N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, 137.
- [61] C. Eaborn, K. L. Jones, J. D. Smith, K. Tavakkoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1201.
- [62] a) D. Steinborn, *Z. Chem.* **1976**, *16*, 328; b) *ibid.* **1972**, *17*, 347.
- [63] D. Steinborn, *Proc. Conf. Coord. Chem. 12th (Smolenice/Bratislava)*, **1989**, 363.
- [64] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 823.
- [65] K. Miki, G. Yoshida, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *149*, 195.
- [66] a) R. Taube, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, C9; b) D. Steinborn, R. Taube, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *521*, 183.
- [67] D. G. H. Ballard, *Adv. Catal.* **1973**, *23*, 263.
- [68] a) R. Taube, D. Steinborn, W. Höbold, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *284*, 385; b) D. Steinborn, R. Taube, *ibid.* **1985**, *284*, 395.
- [69] K. Miki, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *165*, 79.
- [70] a) M. L. H. Green, M. Ishaq, R. N. Whiteley, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1508; b) R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 482.
- [71] G. N. Glavee, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3598.
- [72] F. R. Kreißl, F. X. Müller, D. L. Wilkinson, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 289.
- [73] J. W. Park, L. M. Henling, W. P. Schaefer, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1990**, *9*, 1650.
- [74] a) H. Werner, W. Paul, W. Kraup, J. Wolf, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 95; b) S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1590.

- [75] R. A. Doyle, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 194.
- [76] J. Villieras, *Organometal. Chem. Rev. Sect. A* **1971**, *7*, 81.
- [77] Perhalogenierte Alkyliganden werden hier nicht behandelt; über Perfluoralkylkomplexe ist kürzlich eine Übersicht erschienen: R. P. Hughes, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 183.
- [78] T. Kauffmann, R. Fobker, M. Wensing, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1005; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 943.
- [79] R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *99*, 89.
- [80] a) E. Lindner, K. A. Starz, H.-J. Eberle, W. Hiller, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1209; b) E. Lindner, D. Goth, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 149; c) E. Lindner, M. Stängle, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 823; d) E. Lindner, E. Ossig, M. Darmuth, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 107.
- [81] a) E. Lindner, G. Funk, S. Hoehne, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2465; b) E. Lindner, F. Bouachir, W. Hiller, *Z. Naturforsch. B.* **1982**, *37*, 1146; c) E. Lindner, P. Neese, W. Hiller, R. Fawzi, *Organometallics* **1986**, *5*, 2030.
- [82] E. W. Abel, R. J. Rowley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1096.
- [83] a) H. F. Klein, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 362; b) H. Werner, R. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, C60; c) J. Gotzig, R. Werner, H. Werner, *ibid.* **1985**, *290*, 99; d) R. S. Shinomoto, P. J. Desrosiers, T. G. P. Harper, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 704; e) D. Rabinovich, G. Parkin, *ibid.* **1990**, *112*, 5381, zit. Lit.
- [84] a) S. Al-Jibori, C. Crocker, W. S. McDonald, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1572; b) H. H. Karsch, H.-F. Klein, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 630; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 637.
- [85] a) E. Farnetti, G. Nardin, M. Graziani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1264; b) H. C. L. Abbenhuis, D. M. Grove, G. P. M. van Mier, A. L. Spek, G. van Koten, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1990**, *109*, 361; c) Y. Tamaru, M. Kagotani, Z. Yoshida, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1031; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 980.
- [86] A. A. H. van der Zeijden, G. van Koten, R. Luijk, R. A. Nordemann, A. L. Spek, *Organometallics* **1988**, *7*, 1549.
- [87] a) V. A. Osborn, C. A. Parker, M. J. Winter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1185; b) H. Adams, N. A. Bailey, V. A. Osborn, M. J. Winter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2127; c) G. A. Carriedo, V. Riera, M. Luz Rodriguez, J. C. Jeffery, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 139.
- [88] a) H. Adams, N. A. Bailey, P. Cahill, D. Rogers, M. J. Winter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2119; b) A. K. Burrell, G. R. Clark, J. G. Jeffery, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 391.
- [89] M. D. Fryzuk, K. Joshi, R. K. Chadha, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4498.
- [90] G. C. A. Bellinger, H. B. Friedrich, J. R. Moss, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 175, zit. Lit.
- [91] G. J. Arsenault, M. Crespo, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1987**, *6*, 2255.
- [92] H. Werner, L. Hofmann, R. Feser, W. Paul, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 317.
- [93] a) N. W. Alcock, P. G. Pringle, P. Bergamini, S. Sostero, O. Traverso, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1553; b) H. Werner, L. Hofmann, W. Paul, U. Schubert, *Organometallics* **1988**, *7*, 1106; c) R. Zolk, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 233.
- [94] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 800; b) R. McCrindle, G. J. Arsenault, R. Farwaha, A. J. McAlees, D. W. Sneddon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 761.
- [95] D. H. Gibson, S. K. Mandal, K. Owens, W. E. Sattich, J. O. Franco, *Organometallics* **1989**, *8*, 1114.
- [96] a) V. Galamb, G. Palyi, R. Boese, G. Schmid, *Organometallics* **1987**, *6*, 861.
- [97] A. L. Poznyak, V. I. Pavlovski, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 812; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 789.
- [98] M. Matsumoto, K. Nakatsu, K. Tani, A. Nakamura, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6777.
- [99] a) D. Walther, *Z. Chem.* **1989**, *29*, 146; b) D. Walther, E. Dinjus, V. Herzog, *ibid.* **1982**, *22*, 303; c) D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, J. Kaiser, O. Lindqvist, L. Anderson, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *240*, 289.
- [100] H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 507.
- [101] A. Behr, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 661.
- [102] a) P. Hofmann, P. Stauffert, N. E. Schore, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2153; b) E. K. Barefield, D. J. Sepelak, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6542.
- [103] G. Erker, R. Schlund, C. Krüger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1403.
- [104] a) N. E. Schore, S. J. Young, M. Olmstead, P. Hofmann, *Organometallics* **1983**, *2*, 1769; b) R. Choukroun, A. Iraqi, C. Rifai, D. Gervais, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, 45.
- [105] R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* **1983**, *12*, 99.
- [106] H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Hanika, J. Riede, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 153, zit. Lit.
- [107] a) V. Riera, J. Ruiz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, C36; b) G. M. Dawkins, M. Green, J. C. Jeffery, C. Sambale, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 499; c) H. H. Karsch, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 923; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 921.
- [108] M. Lusser, P. Perring, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, C61.
- [109] H. H. Karsch, B. Deubelly, J. Hofmann, U. Pieper, G. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3654.
- [110] B. J. Wakefield in [1 a], *Band 7*, S. 1; W. Carruthers in [1 a], *Band 7*, S. 661.
- [111] a) A. S. Ward, E. A. Mintz, M. R. Ayers, *Organometallics* **1986**, *5*, 1585; b) A. S. Ward, E. A. Mintz, M. P. Kramer, *ibid.* **1988**, *7*, 8; c) E. A. Mintz, A. S. Ward, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, C52.
- [112] a) R. Taube, D. Steinborn, B. Adler, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *275*, 1; b) D. Steinborn, U. Sedlak, *Z. Chem.* **1985**, *25*, 376.
- [113] J. Sieler, D. Steinborn, O. Lindqvist, L. Andersen, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [114] T. Chivers, R. Ram, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 2554.
- [115] G. Erker, R. Schlund, M. Albrecht, C. Sarter, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, C27.
- [116] S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, J. C. Dewan, *Organometallics*, **1989**, *8*, 1593.
- [117] P. Beak, D. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 275.
- [118] a) L. D. Durfee, I. P. Rothwell, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1059; b) J. C. Bryan, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2298; c) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* **1986**, *5*, 2425.
- [119] a) G. Erker, U. Hoffmann, R. Zwettler, P. Betz, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 644; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 630; b) G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 103.
- [120] M. D. Fryzuk, C. D. Montgomery, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 1.
- [121] H. Werner, W. Paul, J. Wolf, M. Steinmetz, R. Zolk, G. Müller, O. Steigelmann, J. Riede, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1061.
- [122] H.-J. Kneuper, C. Zimmermann, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1043.
- [123] a) J.-J. Parnaud, G. Campari, P. Pino, *J. Mol. Catal.* **1979**, *6*, 341; b) W. Petri, W. Beck, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3265.
- [124] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 117.
- [125] a) J. C. Selover, G. D. Vaughn, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1455; b) G. D. Vaughn, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *ibid.* **1986**, *108*, 1462; c) G. D. Vaughn, J. A. Gladysz, *ibid.* **1986**, *108*, 1473.
- [126] S. L. van Voorhees, B. B. Wayland, *Organometallics* **1985**, *4*, 1887.
- [127] G. N. Schrauzer, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 239.
- [128] G. N. Glavee, L. M. Daniels, R. J. Angelici, *Organometallics* **1989**, *8*, 1856.
- [129] R. Taube, D. Steinborn, H. Dreves, P. N. Chuong, N. Stransky, J. Langlotz, *Z. Chem.* **1988**, *28*, 381.
- [130] H. Schumann, F.-W. Reier, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *95*, 43, zit. Lit.
- [131] G. W. Rice, G. B. Ansell, M. A. Modrick, S. Zentz, *Organometallics* **1983**, *2*, 154.
- [132] a) E. Kurras, U. Rosenthal, H. Mennenga, G. Oehme, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 854; b) E. Kurras, U. Rosenthal, H. Mennenga, G. Oehme, G. Engelhardt, *Z. Chem.* **1974**, *14*, 160; c) E. Kurras, H. Mennenga, G. Oehme, U. Rosenthal, G. Engelhardt, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *84*, C13; d) E. Kurras, U. Rosenthal, *ibid.* **1978**, *160*, 35.
- [133] F. A. Cotton, B. E. Hanson, W. H. Ilsley, G. W. Rice, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2713.
- [134] W. C. Kaska, R. F. Reichelderfer, L. Prizant, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, 97.
- [135] Vgl. [14], zit. Lit.
- [136] a) I. J. B. Lin, L. Hwan, H. C. Shy, M. C. Chen, Y. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 135; b) M. C. Cheng, S. M. Peng, J. J. B. Lin, B. H. H. Meng, C. H. Liu, *ibid.* **1987**, *327*, 275.
- [137] a) J. C. Baldwin, N. L. Keder, C. E. Strouse, W. C. Kaska, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 1289; b) G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Organometallics* **1985**, *4*, 1310.
- [138] H. Schmidbaur, R. Pichl, G. Müller, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 574; *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 39.
- [139] Y. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 1189.
- [140] R. F. Wu, I. J. B. Lin, G. H. Lee, M. C. Cheng, Y. Wang, *Organometallics* **1990**, *9*, 126.
- [141] a) R. J. Puddephatt, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 149; b) R. J. Al-Essa, S. S. M. Ling, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1987**, *6*, 951.
- [142] M. N. Mattson, J. P. Bays, J. Zakutansky, V. Stolarski, P. Helquist, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2467.
- [143] V. Guerchais, J.-Y. Thepot, C. Lapinte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1554.
- [144] W. E. Lindsell in [1 a], *Band 1*, S. 155.
- [145] A. Maercker, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 972.
- [146] D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 313.
- [147] a) J. Ficini, G. Sarrade-Loucheur, H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 1219; b) H. H. Grootveld, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1999; c) J. Barluenga, F. J. Fananas, M. Yus, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4798; J. Barluenga, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 595.
- [148] a) M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 191; b) P. Lennon, M. Madhavarao, A. Rosan, M. Rosenblum, *ibid.* **1976**, *108*, 93, zit. Lit.
- [149] T. Ghazy, L. A. P. Kane-Maguire, K. Do, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 91.
- [150] a) L. Maresca, G. Natile, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 40; F. P. Fanizzi, F. P. Intini, L. Maresca, G. Natile, F. Gasparrini, *J. Chem. Soc.*

- Dalton Trans.* **1990**, 1019; c) H. Werner, R. Feser, L. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 292, 361.
- [151] a) G. Natile, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 654; b) M. Stephenson, R. J. Mawby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 2112.
- [152] a) B. Akermark, J.-E. Bäckvall, K. Zetterberg, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1982**, 36, 577; b) B. Akermark, K. Zetterberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5560.
- [153] O. Eisenstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6148.
- [154] a) S. Sakaki, K. Maruta, K. Ohkubo, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2499; b) J.-E. Bäckvall, E. E. Björkman, L. Pettersson, P. Siegbahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4369.
- [155] R. L. Cowan, W. C. Trogler, *Organometallics*, **1987**, 6, 2451.
- [156] C. L. Randolph, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3366.
- [157] a) R. G. Goel, W. O. Oguni, *Organometallics* **1982**, 1, 654; b) S. Hietkamp, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 139, 189; c) H. Kletzin, H. Werner, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 873; d) K. Roder, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 367, 321.
- [158] J. D. Oliver, D. F. Mullica, W. O. Milligan, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3284.
- [159] B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 307.
- [160] a) A. R. H. Bottomley, C. Crocker, B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 617; b) B. L. Simms, J. A. Ibers, *ibid.* **1987**, 330, 279.
- [161] D. P. Klein, J. C. Hayes, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3704.
- [162] E. Lindner, R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 299, C47.
- [163] a) E. Lindner, G. Funk, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 216, 393; b) A. Behr, U. Kanne, G. Thelen, *ibid.* **1984**, 269, C1.
- [164] G. Annibale, L. Maresca, G. Natile, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1587.
- [165] a) D. Steinborn, U. Sedlak, R. Taube, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 492, 103; b) D. Steinborn, U. Sedlak, R. Taube, C. Wild, A. Henze, P. Franke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 492, 113; c) D. Steinborn, unveröffentlicht.
- [166] K. L. Brown, S. Ramamurthy, *Organometallics* **1982**, 1, 413.
- [167] a) W. L. Mock, C. Bieniarz, *Organometallics* **1984**, 3, 1279; b) K. L. Brown, Z. Szeverenyi, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 119, 149.
- [168] a) H. Eckert, I. Ugi, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 278; b) R. Scheffold, E. Amble, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 629.
- [169] H. Eckert, M. Listl, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 388; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 361.
- [170] a) D. R. Coulson, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 429; b) R. Taube, E. Krukowka, D. Steinborn, *DD C 07 C/321 646-7* (1989).
- [171] a) M. G. Clerici, F. Maspero, A. D'Alfonso, *US 4110377*, **1978**; b) D. Steinborn, B. Thies, I. Wagner, R. Taube, *Z. Chem.* **1989**, 29, 333.
- [172] a) D. Steinborn, R. Taube, *Z. Chem.* **1986**, 26, 349; b) J. I. Brunet, D. Neibecker, F. Niedercorn, *J. Mol. Catal.* **1989**, 49, 235.
- [173] A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6738.
- [174] a) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rapoport), Wiley, **1989**; b) I. Ojima in [174a], S. 1479; c) T. D. Tilley in [174a], S. 1415.
- [175] R. Taube, *Homogene Katalyse*, Akademie-Verlag, Berlin, **1988**.
- [176] K. A. Jorgensen, B. Schiott, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1483.
- [177] A. Miyashita, J. Ishida, H. Nohira, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2127.
- [178] A. A. Zlota, F. Frolow, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6411.
- [179] Der elektronische Einfluß wird bei gegenseitiger *trans*-(*cis*-)Stellung von beeinflussenden und beeinflussten Liganden als *trans*-(*cis*-)Einfluß näher spezifiziert. Er ist vom elektronischen Effekt (*trans*-/*cis*-Effekt) zu unterscheiden, der die Wirkung von L auf die Geschwindigkeit einer Ligand-substitutionsreaktion vom Typ  $L-[M]-L' + L'' \rightarrow L-[M]-L'' + L'$  beschreibt. Im elektronischen Effekt kommt somit die Wirkung von L auf den Grundzustand und den Übergangszustand zum Ausdruck [180, 181].
- [180] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, 10, 335.
- [181] D. Steinborn, *Wiss. Zeitschr. Tech. Hochsch. Carl Schorlemmer Leuna-Merseburg* **1986**, 28, 203.
- [182] D. Steinborn, R. Taube, R. Radeaglia, *Mitteilungsbl. Chem. Ges. DDR* **1988**, 35, 278.
- [183] M. M. Gofman, V. I. Nefedov, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 28, 1.
- [184] a) D. Steinborn, R. Taube, R. Radeaglia, W. Höbold, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 210, 139; b) R. Radeaglia, D. Steinborn, R. Taube, *Z. Chem.* **1981**, 21, 365; c) D. Steinborn, M. Buthge, R. Taube, R. Radeaglia, K. Schlott-hauer, K. Nowak, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 234, 277; d) R. Radeaglia, D. Steinborn, R. Taube, *Spectrochim. Acta Part A* **1983**, 39, 843; e) D. Steinborn, *Z. Chem.* **1985**, 25, 412.
- [185] 1-Nor: V. Dimitrov, K.-H. Thiele, R. Radeaglia, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 503, 177;  $CH_2MMe_3$  (M = C, Ge, Sn): B. Fabisch, T. N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 269, 219;  $CH_2C_{10}H_7$ : J. Scholz, Dissertation, Technische Hochschule Merseburg, **1984**; 1-Cam: D. Schenke, K.-H. Thiele, *J. Prakt. Chem.* **1990**, 332, 496;  $R_2NCH_2Fc$ : C. Krüger, K.-H. Thiele, M. Dargatz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 569, 97;  $(CH_2)_3NMe_2$ : E. Langguth, K.-H. Thiele, *ibid.* **1985**, 530, 69.
- [186] a) H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 275; b) W. A. Bingel, W. Lüttke, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 899.
- [187] D. Steinborn, R. Taube, R. Radeaglia, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 229, 159.
- [188] J. Reinhold, N. Steinfeldt, M. Schüler, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [189] P. v. R. Schleyer, A. J. Kos, *Tetrahedron* **1983**, 39, 1141.
- [190] P. v. R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6467.
- [191] J. S. Sawyer, T. L. Macdonald, G. J. McGarvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3376.
- [192] a) K. L. Rollick, W. A. Nugent, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 225, 279; b) W. F. Bailey, R. P. Gagnier, J. J. Patricia, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2098.
- [193] a) A. Shakoob, K. Jacob, K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 489, 115; b) E. Langguth, N. Van Thu, A. Shakoob, K. Jacob, K.-H. Thiele, *ibid.* **1983**, 505, 127.
- [194] H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, *Polyhedron* **1990**, 9, 353.
- [195] T. Sato, T. Igarashi, M. Minomura, E. Murayama, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1207.