

## Methoden zur Synthese von ( $\mu$ -Kohlenwasserstoff)- Übergangsmetallkomplexen ohne Metall-Metall-Bindung

Von Wolfgang Beck\*, Burkhard Niemer und Michael Wieser

*Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet*

Übergangsmetallkomplexe mit Kohlenwasserstoffen als  $\sigma,\sigma$ -,  $\sigma,\pi$ - oder  $\pi,\pi$ -gebundene Brückenliganden sind zur Zeit von großem Interesse. In diesem Aufsatz werden effiziente und gezielte Synthesen für diese Verbindungen, die häufig ästhetische Strukturen aufweisen, vorgestellt. Bei diesen Reaktionen begegnen wir den wichtigsten Reaktionstypen in der modernen metallorganischen Chemie. Sie können eine nützliche Hilfe zur Synthese maßgeschneiderter Verbindungen, z.B. von Modellkomplexen für katalytische Prozesse, sein, insbesondere auch zum gezielten Aufbau von Heterometallverbindungen. Reaktionen von elektrophilen mit nucleophilen Komplexen, zahlreiche Umsetzungen von (funktionalisierten) Kohlenwasserstoffen mit Metallkomplexen, die zur Zeit besonders aktuellen Komplexe mit Acetylid- und Carbido-Brücken sowie metallorganische Polymere, von denen man vorteilhafte Materialeigenschaften erwarten kann, werden behandelt. Die Bedeutung dieser Komplexe hat Chisholm<sup>[1]</sup> wie folgt formuliert: „Central to the development of polynuclear and cluster chemistry are bridging ligands and central to organometallic chemistry are metal-carbon bonds. Thus, bridging hydrocarbyl ligands hold a pivotal position in the development of dinuclear and polynuclear organometallic chemistry“.

### 1. Einleitung

Komplexe mit Kohlenwasserstoffen als Brücke zwischen Metallatomen waren schon bald nach Beginn der modernen metallorganischen Chemie bekannt. Sie entstehen beispielsweise bei Reaktionen von Metallcarbonylen mit Alkinen<sup>[2]</sup> oder durch Dimerisierung von Dicyclopentadienylrhodium<sup>[3a]</sup>. Cyclopolymere wie Cyclooctatetraen können als Brücke zwischen zwei Eisen-, Cobalt- oder Platinatomen<sup>[3b]</sup> auftreten. Mit der Synthese von Komplexen mit Polymethylen-Brückenliganden, die aus  $\alpha,\omega$ -Dibromalkanen und  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$  hergestellt wurden, war der erste gezielte Syntheseweg aufgezeigt<sup>[4]</sup>.

Warum sind Komplexe mit Kohlenwasserstoffbrücken von großem Interesse? Sie sind Modellsubstanzen für Zwi-

schenschritten bei der Fischer-Tropsch-Synthese<sup>[5]</sup>, bei der Polymerisation von Alkenen<sup>[6a]</sup> und Alkinen<sup>[6b]</sup> sowie für an Metalloberflächen chemisorbierte, ungesättigte Kohlenwasserstoffe<sup>[7]</sup> – ein erster Schritt bei heterogenen Katalysen. Es können gezielt Heterometallverbindungen aufgebaut werden, die Vorläufer für heterogene Katalysatoren mit unterschiedlichen Metallen im stöchiometrischen Verhältnis sein können<sup>[8]</sup>. Auch „späte“ und „frühe“ Übergangsmetalle, z.B. Cobalt und Zirkonium<sup>[9]</sup>, können über Kohlenwasserstoffe miteinander verknüpft werden. In metallorganischen Polymeren können ungesättigte Kohlenwasserstoffe als elektronische Brücken<sup>[10]</sup> (molekulare Drähte<sup>[11]</sup>) zwischen den Metallatomen fungieren. Elektrochemische Untersuchungen an Verbindungen mit  $\pi$ -Ligandenbrücken geben Einblick in den intramolekularen Elektronenübergang zwischen zwei Metallatomen<sup>[12]</sup>.

Wegen der Vielzahl der heute bekannten Komplexe mit Kohlenwasserstoffbrücken kann dieser Aufsatz nicht vollständig sein; z.B. sollen Cluster und mehrkernige Komplexe

[\*] Prof. Dr. W. Beck, B. Niemer, M. Wieser  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-80333 München  
Telefax: Int. + 89/5902-451

mit Metall-Metall-Bindung oder unterstützenden Brückenliganden<sup>[9b, 13, 14]</sup> im wesentlichen unberücksichtigt bleiben. In den Vordergrund stellen wir hier Methoden zur Synthese von ( $\mu$ -Kohlenwasserstoff)-Komplexen ohne Metall-Metall-Bindung. In den bisher erschienenen Übersichtsartikeln sind diese Komplexe meist nach Verbindungstypen geordnet<sup>[3, 15–17]</sup>.

## 2. Reaktionen zwischen elektrophilen und nucleophilen Komplexen

In übersichtlicher und eindeutiger Weise bilden sich im allgemeinen die Zielverbindungen durch Kombination von metallorganischen Nucleophilen mit den entsprechenden Elektrophilen; es handelt sich fast ausschließlich um Reaktionen von kationischen mit anionischen Komplexen zu Neutralverbindungen. Für diese vom Prinzip her denkbar einfachen Reaktionen wurde von Kochi der Begriff Ionenpaar-Vernichtung (ion pair annihilation) eingeführt<sup>[18]</sup>.

Tabelle 1. Übersicht über die Verbindungsklassen, die in Abschnitt 2 besprochen werden [a].

Nucleophil	Elektrophil	Abschnitt
$[L_n(OC)_nM]^-$	$[(\pi-Z)ML_n]^+$	2.1.
$[L_nM(Z)Nu]^-$	$[(\pi-Z)ML_n]^+ / [ML_n]^+$	2.2.
$[L_nM(\pi-Z)]^-$	$[(\pi-Z)ML_n]^+$	2.3.
$[L_n(OC)_nM]^-$	$[(X-\pi-Z)ML_n]$	2.4.
$[L_nM(Z)]^-$	$[(X)ML_n]$	2.5.
$[L_nM] [19]$	$[(X-Z)ML_n]$	2.6.

[a]  $[L_nM(CO)_n]^-$  = Carbonylmetallat, z.B.  $[Re(CO)_5]^-$ , M = Metall, Z = Kohlenwasserstoff, Nu = nucleophiler Substituent, z.B. S, X = Halogenid, L = Ligand,  $[ML_n]^+$ , z.B.  $[Re(CO)_5]^+$ ,  $[L_nM]$ , z.B.  $\{(PPh_3)_3Pt\}$ , Cp =  $\eta^5-C_5H_5$ , Cp\* =  $\eta^5-C_5Me_5$ , Fp =  $[Fe(CO)_2Cp]$ , Fp\* =  $[Fe(CO)_2Cp^*]$ , Fc = Ferrocenyl.

Tabelle 1 faßt die in den folgenden Abschnitten besprochenen Reaktionen und verwendete Abkürzungen zusammen.



Wolfgang Beck wurde 1932 in München geboren. Er hat 1960 bei Professor W. Hieber an der Technischen Hochschule (TH) München promoviert. Nach seiner Habilitation an der TH München 1963 folgte er 1968 einem Ruf auf den Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie an der Universität München. Er erhielt ein Karl-Winnacker-Stipendium und den Chemiepreis der Akademie zu Göttingen. 1977 war er Gastprofessor an der University of Wisconsin in Madison. Seine Forschungsinteressen sind die Komplexchemie (Metallkomplexe von Pseudohalogeniden und Reaktionen an diesen koordinierten Liganden, Metallkomplexe von biologisch wichtigen Liganden sowie von Farbstoffen) und die metallorganische Chemie.

Burkhard Niemer, geboren 1962 in Essen, studierte von 1981 bis 1987 Chemie an den Universitäten Gießen und München. 1990 wurde er bei Prof. W. Beck mit einer Arbeit über Komplexe mit Kohlenwasserstoffbrücken promoviert. Nach einem Forschungsaufenthalt bei Prof. H. D. Kaesz in Los Angeles kehrte er 1992 wieder nach München zurück.

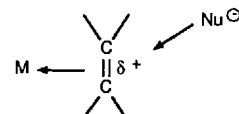
Michael Wieser, geboren 1965 in München, studierte von 1984 bis 1990 Chemie an der Technischen Universität und der Universität München. Er arbeitet zur Zeit an einer Dissertation bei Prof. W. Beck über das Thema dieses Aufsatzes.

## 2.1. Reaktionen zwischen ungesättigten Kohlenwasserstoffliganden in Komplex-Kationen und Carbonylmetallaten sowie Redoxreaktionen

### 2.1.1. Additionsreaktionen

Die Addition von organischen Nucleophilen an koordinierte ungesättigte Kohlenwasserstoffe ist eine der am besten untersuchten und grundlegenden Reaktionen in der metallorganischen Chemie<sup>[20]</sup>. Sie wird häufig in der organischen Synthese<sup>[21]</sup> angewendet und ist auch bei industriellen Prozessen, z.B. dem Wacker-Verfahren<sup>[22]</sup>, ein wichtiger Schritt.

Der ungesättigte Kohlenwasserstoff, beispielsweise ein Olefin, wird durch Koordination an ein Übergangsmetallatom aktiviert (positiviert) und damit einem nucleophilen Angriff zugänglich (Schema 1). Diese Reaktionen zeichnen

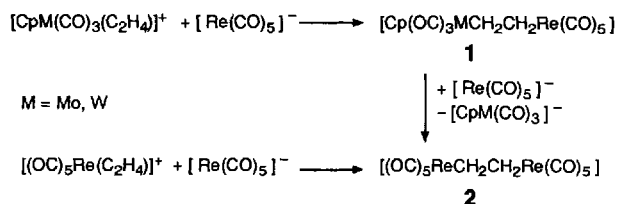


Schema 1. Nucleophiler Angriff an einem durch Koordination aktivierten Kohlenwasserstoff.

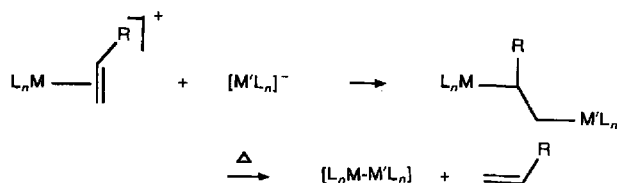
sich durch hohe Regio- und Stereospezifität aus; diese Beobachtung wird auch durch theoretische Studien gestützt<sup>[20a, g, 23]</sup>. Davies, Green und Mingos formulierten allgemeine, inzwischen etablierte Regeln, mit denen vorhergesagt werden kann, daß geradzahlig koordinierte ( $\eta^2, \eta^4 \dots$ ) und nichtcyclische Kohlenwasserstoffe bevorzugt angegriffen werden (DGM-Regeln: „even before odd“ und „open before closed“).

Die Addition von metallorganischen Nucleophilen (Carbonylmetallaten) an ungesättigte Kohlenwasserstoffliganden von kationischen Komplexen eröffnete einen gezielten Weg zu unterschiedlichen Verbindungen mit Kohlenwasserstoffbrücken<sup>[24]</sup>. Das erste Beispiel für diesen Reaktionstyp fanden wir durch Umsetzung von  $[CpM(CO)_3(\eta^2-C_2H_4)]^+$

(M = Mo, W) mit  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^{-[25]}$ . Dieser Reaktionsweg zu  $(\mu\text{-C}_2\text{H}_4)$ -Komplexen wie **1** wurde zuvor von Ellis kurz diskutiert<sup>[26]</sup>. Interessanterweise läßt sich die  $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{M}$ -Einheit in Komplex **1** durch das stärkere Nucleophil  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^{-[27]}$  substituieren. Verbindung **2** ist direkt durch Umsetzung von  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^+$  mit  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  erhältlich<sup>[28]</sup>. Der kationische Ethen-Rheniumkomplex ist unter sehr milden Bedingungen (1 bar, Raumtemperatur) aus  $(\text{OC})_5\text{Re}[\text{FBF}_3]$  und Ethen zugänglich<sup>[28, 29]</sup>.

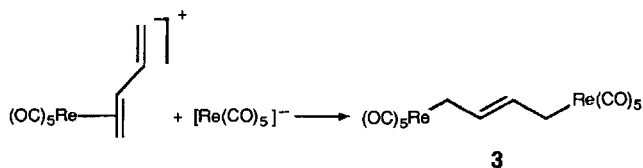


Entsprechend Schema 2 könnte eine Reihe von ( $\mu$ -Ethen)-Komplexen erhalten werden. Dabei wurden die kationischen Alken-Komplexe  $[(OC)_5M(\eta^2-CH_2=CHR)]^+$  ( $M = Mn, Re$ ),  $[CpM(CO)_3(\eta^2-C_2H_4)]^+$  ( $M = Mo, W$ ),  $[(\eta^6-C_6H_6)_Ru(PMe_3)_2(\eta^2-C_2H_4)]^+ [30]$  und die Anionen  $[M(CO)_3]^-$  ( $M = Mn, Re$ ),  $[CpM(CO)_3]^-$  ( $M = Mo, W$ ) und  $[CpRu(CO)_2]^-$  eingesetzt. ( $\mu$ -Alken)-Komplexe zersetzen sich beim Erhitzen im allgemeinen unter Eliminierung des Olefins und Bildung eines Dimetallkomplexes mit M-M-Bindung (Verbindung 2 zersetzt sich erst bei 140 °C!).



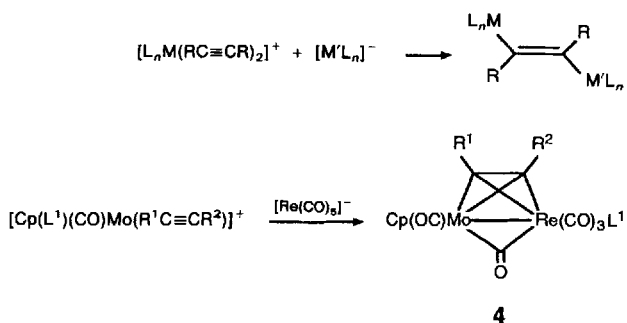
Schema 2. Synthese und Zersetzung von Komplexen mit Ethylenbrücke.

Die Addition von  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  an den  $\eta^2$ -koordinierten Butadienliganden in  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2)]^+$  führt zum ( $\mu$ -But-2-en-1,4-diyl)-Komplex **3** als stabilem Produkt<sup>[31]</sup>.



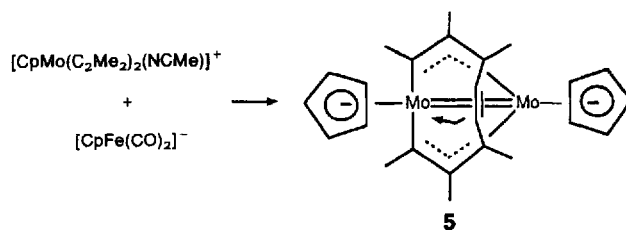
( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -Alkin)Komplexe entstehen bei der Umsetzung von kationischen Alkin-Komplexen als elektrophile Komponenten nach Schema 3<sup>[32]</sup>. Alkin-Molybdänkomplexe, in denen das Alkin als Vier-Elektronen-Donor wirkt<sup>[33]</sup>, bilden mit Pentacarbonylrhenat dagegen die Heterodimetalltetrahedrane 4<sup>[34]</sup>. Mit unsymmetrisch substituierten Alkinen lassen sich auf diesem Weg chirale Dimetalltetrahedrane mit vier verschiedenen Eckatomen aufbauen. Bemerkenswert ist bei diesen Reaktionen die unter sehr milden Bedingungen

ablaufende Eliminierung von CO aus dem  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Anion und die Wanderung des  $\text{L}^1$ -Liganden vom Mo- zum Re-Atom. Entsprechende Reaktionen wurden mit  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ ,  $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^-$  [34b] und  $[\text{Ir}(\text{CO})_4]^-$  [35] durchgeführt.

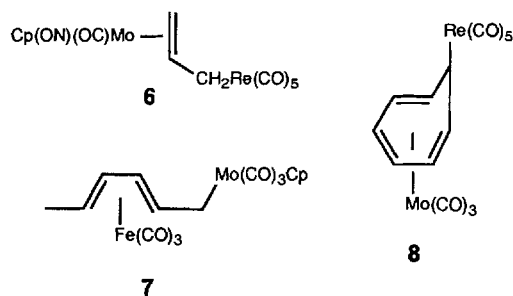


Schema 3. Bildung von  $(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-Alken})$ -Komplexen (oben) und Tetrahedranen (unten) aus Alkinkomplexen. R = COOMe, Me;  $\text{M}'\text{L}_n = \text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5$ ;  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ;  $\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}(\text{PMe}_3)_2\text{Zr}$ , ...  $\text{L}^1 = \text{CO}$ ,  $\text{PPh}_3$ ;  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ;  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ .

Nach Arbeiten von Green et al.<sup>[36a]</sup> wirkt das Anion  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$  im Gegensatz zu  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  und  $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^-$  gegenüber den kationischen Alkin-Molybdänkomplexen  $[\text{Cp}(\text{L})\text{Mo}(\text{MeC}\equiv\text{CMe})_2]^+$  als Reduktionsmittel. Bei der Reaktion entstehen  $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2]$  und das 17-Elektronen-Radikal<sup>[36b]</sup>  $[\text{CpMo}(\text{MeC}\equiv\text{CMe})_2]$ , das Dimere mit  $\text{C}_6$ - oder  $\text{C}_8$ -Brücken liefert, beispielsweise **5** (Fly-over-Komplexe, vgl. auch Abschnitt 2.1.2).

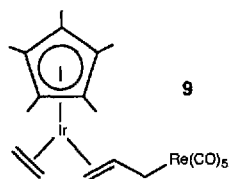


Metallorganische Nucleophile, vor allem  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ , lassen sich auch an kationische Komplexe mit Allyl-<sup>[37]</sup>,  $\eta^4$ -Dien-<sup>[38]</sup>, Trimethylenmethan-<sup>[38, 39]</sup>, Dienyl-<sup>[18, 39, 40]</sup>, Benzol-<sup>[41, 42]</sup>, Cycloheptatrien-<sup>[43]</sup> und Tropylium-Liganden<sup>[38]</sup> addieren. In allen Fällen entstehen Homo- und Heterodimetallkomplexe mit  $\sigma, \pi$ -Kohlenwasserstoffbrücken wie 6–8. Die erste Addition eines Carbonylmetailats an einen *cyclischen* Kohlenwasserstoffliganden (Cycloheptatrien) beobachteten Angelici et al.<sup>[43]</sup>.



Die Reaktion des chiralen Allylkomplexes  $[\text{CpMo}(\text{CO})(\text{NO})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$  mit  $[\text{M}(\text{CO})_5]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) erfolgt ebenso stereospezifisch wie Umsetzungen mit organischen Nucleophilen<sup>[44]</sup> unter Bildung eines Isomers (**6**,  $\text{M} = \text{Re}$ ), was durch theoretische Berechnungen gestützt wird<sup>[45]</sup>.

Das Kation  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$  ist eine Testsubstanz für die DGM-Regeln<sup>[46]</sup>.  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  addiert sich – vermutlich aus sterischen Gründen<sup>[46]</sup> – entgegen diesen Regeln am terminalen C-Atom des Allylliganden unter Bildung von **9**, das durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde<sup>[47]</sup>. Bei der Reaktion des Ir-Kations mit organischen Nucleophilen entstehen Metallacyclobutane durch selektive Addition am zentralen C-Atom des Allylliganden<sup>[46]</sup>.



Die Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß der Angriff des metallorganischen Nucleophils am  $\pi$ -gebundenen Kohlenwasserstoff stets *exo* bezüglich des Metallatoms erfolgt. Ein MoRu-Komplex mit  $\eta^1:\eta^6$ -Cycloheptatrienbrücke entsteht überraschenderweise bei der Reaktion von  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Br}]$  mit  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2]^-$  unter intermolekularer CO-Übertragung<sup>[48]</sup>. ( $\mu\text{-}\eta^6:\eta^1\text{-C}_7\text{H}_7$ )-Komplexe zeigen temperaturabhängige NMR-Spektren aufgrund ihres dynamischen Verhaltens in Lösung<sup>[38, 48]</sup>.

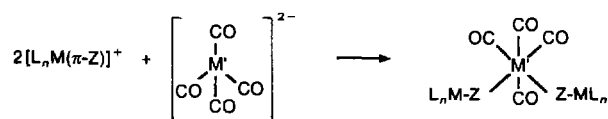
Das Addukt aus  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Mn}(\text{CO})_3]^+$  und  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  ist ein Paradebeispiel für fluktuierendes Verhalten bei metallorganischen Verbindungen<sup>[41, 42]</sup>. Als Übergangszustand der Fluktuation vermuten wir eine Struktur mit Benzolbrücke,  $[(\text{OC})_3\text{Mn}^-(\mu\text{-}\eta^4:\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Re}^+(\text{CO})_5]$ , mit je 18 Valenzelektronen an den Metallatomen. An  $\sigma,\pi$ -Umlagerungen besteht großes theoretisches und praktisches Interesse aufgrund ihrer Bedeutung in homogenkatalytischen Prozessen<sup>[49]</sup>.

Alternativ dazu kann für den MnRe-Komplex auch ein Übergangszustand mit  $\pi,\pi$ -Benzolbrücke oder ein Kontakt-Ionenpaar diskutiert werden. Benzol als planare Brücke kennt man beispielsweise in den zweikernigen Tripeldeckerkomplexen  $[(\text{CpV})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ <sup>[50]</sup> und  $[(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_3\text{Cr}_2]$ <sup>[51]</sup>. Auch bei der Formulierung als Kontakt-Ionenpaar haben beide Metallatome Edelgaskonfiguration.

Mit  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Ru}(\text{CO})_3]^+$  reagiert  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  zuerst – den DGM-Regeln entsprechend – am terminalen C-Atom des Dienylliganden. Durch Umlagerung in Lösung – vermutlich eine H-Wanderung – entsteht ein  $\mu\text{-}\eta^1:\eta^4$ -Cyclohexadien-Komplex, in dem das  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Komplexfragment an einem  $\text{sp}^2$ -C-Atom gebunden ist<sup>[40]</sup>.

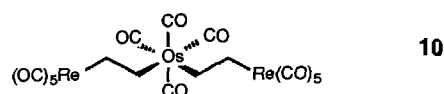
An ein Manganatom koordiniertes Thiophen ist ebenfalls gegenüber Pentacarbonylrhenat aktiviert. Bei der Umsetzung entsteht  $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\mu\text{-}\eta^4:\eta^1\text{-C}_4\text{H}_4\text{S})\text{Re}(\text{CO})_5]$ , bei dem das  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Komplexfragment an ein dem Schwefelatom benachbarten Kohlenstoffatom gebunden ist<sup>[42]</sup>. Bei der Reaktion von  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  und  $[\text{HW}(\text{CO})_5]^-$  mit  $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})]^+$  wird dagegen ein Hydrid an den Thiophenliganden addiert<sup>[52]</sup>.

Die konsequente Erweiterung dieses Synthesekonzepts auf metallorganische Dianionen als Nucleophile führte zu dreikernigen Heterometallkomplexen mit zwei Kohlenwasserstoffbrücken (Schema 4).

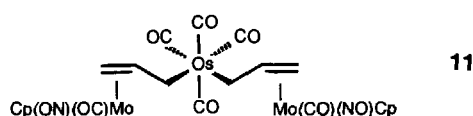


Schema 4. Synthese von Trimetallkomplexen aus metallorganischen Kationen und dianionischen Carbonylmetallaten.

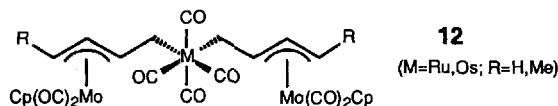
Durch Umsetzung von  $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$  oder  $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$  mit den Kationen  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ ,  $[\text{Cp}(\text{OC})(\text{ON})\text{Mo}(\text{C}_3\text{H}_5)]^+$ ,  $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\text{dien})]^+$ ,  $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{dienyl})]^+$ ,  $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})]^+$ ,  $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ ,  $[(\text{OC})_3\text{M}(\text{C}_7\text{H}_7)]^+$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) wurden die Komplexe **10–17** synthetisiert<sup>[53]</sup>. Ebenso lassen sich  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}]$



**10**

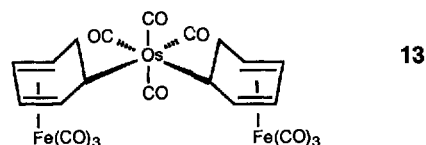


**11**

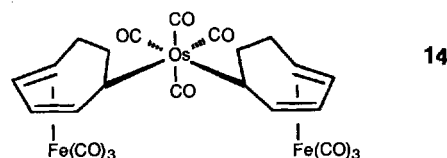


**12**

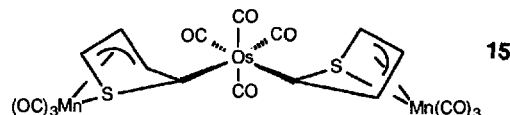
( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ )



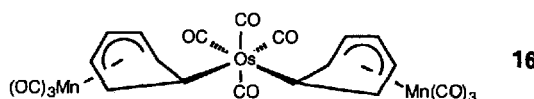
**13**



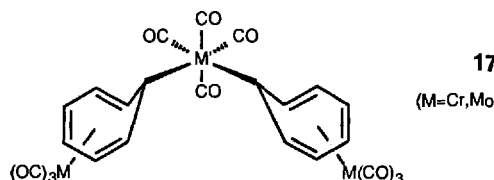
**14**



**15**



**16**



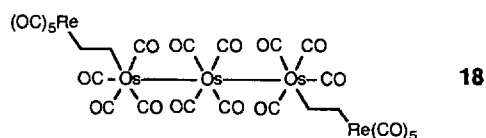
**17**

( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ;  $\text{M}' = \text{Ru}, \text{Os}$ )

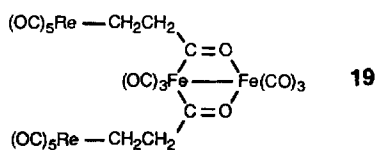
$(C_2H_4)]^{2+}$ ,  $[Cp(OC)_2Re(C_3H_5)]^+$ ,  $[(OC)_4M(C_3H_5)]^+$  ( $M = Fe, Ru$ ) und  $[Cp^*Ir(C_2H_4)(C_3H_5)]^+$  zweimal an  $[Os(CO)_4]^{2-}$  addieren<sup>[47]</sup>.

Die  $Re(CO)_5$ -Gruppe ist isolobal zum Methylrest, so daß Verbindung **10** nach Hoffmann<sup>[54]</sup> als 4-Osma-1,7-dirhena-*n*-heptan bezeichnet werden kann. Röntgenstrukturanalysen ergaben, daß die Kohlenwasserstoffbrücken am Os-Atom, in Analogie zu  $[Me_2Os(CO)_4]$ , stets *cis*-Stellung einnehmen<sup>[55]</sup>. Die am Os-Atom gebundenen Kohlenstoffatome in **13–15** sind stereogen. In Lösung lassen sich Diastereomere nachweisen, während in den röntgenographisch untersuchten Kristallen von **14** und **15** die an das Os-Atom  $\sigma$ -gebundenen C-Atome die gleiche Konfiguration aufweisen. Überraschenderweise zeigt auch der dreikernige Komplex **16** wie Verbindung  $[(OC)_5Re(\mu-\eta^1:\eta^5-C_6H_6)Mn(CO)_3]$  fluktuierendes Verhalten in Lösung.

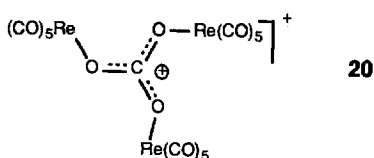
Der fünfkernige Komplex **18** mit zwei Ethylenbrücken<sup>[53b]</sup> entsteht durch Addition von  $[(OC)_5Re(\eta^2-C_2H_4)]^+$  an das dreikernige Dianion  $[Os_3(CO)_{12}]^{2-}$ , das durch Deprotonierung des entsprechenden Hydrids<sup>[56]</sup> erhalten wurde. Komplex **18** kann als 4,5,6-Triosma-1,9-dirhena-*n*-nonan bezeichnet werden.



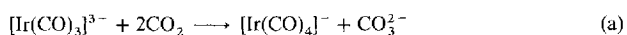
Bei der Umsetzung des Dianions  $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$  mit einem kationischen Ethylen-Rheniumkomplex entsteht dagegen Komplex **19** mit zwei Acylbrücken, da im Vergleich zur Os-C-Bindung die Fe-C-Bindung weniger stabil ist und somit CO in die Fe-C-Bindung unter Bildung von **19** inseriert<sup>[57]</sup>. Analoge Komplexe mit organischen Substituenten an der Acyl-CO-Gruppe wurden von Fischer et al.<sup>[58]</sup> und Kaesz et al.<sup>[59]</sup> beschrieben.



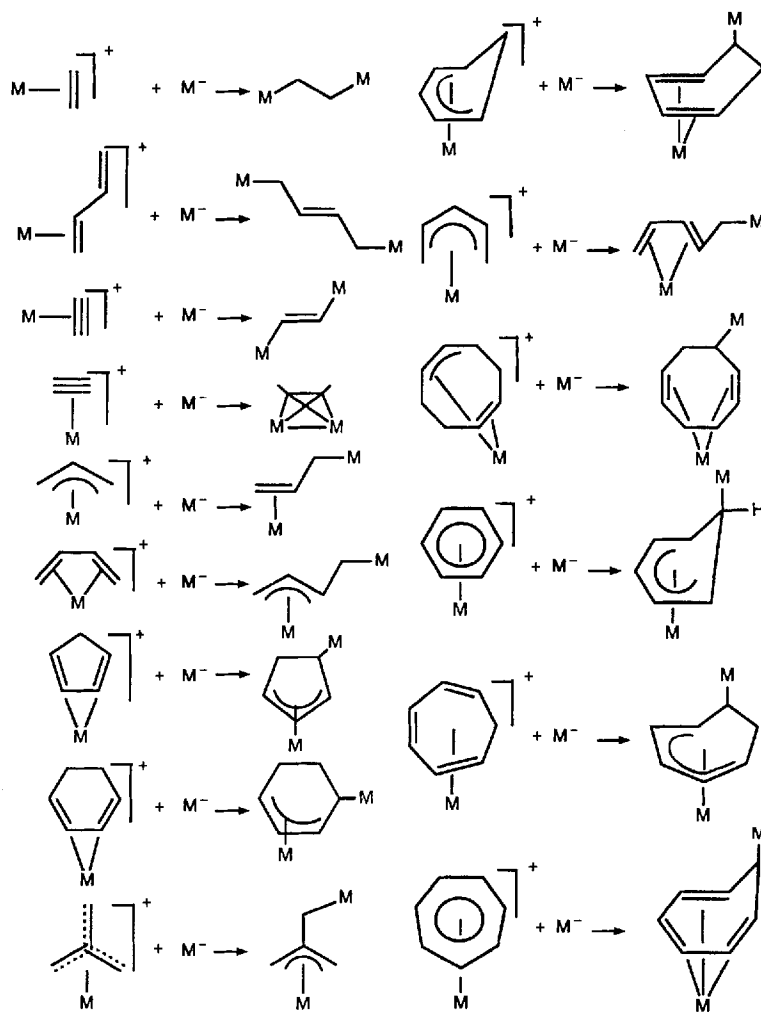
Durch Reaktion von hochreduzierten Anionen (Ellis-Verbindungen)<sup>[60]</sup> mit kationischen  $\pi$ -Komplexen könnten ebenfalls mehrkernige Komplexe zugänglich sein. Die Umsetzung von  $[Ir(CO)_3]^{3-}$  mit  $[(OC)_5Re(\eta^2-C_2H_4)]^+$  ergab jedoch unter Ethylenabspaltung den linearen, dreikernigen Hydrido-Heterometallkomplex  $[(OC)_5Re-Ir(H)(CO)_3Re(CO)_5]$  als Hauptprodukt<sup>[61]</sup>. Bei Kristallisationsversuchen fand sich überraschenderweise ein Kristall des chiralen, trismetallierten Carbonats **20** mit Windrad-Struktur. Die Ver-



bindung kann auch als Derivat eines Trihydroxycarbeniumions<sup>[62]</sup> aufgefaßt werden und könnte so mit Nucleophilen reagieren<sup>[62c]</sup>. Das Carbonat kann dabei aus  $CO_2$  nach Gleichung (a) entstehen<sup>[63]</sup>.



Zur Addition von metallorganischen Nucleophilen an  $\pi$ -koordinierte Kohlenwasserstoffe eignen sich besonders  $[Re(CO)_5]^-$  und  $[Os(CO)_4]^{2-}$ . Diese Anionen haben eine vergleichsweise hohe Nucleophilie<sup>[127]</sup> und die entstehende Metall-C- $\sigma$ -Bindung ist sehr stabil<sup>[64]</sup>. Röntgenstrukturanalysen an zahlreichen Komplexen ergaben fast konstante Metall-C- $\sigma$ -Bindungslängen von 2.2–2.3 Å. In Schema 5 sind die Additionen von Carbonylmatalaten an ungesättigte Kohlenwasserstoffliganden von kationischen Komplexen zusammengefaßt.

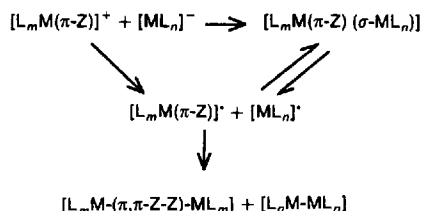


Schema 5. Addition von metallorganischen Nucleophilen  $M^-$  an  $\pi$ -gebundene Kohlenwasserstoffe in kationischen Komplexen.

Von Fischer et al.<sup>[65]</sup> wurden die Reaktionen kationischer Carbin-Komplexe mit Carbonylmatalaten untersucht; die Addition von  $[Co(CO)_4]^-$  an  $[Cp(OC)_2Mn\equiv CR]^+$  lieferte den Komplex  $[Cp(OC)_2Mn=C(R)-Co(CO)_4]$  mit Carbinbrücke.

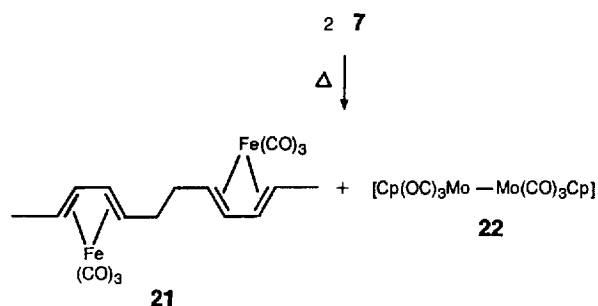
### 2.1.2. Nucleophile Addition oder Elektronentransfer zwischen Kation und Anion? Redoxreaktionen

Bei zahlreichen Reaktionen finden sich Hinweise auf eine Elektronenübertragung zwischen Kation und Anion. So entsteht bei Reaktionen mit  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  häufig  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$  als Nebenprodukt, mit  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  ist  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  sogar Hauptprodukt. Die Konkurrenz zwischen nucleophiler Addition und Elektronentransfer wurde insbesondere von Kochi et al. betont<sup>[18]</sup>. Bei diesen Reaktionen können 19-Elektronen- und 17-Elektronenkomplexe auftreten, die unter Bildung des nucleophilen Addukts, des C-C-Kupplungsprodukts oder des Dimers mit Metall-Metall-Bindung miteinander kombinieren können (Schema 6).



Schema 6. Z = ungesättigter Kohlenwasserstoff.

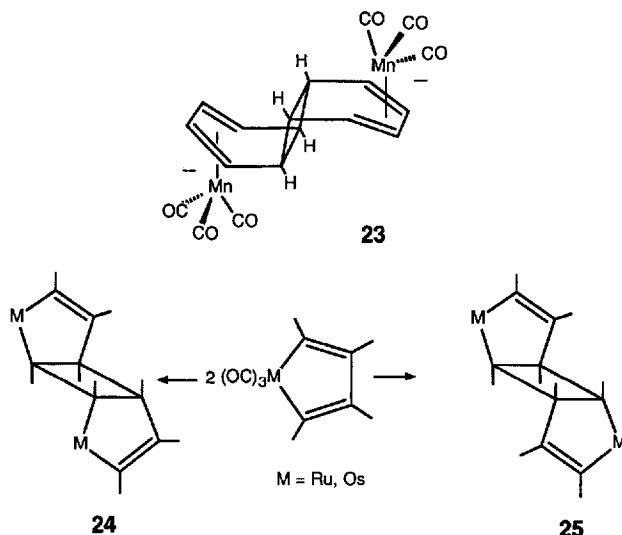
Beispielsweise bildet sich bei der Reaktion von  $[(\eta^5\text{-hexadienyl})\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$  mit  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$  das Heterometalladdukt **7**, das sich thermisch unter C-C-Kupplung zu **21** und dem Dimer **22** zersetzt<sup>[18]</sup>. Nach eingehenden, auch kinetischen Untersuchungen der Reaktion von  $[(\eta^5\text{-dienyl})\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$  mit  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$  kamen Kochi et al. zu dem Schluß, daß die nucleophile Addition gegenüber dem Elektronentransfer (SET) begünstigt ist<sup>[18]</sup>.



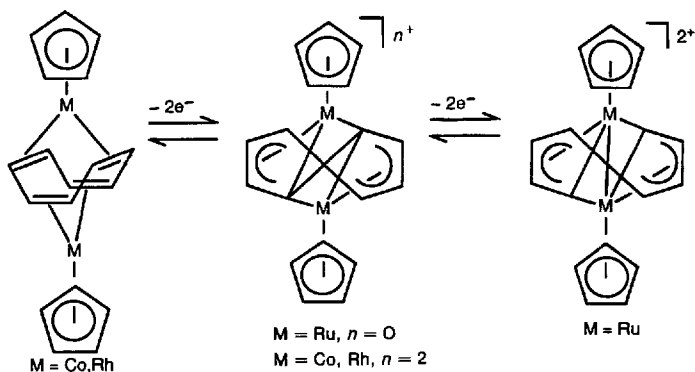
Bei der Umsetzung des Tropylium-Komplexes  $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$  mit metallorganischen Nucleophilen bildet sich häufig das C-C-Kupplungsprodukt<sup>[25b, 38]</sup>. Diese Bis(cycloheptatrienyl)-Komplexe entstehen auch aus dem Kation durch Reduktion mit Zn,  $\text{Cr}^{\text{II}}$ , Na/Hg und  $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ <sup>[66]</sup>.

Allgemein läßt sich feststellen, daß neutrale 17-Elektronen-Radikale bevorzugt unter Bildung eines Produkts mit Metall-Metall-Bindung dimerisieren. Bei Kupplungsreaktionen von 19-Elektronen-Radikalen mit  $\pi$ -Liganden entstehen dagegen Dimere mit C-C-verknüpften  $\pi$ -Liganden<sup>[67]</sup>. Beispiele dafür sind die Dimerisierungen von  $[\text{CpCo}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]$ <sup>[67]</sup>,  $[\text{Cp}_2\text{Rh}]$ <sup>[3a, 68]</sup>,  $[(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ <sup>[69]</sup>,  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )<sup>[25b, 66]</sup> und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{R}_6)\text{FeCp}]$ <sup>[70]</sup>. Die Reduktion des entsprechenden kationischen Carbin-Komplexes führt unter C-C-Kupplung zu dem

zweikernigen Biscarben-Komplex  $[(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{-C}(\text{NEt}_2)=\text{Cr}(\text{CO})_5]$ <sup>[71]</sup>. Durch Reduktion von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{-Mn}(\text{CO})_3]^+$  wurden die Dimetallkomplexe  $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Mn}(\text{CO})_3]$  und  $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_6\text{H}_6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Mn}(\text{CO})_3]^{2-}$  **23** ([2 + 2]-Cyclodimerisierung von koordiniertem Benzol) synthetisiert<sup>[72a]</sup>. [2 + 2]-Cycloaddition von 16-Elektronen-Osma- und Ruthenacyclopentadien führt zu Komplex **24** und seinem Isomer **25** mit „trans“-Struktur<sup>[72b]</sup>. Ein  $\text{Mn}_2$ -Komplex mit  $\eta^5\text{:}\eta^5$ -Dicyclohexadienylbrücke entsteht als Nebenprodukt bei der Reaktion von  $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)]^+$  mit  $\text{AlMe}_3$ <sup>[73]</sup>. Auch die 17-Elektronen-Radikalkationen  $[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ <sup>[74]</sup> und  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{R})=\text{CR}_2)]^+$ <sup>[75]</sup> gehen C-C-Kupplungsreaktionen ein.



Die Oxidation von  $[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{ML}_n]$ -Komplexen lieferte die zweikernigen Komplexe  $[\text{M}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_8\text{H}_8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{M}]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ,  $\text{RhCp}$ ,  $\text{CoCp}^*$ ) und weitere interessante Folgeprodukte<sup>[76]</sup>. Sehr bemerkenswert sind die von Geiger, Salzer et al. beobachteten Strukturveränderungen der Cyclooctatetraenbrücke bei der reversiblen Oxidation der Pseudo-Tripeldecker-Komplexe  $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{M}(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)\text{M}(\text{C}_5\text{R}_5)]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ; Schema 7)<sup>[77]</sup>. Für Cyclooctatetraen als Brückenligand sind unterschiedliche Bindungsmodi bekannt<sup>[78]</sup>. Interessant ist auch die Oxidation von  $[\text{CpRu}(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)\text{RuCp}]$ , die unter Insertion der beiden Ru-Atome in eine C-C-Bindung der Cyclooctatetraenbrücke zu einem sogenannten Fly-over-Komplex führt<sup>[79]</sup>.



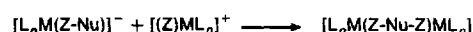
Schema 7. Strukturveränderung im  $\text{C}_8\text{H}_8$ -Liganden bei der Oxidation.

Fly-over-Komplexe wie **5** können auch durch Reduktion von kationischen Bis(alkin)-Molybdänkomplexen<sup>[36b, 80]</sup> entstehen. Bei Versuchen, den Sandwich-Komplex [CpV(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)] aus C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>2-</sup> herzustellen, entstanden unter C-C-Kupplung drei Isomere von [CpV(μ-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)VCp]<sup>[81]</sup>. Durch Ein-Elektronen-Oxidation oder -Reduktion induzierte Dimerisierungen von π-koordinierten Kohlenwasserstoffen wurden von Connelly ausführlich in einem Übersichtsartikel beschrieben<sup>[82]</sup>.

Die C-C-Kupplung von zwei Cp-Liganden gelingt durch Lithiierung von [CpMn(CO)<sub>3</sub>] und anschließende Oxidation mit CuCl<sub>2</sub><sup>[83a]</sup>. Durch reduktive C-C-Kupplung von [BrCCo<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>] lassen sich zwei CCo<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>-Einheiten verknüpfen<sup>[83b]</sup>.

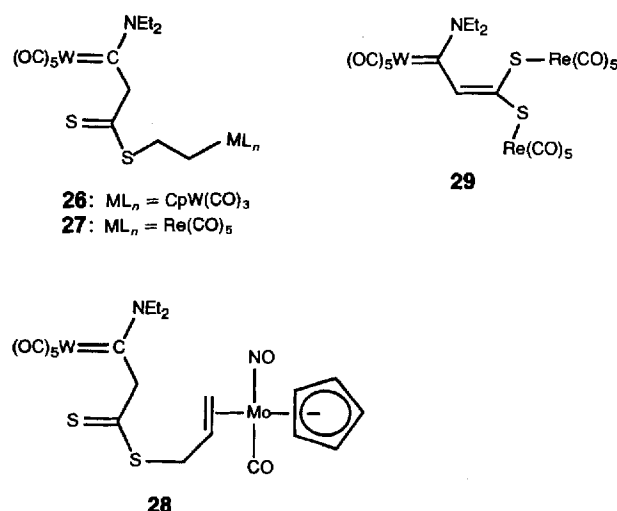
## 2.2. Reaktionen zwischen Komplex-Anionen mit nucleophilem Heteroatomliganden und koordinierten ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder metallorganischen Lewis-Säuren

In diesem Abschnitt sollen Reaktionen gemäß Schema 8 besprochen werden.



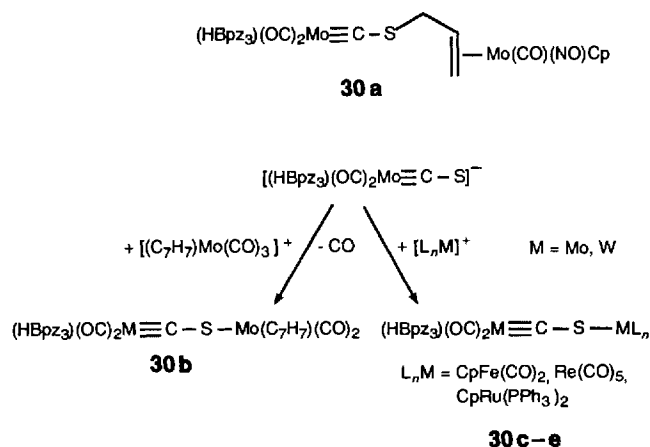
Schema 8. Nu = Nucleophil.

Raubenheimer et al. konnten zeigen, daß sich an den anionischen Fischer-Carben-Komplex [(OC)<sub>5</sub>Cr=C(OEt)CH<sub>3</sub>]<sup>-</sup> CS<sub>2</sub> addiert und das CS<sub>2</sub>-Addukt am Schwefelatom alkyliert werden kann<sup>[84]</sup>. Als Alkylierungsmittel für Fischer-Metallcarbendithiolate können beispielsweise die Komplexe [(OC)<sub>5</sub>Re(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>, [CpW(CO)<sub>3</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> und [Cp(OC)(ON)Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>+</sup> oder [Re(CO)<sub>5</sub>]<sup>+</sup> eingesetzt werden. Je nach Verwendung von ein oder zwei Äquivalenten Base entstehen Di- oder Trimetallkomplexe wie **26**–**29**<sup>[85, 86a]</sup>.



Ein weiteres Beispiel für diesen Reaktionstyp ist die Addition des anionischen Thiocarbon-Komplexes [(HBpz<sub>3</sub>)(OC)<sub>2</sub>M(CS)]<sup>-</sup> (M = Mo, W; pz = 3,5-Dimethylpyrazol-1-

yl)<sup>[87]</sup> an ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder an das Metallatom in kationischen Komplexen, z.B. unter Bildung von **30a**, **b**<sup>[85, 86b]</sup>. Mit kationischen, metallorganischen Lewis-Säuren entstehen die seltenen<sup>[88]</sup> Komplexe **30c–e** mit Thiocarbonylbrücken<sup>[85, 86b]</sup>.

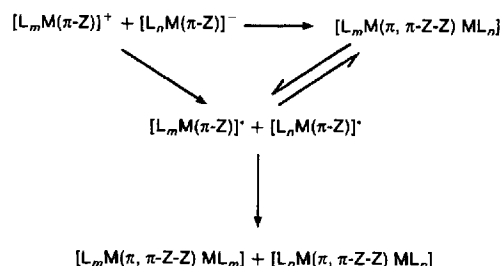


Das Carboxylat-Anion [Cp(OC)(Ph<sub>3</sub>P)Fe-COO]<sup>-</sup> läßt sich mit dem kationischen Ethylen-Komplex [(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Fe(CO)(L)Cp]<sup>+</sup> „verestern“ unter Bildung eines Komplexes mit Carboxyethylenbrücke [Cp(OC)(Ph<sub>3</sub>P)Fe-C(O)-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Fe(CO)(L)Cp]<sup>[89]</sup>.

Addukte von tertiären Diphosphanen und [(OC)<sub>3</sub>Cr(η<sup>7</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]<sup>+</sup> reagieren mit dem kationischen Eisenkomplex [CpFe(CO)<sub>2</sub>(thf)]<sup>+</sup> unter Bildung eines FeCr-Komplexes mit η<sup>6</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)-Brücke<sup>[90]</sup>.

## 2.3. C-C-Kupplungsreaktionen

Durch C-C-Verknüpfung koordinierter nucleophiler und elektrophiler Kohlenwasserstoffe lassen sich zahlreiche Komplexe mit Kohlenwasserstoffbrücken aufbauen (Schema 9). Die C-C-Kupplung metallkoordinierter Kohlenwas-



Schema 9. C-C-Verknüpfung von Kohlenwasserstoffliganden Z.

terstoffe in kationischen und anionischen Komplexen wurde erstmals von Kane-Maguire et al. beschrieben<sup>[91]</sup>. Die Addition von Li-Ferrocen an den Cyclohexadienylliganden von [(OC)<sub>3</sub>Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>)]<sup>+</sup> führt zu Komplex **31**. In Tabelle 2 sind weitere elektrophile und nucleophile Ausgangsverbindungen zusammengefaßt, die unter anderem zu den Verbindungen **31**–**38** führen.

Eine große Zahl von mehrkernigen Komplexen kann aus dem Anion von Bis(tricarbonylchrom)diphenylmethan her-

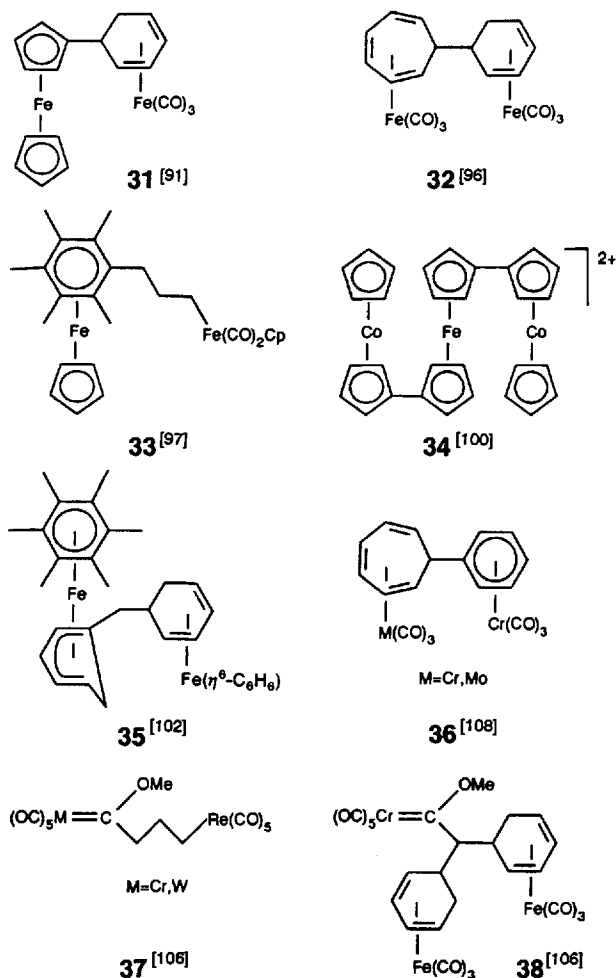
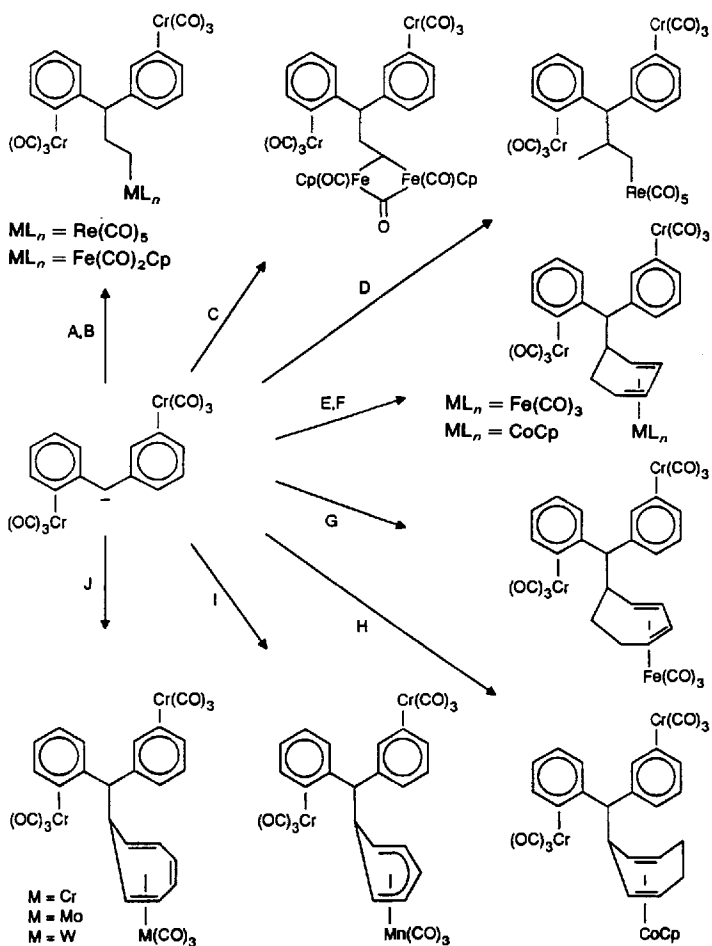


Tabelle 2. C-C-Kupplungsreaktionen von metallkoordinierten Kohlenwasserstoffen.

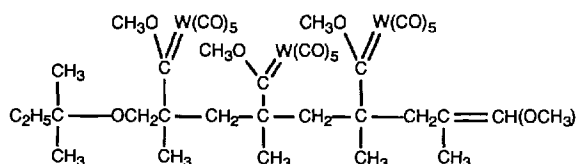
Elektrophil	Nucleophil	Lit.
$[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{cyclohexadienyl})]^+$	$[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{cyclohepta-1,3-dien-5,7-dion})]^-$	[92]
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Br})]$	$[(\text{OC})_3\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})]$	[93]
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})]$	$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})]$	[94]
$[(\text{OC})_3\text{M}(\text{cycloheptatrienyl})]^+$	$[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{cycloheptatrienyl})]^-$	[95]
M = (Cr, Mo, W)		
$[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{cyclohexadienyl})]^+$	$[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{cycloheptatrienyl})]^-$	[96]
$[(\text{OC})_2\text{CpFe}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$	$[\text{CpFe}(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_5\text{CH}_2)]$	[97]
$[(\text{OC})_3\text{FeCp}]^+$		
$[(\text{OC})_2\text{CpFe}(\text{CHOMe})]^+$	$[\text{CpFe}(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_5\text{CH}_2)]$	[98 a]
$[\text{Fe}_2(\text{CO})_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CO})]$	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_2\text{Cp}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}=\text{CH}_2)]$	[98 b]
$(\mu\text{-C-CH=CHOEt})^+$		
$[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{methoxycyclohexadienyl})]^+$	$[(\text{OC})_2\text{CpMo}(\text{cyanhexenyl})]^-$	[99]
$[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})]$	[100]
	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})_2\text{Fe}]$	
$[(\text{OC})_3\text{M}(\text{cyclohexadienyl})]^+$	$[\text{Cp}_2\text{Co}]$	[101]
(M = Fe, Ru)	$[\text{L}_n\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)]$	
$[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Fe}(\text{cyclohexadienyl})]^+$	$[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Fe}\{\text{C}_6\text{Me}_6(\text{=CH}_2)\}]$	[102]
$\text{L}_n\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{I})$	$[\text{L}_n\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C-SnR}_3)]$	[103]
$(\text{OC})_3\text{Cr}(\text{RC}_6\text{H}_4\text{Cl})$	$[(\text{OC})_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Li})]$	[104]
$[(\text{OC})_3\text{M}(\text{cycloheptatrienyl})]^+$	$[\text{FeC}(\text{O})\text{CH}_2]^-$	[105]
(M = Cr, Mo, W)	$[(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{CpFeC}(\text{O})\text{CH}_2]^-$	
$[(\text{OC})_2\text{CpFe}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$	$[(\text{OC})_3\text{M}=\text{C}(\text{OMe})\text{CH}_2]^-$	[106]
$[(\text{OC})_3\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$	M = Cr, W	
$[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{cyclohexadienyl})]^+$		
$[(\text{OC})_3\text{M}(\text{cycloheptatrienyl})]^+$	$[(\text{OC})_3\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{CH}_2]^{2-}$	[106 b]
(M = Cr, Mo, W)		
$[(\text{OC})_3\text{M}(\text{cycloheptatrienyl})]^+$	$[(\text{OC})_3\text{Mn}(\text{cycloheptatrienyl})]^-$	[107]
(M = Cr, Mo, W)	$[(\text{OC})_3\text{Mn}(\text{cyclooctatrienyl})]^-$	
	$[(\text{OC})_3\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_8)]^-$	
	$[(\text{OC})_3\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Li})]$	
	$[(\text{OC})_3\text{Cr}(\text{benzothiophen})]^-$	
$[(\text{OC})_3\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$	$[(\text{OC})_3\text{Cr}(\text{indenyl})]^-$	[108]
$[(\text{OC})_3\text{M}(\text{cycloheptatrienyl})]^+$	$[(\text{OC})_3\text{Cr}(\text{diphenylmethan})]^-$	
(M = Cr, Mo, W)	$[(\text{OC})_3\text{Cr}(\text{fluoren})]^-$	

gestellt werden<sup>[109]</sup> (Schema 10). Die Addition des Tropylium-Ions an Tricarbonylcycloheptatrieneisen führt zu polymeren Komplexen<sup>[110]</sup>.



Von Rosenblum et al. wurden auch C-C-Kupplungen von  $\sigma$ -gebundenen Allylliganden mit kationischen  $\pi$ -Komplexen, beispielsweise  $[(\text{OC})_2\text{CpFe}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  und  $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_7)]^+$ , beschrieben<sup>[111,112]</sup>. Der kationische Methyl-Eisenkomplex  $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{CH}_2]^+$  lässt sich an ungesättigte  $\sigma$ -gebundene Vinyl- und Allylliganden unter Bildung von zweikernigen Eisenkomplexen addieren<sup>[112,113]</sup>. Kationische Vinyliden-Eisen- oder Rutheniumkomplexe (sowie 2-Ferrocenylpropen) können dimerisieren oder mit Acetylid-Komplexen reagieren<sup>[114]</sup>. In derselben Weise kann (1,3-Diferrocenylallyl)<sup>+</sup> an 2,4-Bis(ferrocenyl)penta-1,3-dien angreifen<sup>[115]</sup>. Ein neuartiges tricyclisches Dicarben, das zwei  $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ -Komplexfragmente verbrückt, erhielten Herrmann et al. durch [2 + 2]-Cycloaddition von Cyclopentadienyliden (aus Diazocyclopentadien)<sup>[116]</sup> in Gegenwart von  $[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}(\text{thf})]$ . Macomber et al. verwendeten  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carben-Komplexe als Elektrophile und bauten durch Reaktion mit in  $\alpha$ -Position deprotonierten Carben-Komplexen zahlreiche Di- und sogar Tricarben-Komplexe wie **39** auf<sup>[117]</sup>.





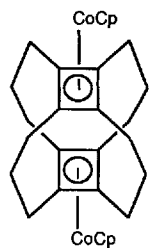
39

Auch Übergangsmetallverbindungen mit Aldehyd- oder Ketogruppen, beispielsweise Ferrocenylaldehyd, Ferrocenylbis(aldehyd), [(2-formylnorbornadien)RhCp], [(OC)<sub>3</sub>Cr(acetophenon)], können als Elektrophile mit anionischen Carben-Komplexen<sup>[118]</sup>, metallorganischen Enolaten<sup>[119]</sup> oder lithiierten Verbindungen<sup>[120]</sup> wie Lithioferrocen oder [(OC)<sub>3</sub>Cr(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li)] reagieren. Ebenso sind mit diesen lithiierten metallorganischen Verbindungen bei der Fischer-Carben-Synthese aus Metallcarbonylen zahlreiche Carben- und Carbin-Dimetallkomplexe zugänglich<sup>[121a]</sup>.

Wird *p*-Phenylendilithium<sup>[121c]</sup>, *p*-Biphenyldilithium<sup>[121d]</sup> oder *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>MgCl)<sub>2</sub><sup>[121e]</sup> in der Fischer-Metall-Carben- und -Carbin-Synthese eingesetzt, entstehen gezielt Komplexe mit Bis(carben)- und Bis(carbin)-Brücken, z.B. [(OC)<sub>5</sub>W=C(OEt)-*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(OEt)=W(CO)<sub>5</sub>] oder [Br(OC)<sub>4</sub>W≡C-*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡W(CO)<sub>4</sub>Br].

Zahlreiche metallorganische Säurechloride der allgemeinen Form [L<sub>n</sub>M(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>C(O)Cl)] reagieren unter Friedel-Crafts-Acylierung mit Ferrocen oder [(OC)<sub>3</sub>ReCp]<sup>[122]</sup>. Auch die Wittig-Reaktion kann zur Verknüpfung zweier Kohlenwasserstoffliganden (z.B. [(OC)<sub>3</sub>Fe(η<sup>4</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>PR<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> mit [(OC)<sub>3</sub>Cr(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(O)H)] oder [(η<sup>4</sup>-MeCH=CH-CH=CHCHO)Fe(CO)<sub>3</sub>]<sup>[123]</sup>) eingesetzt werden. Durch Umsetzung mit Acetalen lassen sich zwei Ferrocenmoleküle<sup>[124]</sup> sowie mit Alkinen, die elektronenziehende Reste enthalten, zwei Cobaltocenmoleküle verknüpfen<sup>[125]</sup>.

Auch über eine [2 + 2]-Cycloaddition von einem π- und einem σ-gebundenen Alkinliganden können Dimetallkomplexe aufgebaut werden<sup>[126]</sup>. Eine [2 + 2]-Cycloaddition von cyclischen Alkadiinen an [CpCo(CO)<sub>2</sub>] führt unter Cyclobutadienbildung zu interessanten Superphan-Komplexen<sup>[127]</sup> wie 40. Eine C-C-Verknüpfung und Spaltung einer C-S-Bindung in Thiophen erfolgt an [Cp\*Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] unter Bildung einer S(CH)<sub>8</sub>S-Kette, die zwei Cp\*Rh-Komplexfragmente verbrückt<sup>[128]</sup>.

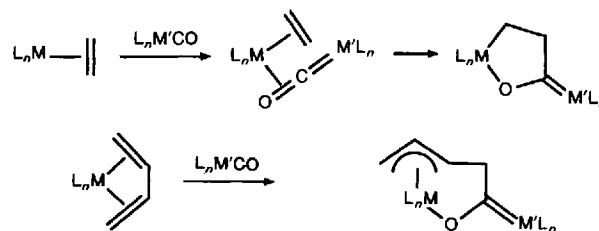


40

Auch weitere in der organischen Synthese etablierte Methoden wie die McMurry-Reaktion<sup>[129]</sup>, die Ullmann-Kupplung von Halogenocyclopentadienyl-Komplexen<sup>[130]</sup>, die Umsetzung von Lithioferrocen<sup>[131]</sup> oder anionischen Fischer-Carben-Komplexen mit Dihalogenkohlenwasserstoffen<sup>[132a]</sup> oder Säurechloriden<sup>[132b]</sup>, die Addition von [(η<sup>5</sup>-LiC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub>] an [RC(O)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Mn(CO)<sub>3</sub>]<sup>[132c]</sup> sowie die Kondensation von Ferrocenylaldehyd mit Aceton<sup>[132d]</sup>

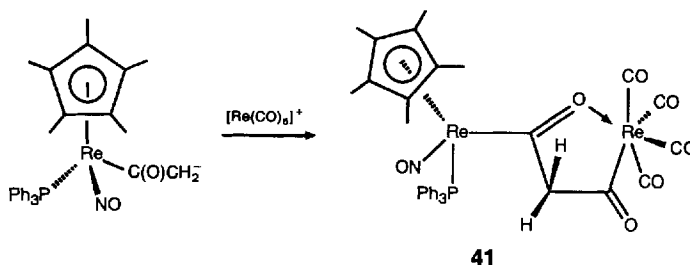
können zum Aufbau von Komplexen mit Kohlenwasserstoffbrücken genutzt werden. (Trimethylstannylenylcyclopentadienyl)-Komplexe setzen sich mit (η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl)iod- und -1-iodvinyl-Komplexen unter C-C-Kupplung zu den Komplexen [L<sub>n</sub>M(η<sup>5</sup>:η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-CH=CH-C≡C(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)M'L<sub>n</sub>] und [L<sub>n</sub>M(η<sup>5</sup>:η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-C≡C(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)M'L<sub>n</sub>] um<sup>[103, 133a]</sup>. Mit Bu<sub>3</sub>SnC≡CSnBu<sub>3</sub> und Iodcyclopentadienyl-Komplexen lassen sich auch zwei Cp-Liganden verknüpfen<sup>[133b]</sup>.

Eine interessante C-C-Kupplung eines CO-Liganden mit Olefin- und Dienliganden von Titan-, Zirkonium- und Hafniumkomplexen wurde von Erker et al. beobachtet und zu einem allgemeinen Syntheseprinzip (Schema 11) für metallacyclische Oxocarben-Komplexe ausgebaut<sup>[9a, 134]</sup>.



Schema 11. M = Ti, Zr, Hf; M' = V, W, Fe, Co, Pt...

Die Addition des metallorganischen Enolats [Cp\*(Ph<sub>3</sub>P)(ON)ReC(O)CH<sub>2</sub>]<sup>-</sup> an einen CO-Liganden in kationischen Komplexen führt zu interessanten (μ-Malonyl)-Komplexen [L<sub>n</sub>M-C(O)CH<sub>2</sub>C(O)-ML<sub>n</sub>] wie 41<sup>[135]</sup>.



41

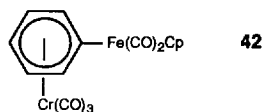
Carbin-Komplexe vom Typ [Cp(OC)<sub>2</sub>M≡C-R] (M = Mo, W) lassen sich – wie die isolobalen<sup>[14]</sup> Alkine – in die Pd-C-Bindung von Palladacyclen einschieben<sup>[136]</sup> (siehe Abschnitt 6).

Schließlich sollen noch zwei ungewöhnliche C-C-Kupplungen aufgeführt werden: Die Reaktion des η<sup>1</sup>-Allenyl-Komplexes [Cp(OC)<sub>3</sub>W-CH=C=CH<sub>2</sub>] mit [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>(μ-CH<sub>2</sub>)] führt zum Wolfram-substituierten Trimethylenmethan-Komplex [Cp(OC)<sub>3</sub>W{μ-η<sup>1</sup>:η<sup>4</sup>-CHC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}Fe(CO)<sub>3</sub>]<sup>[137]</sup>. Durch photochemische Reaktion eines μ-Vinyliden-Diplatinkomplexes mit Tolan bildet sich ein Komplex mit η<sup>1</sup>:η<sup>3</sup>-Butadien-Brücke<sup>[138]</sup>. C-C-Kupplungen durch Reduktion oder Oxidation sind in Abschnitt 2.1.2 beschrieben.

## 2.4. Nucleophile Substitution von Halogenatomen in ungesättigten Halogenkohlenwasserstoffliganden durch Carbonylmetallate

Aren(tricarbonyl)-Chromkomplexe gehören zu den am häufigsten untersuchten metallorganischen Verbindungen.

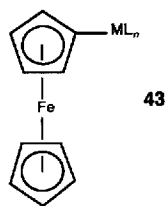
Besonders intensiv sind stereo- und enantioselektive nucleophile Substitutionsreaktionen erforscht worden<sup>[139]</sup>. Seit 1988 erhielten Heppert et al.<sup>[121b, 140]</sup> und Hunter et al.<sup>[141]</sup> eine Reihe von Komplexen mit  $\sigma, \pi$ -Arenbrückenliganden wie **42** durch Substitution des Halogenatoms in  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{X})(\text{OC})_3\text{Cr}]$ -Komplexen durch die stark nucleophilen, metallorganischen Anionen  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ ,  $[\text{M}(\text{CO})_5]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ),  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$  und  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ .



Mit weniger reaktiven Carbonylmetailaten wie  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$ ,  $[\text{CpNi}(\text{CO})]^-$ ,  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  und  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  wird diese Reaktion nicht beobachtet<sup>[140]</sup>. Wie bei den in Abschnitt 2.1 beschriebenen nucleophilen Additionsreaktionen treten auch bei Substitutionsreaktionen als Konkurrenz Redoxreaktionen auf. So führt beispielsweise die Umsetzung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})\text{Cr}(\text{CO})_3]$  mit  $[\text{M}(\text{CO})_5]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) zur reduktiven Dehalogenierung und Bildung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ . Mit  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$  wird bei tiefer Temperatur das Substitutionsprodukt gebildet<sup>[141]</sup>; bei höherer Temperatur entstehen bevorzugt die Produkte der SET-Reaktion<sup>[140]</sup>. Interessanterweise gelang es nicht, im Komplex  $[(\text{OC})_3\text{Cr}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^1\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  den Chlorsubstituenten durch überschüssiges  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$  zu substituieren<sup>[141]</sup>. Dagegen entsteht bei der Reaktion von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)\text{FeCp}]^+$  mit  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  im Überschuß neben dem Monosubstitutionsprodukt auch der Trimetallkomplex  $[\text{CpFe}(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_6\text{H}_4)\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_2]^+$ <sup>[42]</sup>. In  $(\eta^6\text{-Benzylchlorid})\text{tricarboxylchrom}$  läßt sich das Cl-Atom durch  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  ersetzen<sup>[142]</sup>.

## 2.5. Reaktion zwischen Komplexen mit anionischem Kohlenwasserstoffliganden und Halogenokomplexen

Zahlreiche Komplexe mit  $\sigma, \pi$ -Brückenliganden lassen sich gezielt aus lithiierten Aren-Komplexen synthetisieren (umgepolter Weg). So bilden sich beispielsweise bei der Umsetzung von Lithioferrocen mit Halogeno-Metallkomplexen Verbindungen des Typs **43** (Schema 12).

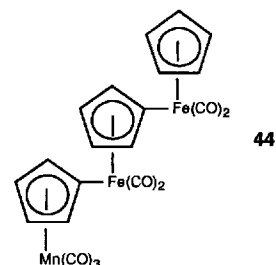


Schema 12.  $\text{ML}_n = \text{CpFe}(\text{CO})_2$  [143],  $\text{CpW}(\text{NO})_2$  [144],  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  [143, 145],  $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  [143],  $\text{CpM}(\text{CO})_3$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) [143],  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2$  [146a],  $\text{Cp}_3\text{U}$  [146b],  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2$  [147].

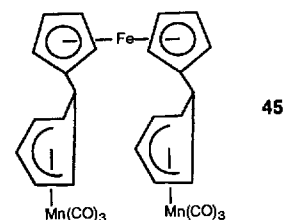
Eine ähnliche Halbsandwichverbindung  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{Fc}]$  entsteht bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{CH}_2\text{tBu})]$  mit  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$  unter Spaltung einer C-H-Bindung<sup>[148]</sup>. Mit Dilithioferrocen sind dreikernige Kom-

plexe zugänglich<sup>[146]</sup>. Ebenso reagiert lithiiertes Di(benzol)chrom mit  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$  und  $[(\text{OC})_5\text{Re}]$  zu den entsprechenden  $\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^1$ -Aren-Komplexen<sup>[149]</sup>. Auf diesem Weg wurden auch Komplexfragmente von frühen und späten Übergangsmetallen verbrückt<sup>[150]</sup>. Komplexe mit  $\sigma, \pi$ - $\text{C}_5\text{Cl}_4$ -Brücke,  $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{Cl}_4)\text{ML}_n]$  ( $\text{ML}_n = \text{Re}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ ,  $\text{Cp}_2\text{TiCl} \dots$ ), sind ebenfalls zugänglich<sup>[151]</sup>.

Die Lithiierung des Dimetallkomplexes  $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}(\eta^1\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]$  mit BuLi und anschließender Umsetzung mit  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]$  liefert entsprechend die Trimetallverbindung **44**<sup>[152]</sup>.



An den Cp-Ring von  $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})]$ <sup>[153]</sup> und  $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})]$ <sup>[154]</sup> lassen sich Metallkomplexfragmente oder auch  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Ionen wie bei der Bildung von **45** koordinieren. Rhodium-, Iridium-, Eisen- und Rutheniumkomplexe mit  $\eta^3\text{:}\eta^4$ -Cycloheptatrienylbrücken sind aus  $[(\text{OC})_3\text{M}(\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7)]^-$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ),  $[\{\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\}_2]$ ,  $[\{(\text{cod})\text{RhCl}\}_2]$  ( $\text{cod} = \text{Cyclooctadien}$ ) oder  $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  zugänglich<sup>[155]</sup>.



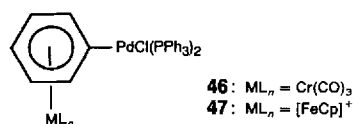
Auch mit dem Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li})\text{Cr}(\text{CO})_3]$  wurden von Lotz et al. zahlreiche  $(\mu\text{-Benzol})$ -Komplexe erhalten<sup>[156]</sup>, die frühe und späte Übergangsmetallatome enthalten. Ein Pseudotripeldeckel bildet sich aus  $[(\eta^6\text{-inden})(\eta^5\text{-indenyl})\text{Re}]^-$  und  $[\{(\text{cod})\text{RhCl}\}_2]$ <sup>[157]</sup>.

Lithiiertes Ethynylferrocen reagiert mit  $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$  zu  $\text{cis-}[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fc})_2]$ <sup>[158]</sup>. Tautomere mit Ketenbrücken,  $[\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{C}(\text{=CH}_2)-\text{O}-\text{Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2]$  und  $[\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{AuPPh}_3]$ , wurden aus dem Enolat  $[\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{FeC}(\text{CH}_2\text{O})]^-$  und den entsprechenden Chloro-Komplexen erhalten<sup>[159]</sup>.

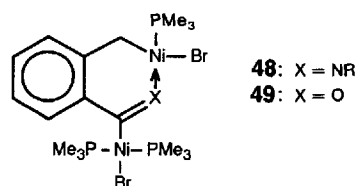
## 2.6. Oxidative Addition von Halogenkohlenwasserstoffen an Komplexe mit Metallatomen in niedriger Oxidationsstufe

Ein alternativer Zugang zu Komplexen mit  $\sigma, \pi$ -Arenbrücken ist die oxidative Addition von koordiniertem Chlorbenzol an  $\text{Pd}^0$ -Zentren<sup>[160, 161]</sup>. So liefert die Umsetzung von

$[\text{CpFe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})]^+$  und  $[(\text{OC})_3\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})]$  mit  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  die Komplexe **46** und **47**. Cr-Pd-Verbindungen sind Zwischenstufen bei der Pd-katalysierten Carbonylierung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})\text{Cr}(\text{CO})_3]^{[161]}$ .



Palladium- und Platinkomplexe mit Kohlenwasserstoffbrücken entstehen durch zweimalige oxidative Addition von  $\text{I}(\text{CH}_2)_n\text{I}$  ( $n = 3-5$ )<sup>[162a]</sup> und von Dibromxytol an  $[\text{Me}_2\text{Pt}(\text{phen})]$  und  $[\text{Me}_2\text{M}(\text{bpy})]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ; phen = Phenanthrolin, bpy = Bipyridin)<sup>[162b]</sup>. *o*- und *p*-Brombenzylbromid reagieren mit  $\text{Ni}^{(0)}$ -Verbindungen unter Bildung von zweikernigen Nickelkomplexen mit  $\eta^1:\eta^3$ -Benzylbrücken<sup>[162c]</sup>. In die Ni-C- $\sigma$ -Bindung der Produkte läßt sich CO und Isocyanid einschieben, wobei sich unter anderem die Verbindungen **48** und **49** isolieren lassen.



Durch oxidative Addition von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})(\text{C}\equiv\text{CCl})]$  an ein  $\text{Pt}^0$ -Zentrum können auch  $(\mu\text{-Acetylid})$ -Komplexe (siehe Abschnitt 7) synthetisiert werden<sup>[151]</sup>. Der koordinierte 2-Chlorallyl ligand in  $[\text{Pt}\{\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)_2]^+$  läßt sich oxidativ an  $\text{Pt}^{(0)}$ -Komplexe addieren<sup>[163]</sup>; die entstehende  $\sigma,\pi$ -Allylbrücke ist vom gleichen Typ wie im Addukt aus kationischen Trimethylenmethan-Komplexen und Carbonylmetallaten<sup>[38]</sup>.

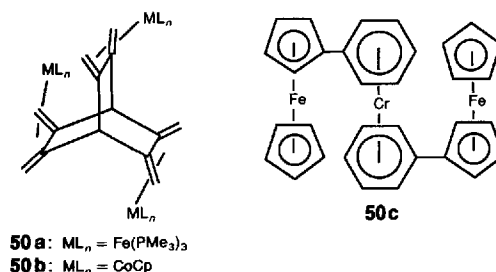
Die oxidative Addition kann auch zur Herstellung metallorganischer Polymere genutzt werden<sup>[164]</sup>: Die C-Br-Bindung des 2-Bromethylesters der Methacrylsäure addiert sich an den elektronenreichen Dimethyl-Platinkomplex  $[\text{PtMe}_2(2,2'\text{-bpy})]$ . Das Addukt läßt sich dann radikalisch mit Azobisisobutyronitril (AIBN) als Initiator zum Polyethylenderivat polymerisieren.

### 3. Addition von Lewis-sauren Komplexfragmenten an freie und koordinierte, ungesättigte Kohlenwasserstoffe

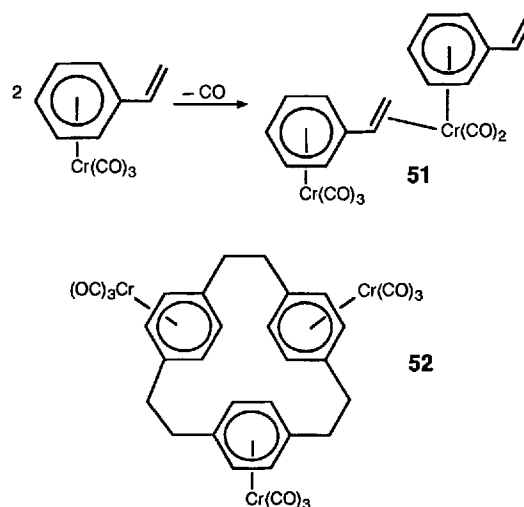
An zahlreiche lineare und cyclische Polyene lassen sich zwei  $[\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_3]^-$ ,  $[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]^-$ ,  $[\text{CoCp}]^-$  oder  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]^+$ -Komplexfragmente<sup>[165]</sup> addieren, beispielsweise unter Bildung von **50a, b**<sup>[165b]</sup>. Damit besteht die Möglichkeit, metallorganische Komplexfragmente mit sehr geringem M-M-Abstand (ohne M-M-Bindung) anzuordnen. Aufgrund intramolekularer Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen sind bei diesen Verbindungen Eigenschaften zu erwarten, die von denen einkerniger Analoga abweichen<sup>[165b]</sup>. Bei Komplexen, in denen zwei (Aren)tricarboxylchrom-Komplexfragmente über Polynorbornyl-Spacer ver-

bunden sind, wurde elektrochemisch eine through-bond-Kupplung zwischen den beiden Cr-Atomen über 6.5 Å hin festgestellt<sup>[165c]</sup>.

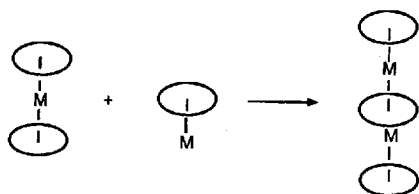
Viele mehrkernige Aren-Komplexe sind bekannt, beispielsweise Verbindung **50c**, die nach der Fischer-Hafner-Methode<sup>[166a]</sup> aus  $\text{CrCl}_3$ , Aluminium,  $\text{AlCl}_3$  und Phenylferrocen als Aren erhalten wurde<sup>[166b]</sup>. Nach der gleichen Methode lassen sich im Bis(ferrocen) zwei Cp-Liganden durch Hexamethylbenzol austauschen<sup>[166c]</sup>.



Allgemein läßt sich die  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe an Verbindungen mit Phenylgruppen binden<sup>[167]</sup>. Beispielsweise entsteht aus  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  und Styrol der Komplex  $[(\text{OC})_3\text{Cr}(\text{styrol})]$ <sup>[168a]</sup>, der beim Bestrahlen den dimeren Komplex **51** liefert<sup>[168b]</sup>. Der Komplex  $[(\text{OC})_5\text{Re}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}]$  reagiert mit  $[(\text{OC})_3\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$  und  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  unter Bildung von  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\mu\text{-}\eta^1:\eta^6\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ <sup>[169]</sup>. Ein besonders schönes Beispiel für die Koordination der  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe ist der von Elschenbroich et al. synthetisierte Paracyclophan-Komplex **52**<sup>[170]</sup>. Heterometallverbindungen mit  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexfragment lassen sich durch Umsetzung von  $[(\text{OC})_2\text{CpFe}(2\text{-SC}_4\text{H}_4)]$ ,  $[(\text{OC})_2\text{CpFe}(2\text{-benzofuran})]$  oder  $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Ph})]$  mit  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  und  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$  synthetisieren<sup>[171]</sup>.

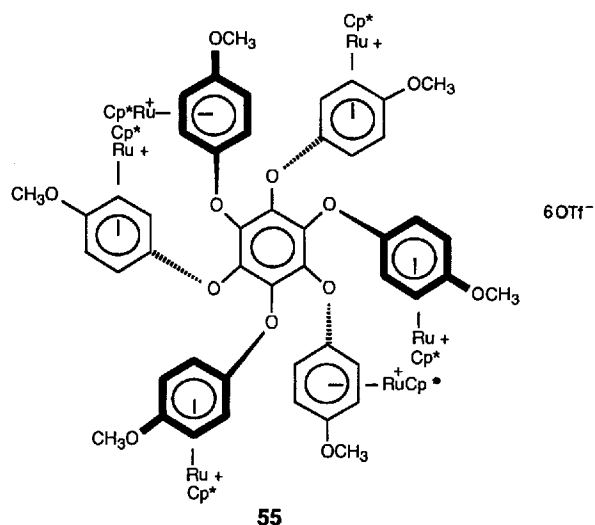
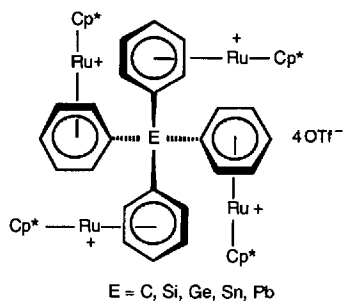
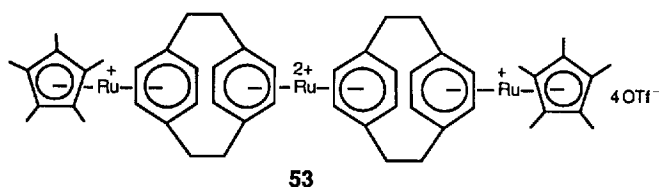


Eine wichtige Strategie zum Aufbau von Polydeckern ist die Addition eines ungesättigten Metallkomplexfragments an einen  $\pi$ -Liganden eines Sandwich-Komplexes (Aufstokungsreaktion, Schema 13)<sup>[172]</sup>. Morrison et al. verwendeten die Fischer-Hafner-Methode (Umsetzung von Ferrocen mit Polyarenen in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3/\text{Al}$ ), um  $[\text{FeCp}]^+$ -Einheiten an Polyarene zu binden<sup>[173]</sup>.



Schema 13. Aufbau von Polydeckern.

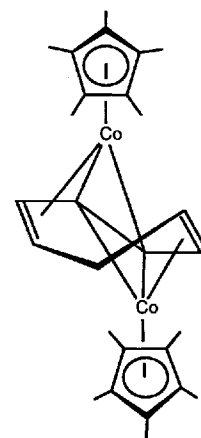
Kürzlich wurde erkannt, daß das  $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Ion bevorzugt an Aren und Polyarene koordiniert. Auf diese Weise sind interessante polynucleare Verbindungen wie **53**–**55** zugänglich<sup>[174]</sup> (vgl. auch Abschnitt 8).



Das  $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Ion läßt sich beispielsweise zweimal an Anthracen<sup>[175]</sup>, Diphenylacetylen<sup>[176]</sup>, Chrysen<sup>[177]</sup>, Diindenylruthenium (unter Bildung von Tetradecakern)<sup>[178a]</sup> oder Indigo und dessen Metallkomplexe<sup>[178b]</sup> binden. An koordiniertes Cyclopentadien und -heptatrien läßt sich die  $\text{Cp}^*\text{Co}$ -Gruppe addieren<sup>[179, 180]</sup>, wobei Tripeldecker wie **56** entstehen. Das  $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Ion reagiert mit dem „halb-offenen“ Metallocen  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{pentadienyl})]^+$  unter Bildung einer Ruthenabenzolbrücke<sup>[181]</sup>.

Fulvalen-Komplexe mit zwei unterschiedlichen Metallzentren entstehen bei der Reaktion von  $\eta^4$ -Dihydrofulvalen-

Komplexe mit substitutionslabilen Metallverbindungen (siehe auch Abschnitt 5)<sup>[182]</sup>. Die Addition des Platin(0)-Komplexes  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}]$  an den Allenliganden in  $[\text{Cp}(\text{OC})(\text{HPh}_2\text{P})\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2)]^+$  liefert einen FePt-Komplex, in dem das Fe-Atom an das mittlere C-Atom der  $\eta^1:\eta^3$ -Allylbrücke  $\sigma$ -gebunden ist<sup>[183]</sup>.



Kreiter et al.<sup>[184]</sup> untersuchten Photoreaktionen von  $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) mit Dienen, Trienen und Allenen. Dabei konnten zahlreiche neuartige, zweikernige Komplexe mit Kohlenwasserstoffbrücken aus den komplexen Reaktionsgemischen isoliert werden. Außerdem lassen sich durch photoinduzierte  $[4 + 6]$ -Cycloadditionen von konjugierten Dienen an Bis(tricarbonylchrom)[ $\mu$ - $\eta^6$ - $\eta^6$ -1,1'-bis(2,4,6-cycloheptatrien)]- und Bis(tricarbonylchrom)heptafulvalen-Verbindungen Komplexe mit Kohlenwasserstoffbrücken aufbauen<sup>[185]</sup>.

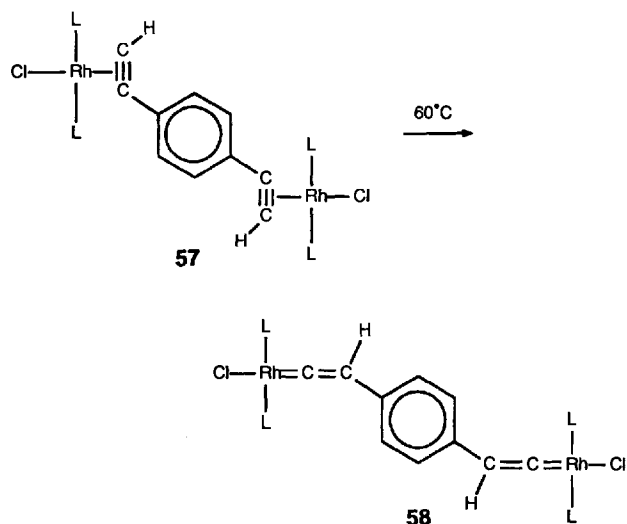
Benzol und Naphthalin können als Brücken zwischen zwei oder sogar drei Metallkomplexfragmenten auftreten<sup>[7]</sup>. Beispiele für die Addition eines Metallkomplexfragments an einen  $\sigma$ -gebundenen Vinyligen sind die Komplexe mit  $\sigma, \pi$ -Vinylbrücke  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-CH}=\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ <sup>[186]</sup> und  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-CH}=\text{CH}_2)\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ <sup>[187a]</sup> sowie  $[\text{Fp}(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-HC}=\text{CH}_2)\text{Fp}]^+$ <sup>[187b]</sup>. Es wurde bereits eine große Zahl von ( $\mu$ -Vinyl)-Dimetallkomplexen beschrieben, die eine Metall-Metall-Bindung<sup>[188]</sup> (Schema 14) oder einen unterstützenden zweiten Brückenliganden enthalten<sup>[189]</sup>.



Schema 14. ( $\mu$ -Vinyl)-Dimetallkomplexe.

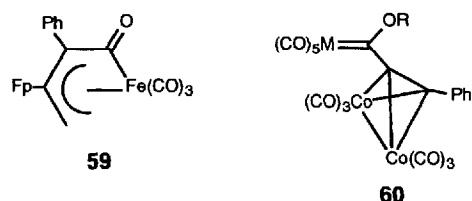
Werner et al. fanden im Zuge ihrer Arbeiten über Vinyliden-Komplexe<sup>[190]</sup>, daß sich das  $\text{Rh}(\text{Cl})\text{L}_2$ -Komplexfragment an die  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung von  $[\text{Cp}(\text{iPr}_3\text{P})\text{Rh}=\text{C}=\text{CH}_2]$  addieren läßt<sup>[191a]</sup>. Die hochreaktive 14-Elektronenverbindung  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PiPr}_3)_2]$  wird an die beiden  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen von 1,4-Diethinylbenzol koordiniert. Der entstandene Komplex **57** ( $\text{L} = \text{PiPr}_3$ ) lagert sich zum isomeren Bis(vinyliden)-Komplex **58**<sup>[191b]</sup> um.

Zahlreiche mehrkernige Verbindungen lassen sich nach Arbeiten von Wojcicki et al. aus Propargyl-Komplexen  $[\text{L}_n\text{M}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CR}]$  und Metallcarbonylen aufbauen<sup>[192]</sup>.

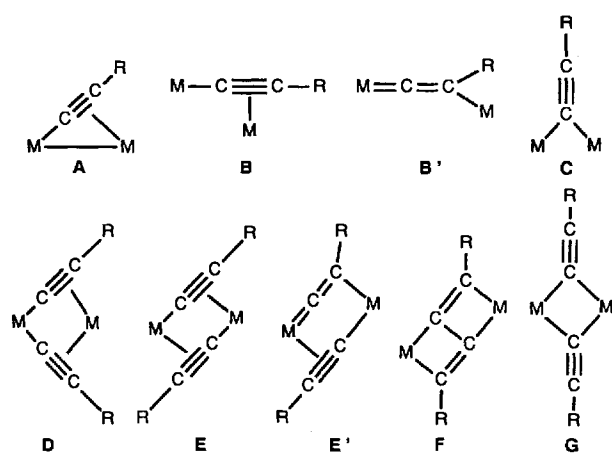


Ein Komplex ohne Metall-Metall-Bindung mit  $\sigma, \pi$ -Brücke ist z.B. Verbindung **59** ( $\text{Fp} = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ ).

An Polyine und Cyclopolyine lassen sich mehrere  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Einheiten addieren<sup>[193a]</sup>. Alkynylsubstituierte Fischer-Carben-Komplexe setzen sich mit  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  unter anderem zum dreikernigen Komplex **60** um<sup>[193b]</sup>. Durch die



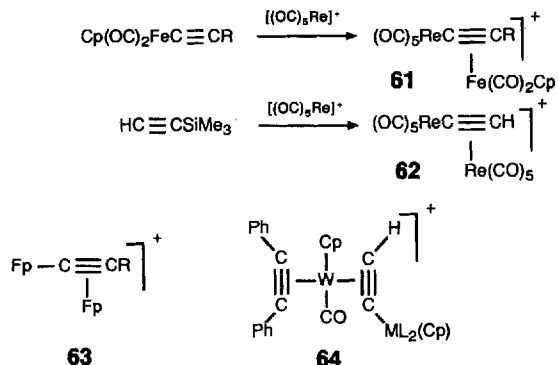
Bindung von  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$  oder  $[\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4]$  an  $[\text{Fc}-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$  wird das nun zu zwei Komplexfragmenten benachbarte Carbeniumion stabilisiert<sup>[194]</sup>. Zahlreiche Alkynyl-Komplexe, in denen der Brückenligand  $\sigma, \pi$ -gebunden ist, sind bekannt (Schema 15)<sup>[195]</sup>.



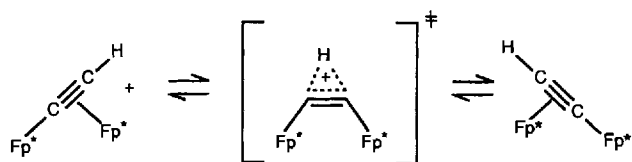
Schema 15. Typen von Alkynyl-Komplexen.

Die Komplexe **61** und **62** mit  $\sigma, \pi$ -gebundener Acetylidbrücke (Typ **B**) wurden durch Umsetzung der metallorganischen Lewis-Säure  $[(\text{OC})_5\text{Re}]^+$ <sup>[196]</sup> mit  $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CR}]$  sowie mit  $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$  erhalten<sup>[197]</sup>.

Selegue et al.<sup>[198]</sup> und Akita et al.<sup>[199]</sup> konnten entsprechende kationische  $\sigma, \pi$ -Alkynyl-Komplexe, beispielsweise **63** und **64**, vom Typ **B** von Eisen, Ruthenium und Wolfram durch Addition von metallorganischen Lewis-Säuren an  $\sigma$ -gebundene Acetylidliganden synthetisieren. Die Röntgen-



strukturanalyse der Komplexe **61**<sup>[197b]</sup>, **63**<sup>[198]</sup> und **64**<sup>[199]</sup> ergab, daß der Vinylidenstruktur **B'** beträchtliches Gewicht zukommt. Interessanterweise zeigt der Dieisenkomplex **63** in Schema 16 fluktuierendes Verhalten entsprechend einem 1,2-Protonenshift<sup>[199]</sup>.



Schema 16. Fluktuierendes Verhalten eines  $\text{Fe}_2$ -Komplexes.

Bei der Struktur des aus  $[\text{Fp}^+-\text{C}\equiv\text{CH}]$  und  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)\text{-Mn}(\text{CO})_2(\text{thf})]$  entstandenen Komplexes  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{Fp}^+\}]$  werden zwitterionische Anteile diskutiert<sup>[199b]</sup>. An die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung des Chlorethynyl-Komplexes  $[\text{Cl}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CCl})]$  läßt sich auch das  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ -Komplexfragment binden<sup>[151]</sup>. An  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Au}^+$ -Ionen kann der  $\sigma$ -Acetylid-Komplex  $[(\text{dppe})(\text{OC})_3\text{Mn}-\text{C}\equiv\text{CR}]$  zweimal addiert werden<sup>[200a]</sup>.

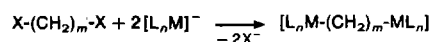
Heterometallkomplexe mit zwei  $\sigma, \pi$ -Acetylidbrücken kann man aus  $\sigma$ -Bis(alkynyl)-Komplexen herstellen. So reagiert  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$  mit  $\text{FeCl}_2$ <sup>[200b]</sup>,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ <sup>[201]</sup>,  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ <sup>[202]</sup> und  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ <sup>[203]</sup> als Chelatligand vom Typ **D**.  $\text{cis}-[\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{thf})_2]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) bildet mit  $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2\text{L}_2]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{tBu}$ ;  $\text{L}_2 = 2 \text{PPh}_3$ , Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe), cod) ebenfalls Komplexe vom Typ **D**<sup>[204a]</sup>, während mit  $[\text{TiCp}_2(\text{C}\equiv\text{CHtBu})_2]$  Brücken vom Typ **G** erhalten werden<sup>[204b]</sup>. Komplexe vom Typ **E** erhält man bei der Reaktion von  $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2]^{2-}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{tBu}$ ) mit  $\text{cis}-[\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{thf})_2]$ <sup>[204a]</sup>. Aus  $\text{cis}-[(\text{dppe})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$  und  $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$  entsteht dagegen eine zweikernige Verbindung mit einer  $\sigma, \pi$ -Acetylidbrücke<sup>[205]</sup>.

Weitere Komplexe vom Typ **E** sind von Titan<sup>[206]</sup>, Iridium<sup>[207]</sup> und Zirkonium<sup>[208]</sup> bekannt. Bei den Zr-Komplexen werden die Bindungsverhältnisse am besten durch die Beteiligung der Resonanzstrukturen vom Typ **E** und **E'** beschrieben. Bei der Reaktion von  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2]$  mit

NaC≡CPh wurde eine oxidative Kupplung zweier Acetylidliganden unter Bildung von Komplexen mit Brücken vom Typ F beobachtet<sup>[209, 210]</sup>. Eine ähnliche Anordnung F nehmen zwei Phenylethynylliganden in einem Samariumkomplex ein<sup>[211]</sup>. Bei der Reaktion von  $[(\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_4)_2\text{TiCl})_2]$  mit  $\text{LiC}\equiv\text{CPh}$  konnten kürzlich durch Variation der Reaktionsbedingungen Verbindungen vom Typ E, F und G nachgewiesen werden<sup>[212]</sup>.

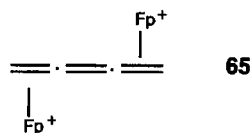
#### 4. Substitution von Halogen- oder Triflat-substituenten in Kohlenwasserstoffen durch nucleophile Komplexe

Verbindungen mit Polymethylenbrücken gehören zu den ältesten bekannten Verbindungen mit Kohlenwasserstoffbrücken<sup>[4, 17a]</sup>. Diese vor allem von den Arbeitskreisen von King, Lindner, Moss und Puddephatt untersuchten Komplexe sind Modellsubstanzen für an Metallkatalysator-Oberflächen gebundene Kohlenwasserstoffe<sup>[5]</sup>. Sie sind allgemein mit  $n > 3$  aus  $\alpha,\omega$ -Dihalogenverbindungen und Carbonylmetallaten zugänglich (Schema 17). Als besonders günstig erwiesen sich  $\alpha,\omega$ -Bistriflatverbindungen als Ausgangsstoffe<sup>[213]</sup>, da der Triflatrest eine sehr viel bessere Abgangsgruppe als Halogensubstituenten ist. So ließ sich nach der Bistriflatmethode  $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)\text{Mn}(\text{CO})_3]$  erhalten<sup>[213b]</sup>. Bei der Reaktion von 1,3-Dibrompropan mit  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$  entstand dagegen ein cyclischer Carben-Komplex<sup>[214]</sup>.



Schema 17. X = Br;  $\text{ML}_n = \text{FeCp}(\text{CO})_2$ ;  $m = 3-6$  [4, 215, 216]. X = Br, I;  $\text{ML}_n = \text{RuCp}(\text{CO})_2$ ;  $m = 1, 3-10$  [216-218]. X = Br, I;  $\text{ML}_n = \text{Co}(\text{DH})$  (pyridin);  $m = 3-7$  [218b]. X = I,  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ;  $\text{ML}_n = \text{MoCp}(\text{CO})_3$ ,  $\text{CpW}(\text{CO})_3$ ;  $m = 4, 5, 10$  [219, 220]. X =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{ML}_n = \text{Mn}(\text{CO})_5$ ;  $m = 2-6, 10$  [213, 216, 220]. X =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ;  $\text{ML}_n = \text{Re}(\text{CO})_5$ ;  $m = 2-5, 10$  [213a, 220, 221]. X =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ;  $\text{ML}_n = \text{ReCp}(\text{NO})(\text{PPh}_3)$ ;  $m = 3-5, 8$  [222].

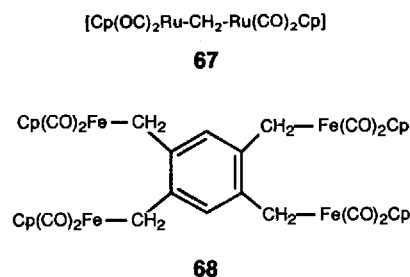
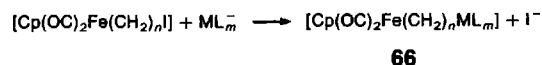
Auf gleichem Wege wurden auch die Verbindungen  $[\text{L}_n\text{MCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{ML}_n]$  ( $\text{ML}_n = \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ ,  $\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$ ) erhalten, die sich für M = Fe zum Butatrienkomplex **65** oxidieren<sup>[223a]</sup> und auch zum Aufbau von Clustern nutzen lassen<sup>[223b]</sup>.



Heterometallverbindungen **66** werden aus  $\omega$ -Iodalkyl-Metallkomplexen durch Substitution des Iodatoms mit Carbonylmetallaten erhalten<sup>[224]</sup> (Schema 18). Auf diesem Wege sind auch Cobaloxim-Komplexe mit Kohlenwasserstoffbrücken  $[\text{py}(\text{DH})\text{Co}-\text{R}-\text{Co}(\text{DH})\text{py}]$  ( $\text{R} = (\text{CH}_2)_n$  mit  $n = 4-8$ ;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ ) aus  $[\text{py}(\text{DH})\text{Co}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}]$ ,  $(\text{CH}_2)_n\text{Br}_2$  oder  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Br})_2$  und  $[\text{py}(\text{DH})\text{Co}]^-$  zugänglich<sup>[218b]</sup>.

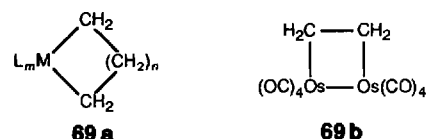
1,2-Dihalogenalkane und anionische Komplexe reagieren gewöhnlich unter Bildung von Ethylen und Dimeren mit

Metall-Metall-Bindung; Dihalogenmethan reagiert im allgemeinen nicht<sup>[4, 214]</sup>. Eine Ausnahme bildet die Reaktion mit  $[\text{CpRu}(\text{CO})_2]^-$  unter Bildung von **67**<sup>[217]</sup>. Auf entsprechende Weise wurde kürzlich der vierkernige Komplex **68** erhalten<sup>[224c]</sup>.



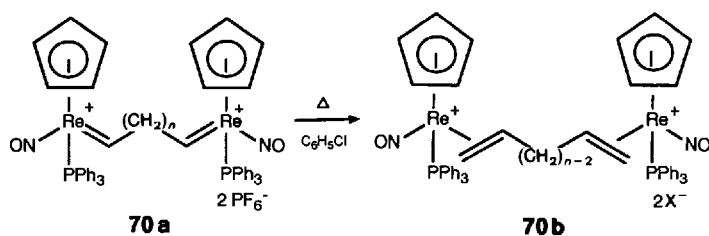
Schema 18. Komplex **66**:  $n = 3-6$ ;  $\text{ML}_m = \text{CpMo}(\text{CO})_3$ ,  $\text{CpW}(\text{CO})_3$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}$ .

Die Dianionen  $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}]^{2-}$ <sup>[225]</sup>,  $[\text{CpRe}(\text{CO})_2]^{2-}$ <sup>[226]</sup>,  $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$ <sup>[227a]</sup>,  $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$ <sup>[227b]</sup> und  $[\text{Os}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ <sup>[228]</sup> reagieren mit Alkandiylobistriflaten zu Metallacyclen wie **69a, b**. Diese Reaktionen sind in Übersichtsartikeln zusammengefaßt<sup>[72b, 229]</sup>.

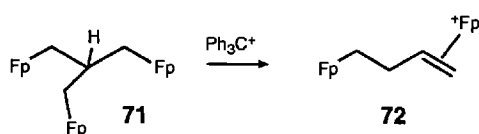


Außerordentlich interessant ist ein Komplex mit einer ungewöhnlichen und seltenen Ethylenbrücke, die senkrecht zwischen den Metallatomen steht. Er entsteht bei der Umsetzung von 1,2-Dichlorethan mit dem Dimer  $[\text{M}_2\text{X}_6(\text{PET}_3)_4]$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )<sup>[230]</sup>. Eine derartige  $\mu-\eta^2:\eta^2$ -Ethylenbrücke liegt auch in den Komplexen  $[\text{Cp}^*\text{Yb}(\mu-\text{C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>[231a]</sup>,  $[(\text{Cp}^*\text{Sm})_2(\mu-\eta^2:\eta^4-\text{RCH}=\text{CHPh})]$ <sup>[231b]</sup> und – verzerrt – in  $[(\mu-\text{C}_2\text{H}_4)(\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{Cl}-\text{AlEt}_3)_2]$ <sup>[232]</sup> vor. Nicht durch Halogensubstitution, sondern durch Umsetzung von  $[\text{Cp}_2^*\text{HfH}_2]$  mit  $\alpha,\omega$ -Dienen (formal eine zweimalige Olefininsertion in die Hf-H-Bindung) entstehen Hafniumkomplexe mit Alkandiylobridgen<sup>[233a]</sup>. In die Metall-C-Bindung vieler  $(\mu\text{-Polymethylen})$ -Komplexe lassen sich CO und  $\text{SO}_2$  inserieren<sup>[220, 233b]</sup>.

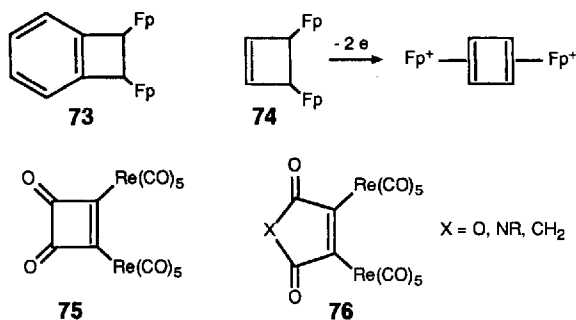
Hydridabstraktion aus den  $(\mu\text{-Polymethylen})$ -Komplexen  $[\{\text{Cp}(\text{ON})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Re}\}_2(\text{CH}_2)_n]$  ( $n = 3-5, 8$ ) führt zu dikationischen Bis(carben)-Komplexen **70a**, die bei höherer Temperatur zu den  $(\mu\text{-Dien})$ -Komplexen **70b** isomerisieren<sup>[222]</sup>.



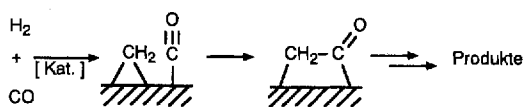
Ein dreikerniger Komplex **71** entsteht aus  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$  und dem entsprechenden Tris(sulfonat)  $\text{HC}(\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3)_3$ , der sich mit Tritylsalz zu **72** oxidieren läßt<sup>[234]</sup>.



Eine Vielzahl von Komplexen mit Kohlenwasserstoffbrücken entsteht bei der Reaktion von cyclischen Dihalogen- oder Polyhalogenverbindungen (z. B. Octafluorocyclooctatetraen<sup>[236c]</sup>) mit Carbonylmetallaten. So wurden aus den entsprechenden Dihalogenverbindungen mit metallorganischen Anionen die Komplexe **73–76** synthetisiert<sup>[223a, 235, 236]</sup>. Ebenso reagieren Bistriflate mit Tetrahydrofuran als Grundgerüst mit Carbonylmetallaten zu ( $\mu$ -Kohlenwasserstoff)-Komplexen<sup>[236b]</sup>.



Zahlreiche ( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -Keten)-Homo- und Heterometallkomplexe  $[\text{L}_n\text{M}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{M}'\text{L}_n]$  wurden von Akita et al. aus metallsubstituiertem Acetylchlorid  $\text{L}_n\text{M}-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  und Carbonylmetallaten erhalten ( $\text{L}_n\text{M} = \text{z. B. Fp}$ ,  $\text{M}'\text{L}_n = \text{Mn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fp}$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})\text{Cp}$ )<sup>[237]</sup>. An das Carbonylsauerstoffatom der Ketenbrücke lassen sich metallorganische Lewis-Säuren (z. B.  $\text{Fp}^+$ ) addieren<sup>[237]</sup>. ( $\mu$ -Keten)-Komplexe sind Modelle für einen wichtigen Schritt bei der Fischer-Tropsch-Synthese (Schema 19)<sup>[5, 237]</sup>. Seppelt

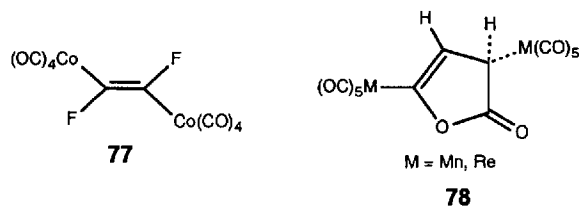


Schema 19. ( $\mu$ -Keten)-Komplexe als Modellverbindungen für Zwischenstufen der Fischer-Tropsch-Synthese.

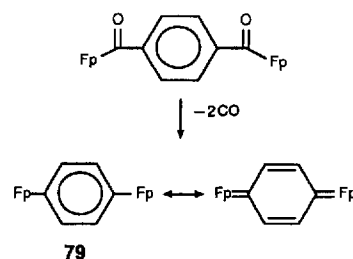
et al.<sup>[238]</sup> beschrieben die Umsetzungen von Difluormalonyldichlorid mit Carbonylmetallaten, wobei unter anderem die Komplexe  $[(\text{OC})_4\text{Mn}-\text{C}(\text{O})-\text{CF}_2-\text{C}(\text{O})-\text{Mn}(\text{CO})_5]$  und  $[(\text{OC})_5\text{Mn}-\text{CF}_2-\text{C}(\text{O})-\text{Mn}(\text{CO})_5]$  nachgewiesen wurden.

Durch Reaktion von Difluorfumarsäuredichlorid mit  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  erhielten Lentz et al. vermutlich über einen Bis(acyl)-Komplex den ( $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -Difluorethendiyl)-Komplex **77**<sup>[239]</sup>. Ein entsprechendes *trans*-bimetalliertes Ethylen versuchten wir durch Umsetzung von  $[\text{M}(\text{CO})_5]^-$

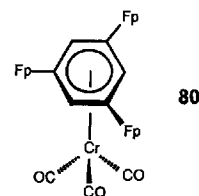
( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ) mit Fumarsäuredichlorid zu synthetisieren. Dabei entstanden jedoch unerwartet die Komplexe **78**<sup>[240]</sup>.



Durch Decarbonylierung von Aroylkomplexen entstehen häufig Komplexe mit Arenbrücken wie **79**, die in der letzten Zeit vor allem von Hunter et al. im Hinblick auf „elektronische Brücken“ untersucht wurden<sup>[241, 242]</sup>. Bei



1,4-dimetallierten ( $\mu$ -Phenyl)-Komplexen wurden chinonide Strukturen diskutiert<sup>[242a]</sup>. Durch Umsetzung mit  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  lassen sich  $\sigma, \pi$ -gebundene Brückenliganden in Komplexen wie **80** aufbauen<sup>[242c]</sup> (vgl. Abschnitt 3).

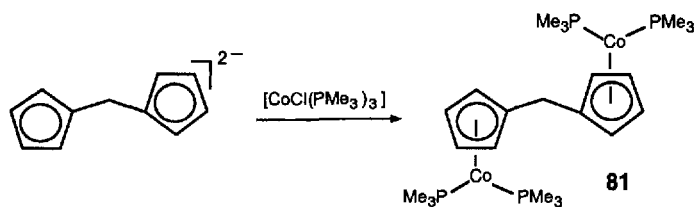


Elektrochemische Untersuchungen zeigen, daß eine Polymetallierung des Benzolliganden in  $[(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  zur Stabilisierung der zugehörigen Radikalkationen führt<sup>[242c]</sup>. Zahlreiche Komplexe vom Typ  $[(\text{OC})_3\text{Cr}(\mu-\eta^6:\eta^6-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ ,  $[\text{L}_n\text{M}(\mu-\eta^1:\eta^1-\text{C}_6\text{R}_4)\text{ML}_n]$  und  $[(\text{OC})_3\text{Cr}(\mu-\eta^6:\eta^1-\text{C}_6\text{H}_5)\text{ML}_n]$  wurden schon früher beschrieben<sup>[165a, 166b, 167]</sup>. Die Zersetzung der ( $\mu$ -Oxalyl)-Komplexe  $[(\text{OC})_5\text{M}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{M}(\text{CO})_5]$  ergibt die Dimetallcarbonyle  $[(\text{OC})_5\text{M}-\text{M}(\text{CO})_5]$  ( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ )<sup>[243]</sup>. 1,8-Diferrocenylnaphthalin ist durch Umsetzung von 1,8-Diodnaphthalin mit Dilithioferrocen zugänglich<sup>[244]</sup>.

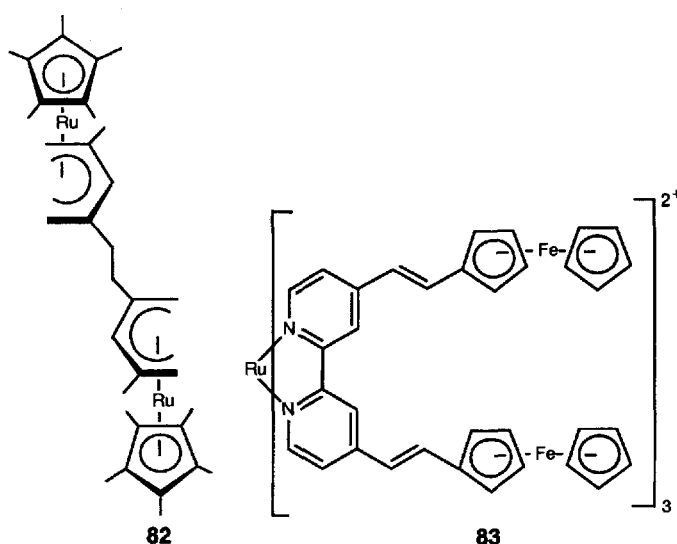
## 5. Reaktionen zwischen Kohlenwasserstoff-Dianionen und Komplexen

Die umgepolte Reaktion von dianionischen Kohlenwasserstoffen mit Halogeno-Metallkomplexen führt ebenfalls zu Verbindungen mit Kohlenwasserstoffbrücken. Werner et al. synthetisierten auf diesem Weg Homo- und Heteroüber-

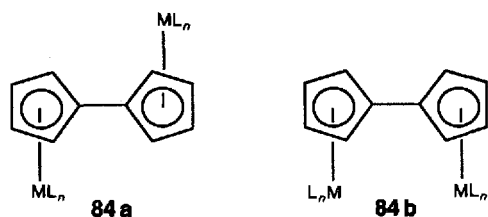
gangsmetallkomplexe mit Bis(cyclopentadienyl)methanbrücke<sup>[245]</sup>, beispielsweise **81**.



Bis( $\eta^5$ -pentadienyl)-Dirutheniumkomplexe wie **82** sind auf analogem Weg zugänglich<sup>[246]</sup>. Aus dilithiiertem 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin und Ferroceninaldehyd lassen sich redoxaktive Ligandensysteme aufbauen<sup>[247]</sup>. Komplex **83** kann elektrochemisch zu einem elektrochromen Film polymerisiert werden<sup>[247]</sup>.

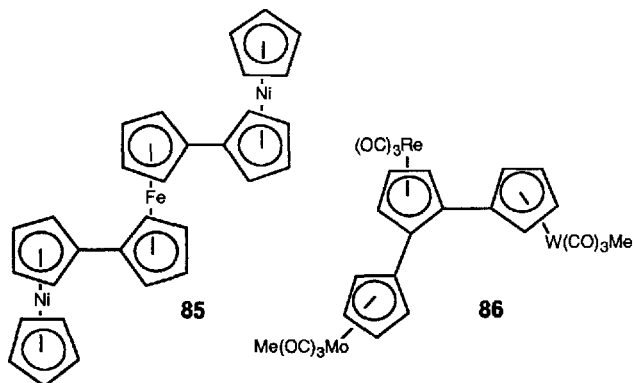


Besonders aktuell sind zur Zeit Homo- und Heterodimetallkomplexe mit Fulvalenbrücken wie **84a**<sup>[83, 130, 131]</sup>, die vor allem von Vollhardt et al. untersucht wurden<sup>[182]</sup>. Sie lassen sich durch Umsetzung des Fulvalen-Dianions mit Metallkomplexen<sup>[248, 249]</sup> gezielt aufbauen. Auch Fulvalen-Übergangsmetallkomplexe **84b** mit cisoider Struktur ohne Metall-Metall-Bindung sind auf diesem Wege zugänglich<sup>[248c]</sup>.



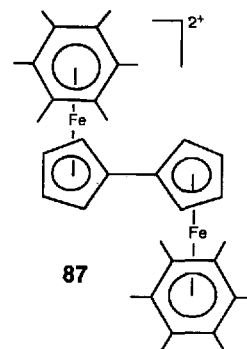
Eine besonders elegante, selektive Synthesemethode für Fulvalen-Heterometallkomplexe nutzt 3-Cyclopentadienyl-2-cyclopentan-1-on als Vorstufe<sup>[182, 250]</sup>. Die Reaktion von 3,4-Dimethylcyclopentanon mit Dilithioferrocen führt zu Cyclopentadienyl-substituiertem Ferrocen, dessen Lithium-

salz sich mit  $\text{FeCl}_2$  zum Trieisenkomplex umsetzt<sup>[251]</sup>. Dreikernige Heterometallkomplexe mit Fulvalenbrücke, beispielsweise 1,1'-Di(nickelocenyl)ferrocen **85**<sup>[252]</sup> und zahlreiche Tercyclopentadienyl-Komplexe wie **86**<sup>[253]</sup> sind ebenfalls bekannt. Die Synthese und Eigenschaften von Bis(fulvalen)diesen ([0.0]-Ferrocenophan) und anderen  $[m,m]$ -Metallophenanen wurden vor kurzem ausführlich beschrieben<sup>[249]</sup>.



Warum besteht großes Interesse an Fulvalen-Komplexen? Die räumliche Nähe der Metallatome, auch ohne Vorliegen einer Metall-Metall-Bindung, und die hohe Elektronendelokalisierung innerhalb der Fulvalenbrücke lassen kooperative Effekte zwischen den Metallzentren erwarten.

Hinsichtlich „Elektronenspeicher“-Komplexe<sup>[254]</sup> oder gemischtvalenter Verbindungen sind die präparativen Arbeiten und elektrochemischen Untersuchungen von Astruc et al. herauszustellen<sup>[166c, 254, 255]</sup>. Der dikationische  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplex **87** kann beispielsweise reversibel zu den entsprechenden  $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}$ - und  $\text{Fe}^0\text{Fe}^0$ -Verbindungen reduziert werden<sup>[166c]</sup>. Elektronentransfer-Untersuchungen wurden ebenso an Di-, Tri- und Tetrametalloenen<sup>[255b, 256, 257]</sup> und Bis(fulvalen)-Komplexen<sup>[258]</sup> durchgeführt. Auch das Pentalen<sup>[259a]</sup>, das Indacen<sup>[259b]</sup> sowie das Tetraphosphafulvalen-Dianion<sup>[259c]</sup> lassen sich wie das Fulvalen-Dianion zum Aufbau von Dimetallkomplexen einsetzen.

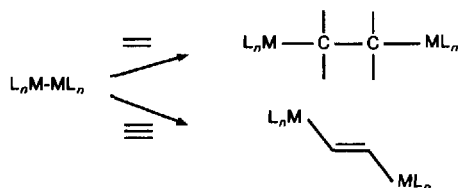


„Magnesiumbutadien“,  $\text{MgC}_4\text{H}_6$ , reagiert mit  $[\text{Cp}^*\text{La}(\mu\text{-Cl})_2\text{K}(\text{dme})]$  ( $\text{dme}$  = Dimethoxyethan) zu einem Dilanthan-komplex mit Butadienbrücke  $[\text{Cp}_2^*\text{La}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{-C}_4\text{H}_6)\text{-LaCp}_2^*(\text{thf})]$ <sup>[260a]</sup>. Die Umsetzung der Di-Grignard-Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_2\text{MgBr})_2]$  mit  $[\text{Cp}_2\text{M}'\text{Cl}_2]$  ( $\text{M}, \text{M}' = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) liefert gezielt 1,3-Dimetallacyclobutane<sup>[260b]</sup>.



## 6. Insertionsreaktionen

Insertionen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Metall-Metall-Bindungen (Schema 20) unter Bildung von Komplexen mit Kohlenwasserstoffbrücken sind vergleichsweise selten. Beispiele dafür sind Reaktionen von dimeren (Octaethylporphyrinato)rhodium(II)-Komplexen mit Olefinen<sup>[261]</sup>. Halpern et al. konnten durch kinetische Studien für



Schema 20. Insertionen von Alkenen und Alkinen in Metall-Metall-Bindungen.

diese Insertion einen Radikalketten-Mechanismus ableiten<sup>[261c]</sup>. Der ( $\mu$ -Propen)-Komplex [(oep)Rh-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-Rh(oep)] zeigt einen dyotropen 1,2-Austausch der (oep)Rh-Gruppen<sup>[262]</sup>. Der monomere Porphyrin-Rutheniumkomplex [Ru(tmp)] (tmp = Tetramesitylporphyrinato) reagiert mit Acetylen formal unter Insertion des Kohlenwasserstoffs und Bildung des zweikernigen Komplexes [(tmp)Ru( $\mu$ -C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)Ru(tmp)]<sup>[263]</sup>. NMR-spektroskopische Daten sprechen für das Vorliegen eines  $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -Biscarben-Komplexes<sup>[263]</sup>.

Entsprechende Reaktionen mit Co-Komplexen (besonders [Co(CN)<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> mit Acetylenen) sind schon länger bekannt<sup>[264]</sup>. In diesen Komplexen liegt eine *trans*-Dimetallatheten-Struktur vor<sup>[264]</sup>. Die *cis*-dimetallierten Olefine enthalten meistens eine Metall-Metall-Bindung oder andere Brückenliganden<sup>[72b, 265]</sup>.

Die Insertion von Tetrafluorethen in die Metall-Metall-Bindung von [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>]<sup>[266a]</sup> und [( $\mu$ -SCH<sub>3</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>[266b]</sup> führt zu Zweikernkomplexen mit C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-Brücke, die sich bei höherer Temperatur zu Komplexen mit Carbenbrücken umlagern. Ein 1,4-Dimetallacyclohexanderivat entsteht bei der Reaktion von C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> mit [Pt(cod)<sub>2</sub>]<sup>[267]</sup>.

Erst kürzlich wurde die Insertion von Acetylen-carbonsäureestern in die Re-Re-Bindung von [Re<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>(CH<sub>3</sub>CN)] unter Bildung von [(OC)<sub>4</sub>Re{*trans*- $\mu$ - $\eta^1$ : $\eta^2$ -RC=C(CO<sub>2</sub>Me)}-Re(CO)<sub>5</sub>] beobachtet<sup>[268]</sup>.

Die Komplexe [(R<sub>3</sub>P)AuMe] (R = Me, Ph) reagieren mit F<sub>3</sub>C-C≡C-CF<sub>3</sub> unter Insertion in die Au-C-Bindung sowie unter Bildung der *cis*-Verbindungen [(R<sub>3</sub>P)Au(CF<sub>3</sub>)C=C(CF<sub>3</sub>)Au(PR<sub>3</sub>)]<sup>[269]</sup>. Als Zwischenstufe wird ein Komplex mit  $\eta^2$ : $\eta^2$ -C<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Brücke formuliert<sup>[269b]</sup>. Carbin-Komplexe [Cp(OC)<sub>2</sub>M≡C-R] (M = Mo, W) lassen sich wie die isolobalen<sup>[14, 54]</sup> Alkine in die Pd-C-Bindung von Metallacyclen einschieben<sup>[136]</sup>. Ebenso inserieren Isocyanide in die Pd-C-Bindung von ( $\mu$ -Acetylid)-Palladiumverbindungen<sup>[270]</sup>. Die Produkte der Insertion von Chalcogenen in die Li-C-Bindung von lithiierten Cyclopentadienyl-Komplexen sind vor allem nach Arbeiten von Herberhold et al.<sup>[271]</sup> Ausgangsverbindungen für zahlreiche mehrkernige Komplexe mit Chalcogenbrücken zwischen den cyclischen Liganden.

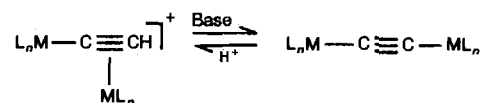
## 7. Komplexe mit C<sub>n</sub>-Brücken

Komplexe mit Acetylidbrücken sind eine sich rasch entwickelnde Stoffklasse. Die Herstellung solcher Komplexe ist nach mehreren, prinzipiell schon beschriebenen Methoden möglich: 1. aus Alkalimetallacetyliden und Alkyl-Komplexen oder Metallhalogeniden, 2. aus Alkynyl-Komplexen mit aciden Protonen und Metallhalogeniden oder Alkyl-Komplexen, 3. aus kationischen Komplexen mit  $\sigma$ , $\pi$ -Ethinylbrücken, 4. aus Alkyl-Komplexen und Acetylen, 5. aus Dihalogenacetylen und Carbonylmetallaten, 6. aus lithiierten Alkynyl-Komplexen und Metallhalogeniden, 7. durch oxidative Addition von Dihalogenacetylen, 1,3-Diin oder „RC≡C“ an Pt<sup>0</sup>-, Rh<sup>I</sup>- oder Ir<sup>I</sup>-Zentren (Tabelle 3).

Tabelle 3. Zweikernige Übergangsmetallkomplexe mit C<sub>2</sub>-Brücke. mes = Mesityl.

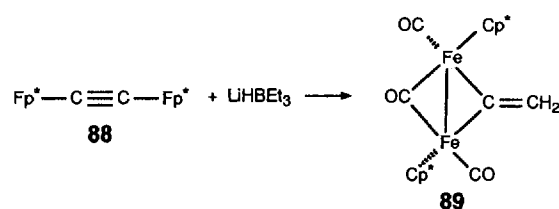
Komplexe mit C <sub>2</sub> -Brücke	Ausgangssubstanzen	Lit.
[Li <sub>2</sub> (thf) <sub>8</sub> V <sub>2</sub> ( $\mu$ -C <sub>2</sub> )(mes) <sub>6</sub> ]	[Li(thf) <sub>4</sub> V(mes) <sub>3</sub> R] + [Li <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ]	[272]
[Cp(OC) <sub>3</sub> W-C≡C-W(CO) <sub>3</sub> Cp]	[CpW(CO) <sub>3</sub> Cl] + [Li <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ]	[273]
[(Ph <sub>3</sub> P)Au-C≡C-Au(PPh <sub>3</sub> )]	[(Ph <sub>3</sub> P)Au-C≡C-H] + [(Ph <sub>3</sub> P)AuCl]/NaOEt	[274]
[(Me <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> (X)-M-C≡C-M(X)(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (M = Pd, Pt; X = Cl, I)	[(Me <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> M(C≡CH) <sub>2</sub> ] + [(Me <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> MCl <sub>2</sub> ]/HNEt <sub>2</sub> /CuCl	[275]
[(OC) <sub>3</sub> Re-C≡C-Re(CO) <sub>3</sub> ]	[(OC) <sub>3</sub> Re(C≡CH)Re(CO) <sub>3</sub> ]BF <sub>4</sub> /NaOEt	[197 a, 276] [199, 277]
[Cp*(OC) <sub>2</sub> Fe-C≡C-Fe(CO) <sub>2</sub> Cp*]	[Cp*(OC) <sub>2</sub> Fe(C≡CH)Fe(CO) <sub>2</sub> Cp*]BF <sub>4</sub> /NaOMe	
[Cp(Me <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Ru-C≡C-Zr(Cl)Cp <sub>2</sub> ]	[Cp(Me <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Ru-C≡CH] + [Cp <sub>2</sub> Zr(Cl)(CH <sub>3</sub> )]	[278]
[Cp( $\eta^2$ -Ph <sub>2</sub> C <sub>2</sub> )(OC)-W-C≡C-ML <sub>2</sub> Cp] (M = Fe, Ru; L = PMe <sub>3</sub> , P(OMe) <sub>3</sub> , L <sub>2</sub> = dppe)	[CpL <sub>2</sub> M(C≡CH)W(CO)(Ph <sub>2</sub> C <sub>2</sub> )Cp]/KOTfBu	
[Cp*Sc-C≡C-ScCp*]	2[Cp*ScCH <sub>3</sub> ] + HC≡CH	[198]
[Cp(OC) <sub>3</sub> Cr-C≡C-Cr(CO) <sub>3</sub> Cp]	K[CpCr(CO) <sub>3</sub> ] + ClC≡CCl	[279]
[(OC) <sub>3</sub> Mn-C≡C-Mn(CO) <sub>3</sub> ]	2Na[Mn(CO) <sub>5</sub> ] + I-C≡C-I	[280]
[Cp*(ON)(Ph <sub>3</sub> P)Re-C≡C-Pd(Cl)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[Cp*(ON)(Ph <sub>3</sub> P)Re-C≡C-Li] + [PdCl <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[281]
[Cp*(ON)(Ph <sub>3</sub> P)Re-C≡C-Rh(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[Cp*(ON)(Ph <sub>3</sub> P)Re-C≡C-Li] + [RhCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[282]
(Ph <sub>4</sub> P) <sub>2</sub> [R-C≡C-Au-C≡C-Au-C≡C-R]	1. [Au <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ] + 2 KR/NH <sub>3</sub> fl. 2. [Ph <sub>4</sub> P]Cl	[282]
[Cl(R <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> M-C≡C-M(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl]	[Cl(R <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> M(C≡CCl)] + [(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )M(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[283]
[Cp(OC) <sub>3</sub> W-C≡C-W(CO) <sub>3</sub> Cp]	[Cp(OC) <sub>3</sub> W( $\mu$ -CO)( $\mu$ -CH <sub>2</sub> CO)W(CO) <sub>2</sub> Cp]	[284]
[Cp <sub>2</sub> (Me <sub>3</sub> P)Ti-C≡C-Ti(PMe <sub>3</sub> )Cp <sub>2</sub> ]	[Cp <sub>2</sub> Ti(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] + 2-Methylen-1,1-diphenylcyclopropan oder [Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> ] + Li <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	[285]
[Cp(OC) <sub>2</sub> Ru-C≡C-Ru(CO) <sub>2</sub> Cp]	[Cp(OC) <sub>2</sub> RuC≡CMe] + [(tBuO) <sub>3</sub> W] <sub>2</sub>	[286]
[(tBu <sub>3</sub> SiO) <sub>3</sub> Ta=C=C-Ta(OSiR <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	[(tBu <sub>3</sub> SiO) <sub>3</sub> Ta] + CO	[287]
[(tBuO) <sub>3</sub> W≡C-C≡W(OtBu) <sub>3</sub> ]	[(tBuO) <sub>3</sub> W≡W(OtBu) <sub>3</sub> ] + [EtC≡C-C≡CEt]	[288]
		[289]

Durch  $\pi$ -Koordination des C≡CH-Liganden wird das H-Atom acid und läßt sich leicht mit Basen abspalten (Schema 21). Dies ist ein gezielter Weg zu ( $\mu$ -Ethinyl)-Komplexen<sup>[197a, 199, 276-278]</sup>. Mit Säuren kann wieder der kationische Komplex erzeugt werden. Mit Me<sub>3</sub>O<sup>+</sup> anstelle von Säuren kann auf diese Weise der entsprechende Komplex mit  $\sigma$ , $\pi$ -Propinylbrücke erhalten werden<sup>[86a]</sup>. Während



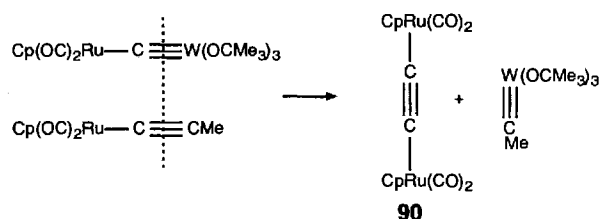
Schema 21.

das Superhydrid  $K[BHET_3]$  gegenüber  $[(OC)_5Re(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv C-H)Re(CO)_5]^+$  nur als Base wirkt<sup>[86a]</sup>, entsteht mit **88** unter Addition des Hydrids an das  $\beta$ -C-Atom der ( $\mu$ -Vinyliden)-Komplex **89**<sup>[199]</sup>.

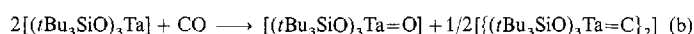


Ungewöhnlich ist die Bildung eines  $W_2C_2$ -Komplexes mit Acetylidbrücke aus dem Keten-Komplex  $[Cp(OC)_2W(\mu-CO)(\mu-CH_2CO)W(CO)_2Cp]$  durch formale  $H_2O$ -Abspaltung und intermolekulare CO-Übertragung<sup>[285]</sup>. Überraschenderweise führt auch die von Binger et al. beschriebene Reaktion von  $[Cp_2Ti(PMe_3)_2]$  mit 2-Methylen-1,1-diphenylcyclopropan zu einem Ditantkomplex mit Acetylidbrücke<sup>[286]</sup>.

Interessant sind Metathesereaktionen zwischen  $C\equiv C$ - und  $W\equiv W$ -<sup>[287, 289a-c]</sup> sowie  $C\equiv N$ - und  $W\equiv W$ -Bindungen<sup>[289d]</sup> wie auch die Bildung von **90**, ( $\mu$ -Acetylid)-Komplexe eignen sich ebenso wie Alkine<sup>[290a]</sup> und  $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe  $[L_nM-C\equiv C-R]$ <sup>[290b]</sup> als Bausteine zum Aufbau von Clustern<sup>[292]</sup>.



Ein ( $\mu$ -Dicarbido)-Tantalkomplex mit drei kumulierten Doppelbindungen entsteht in einer interessanten Reaktion unter CO-Spaltung gemäß Gleichung (b)<sup>[288]</sup>. Durch Spal-



tung von zwei  $C\equiv C$ -Bindungen in 3,5-Octadiin entsteht der Komplex  $[(tBuO)_3W\equiv C]_2$ <sup>[289a]</sup>.

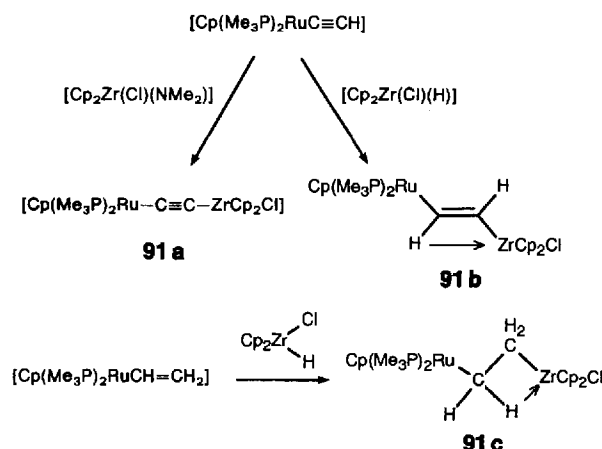
Die C-C-Abstände der Brückenliganden der meisten in Tabelle 3 aufgeführten Komplexe (Tabelle 4) unterscheiden sich nur wenig von den C-C-Abständen in Acetylen, Ethylen oder Ethan (121, 134 bzw. 153 pm); diese Komplexe lassen sich daher als dimetallierte Kohlenwasserstoffe auffassen, was in Übereinstimmung mit Rechnungen von Trogler et al. für  $[(OC)_5ReC_2Re(CO)_5]$ <sup>[276b]</sup> steht. Es wird sogar wie bei den freien Kohlenwasserstoffen eine Verkürzung des Metall-C-Abstands mit größerem s-Anteil des C-Atoms gefunden<sup>[276b, 278b]</sup>. Die von Bullock et al. synthetisierten RuZr-Komplexe **91** mit  $C_2$ -Brücken sind die bisher einzigen, bei denen die komplette Reihe mit  $C\equiv C$ -,  $C=C$ - und  $C-C$ -Brücke bekannt ist<sup>[278]</sup>. Sie entstehen aus dem entsprechenden Alkynyl-Rutheniumkomplex durch Umsetzen mit dem Amido-Zirkoniumkomplex oder durch Hydrozirconierung mit

Tabelle 4. Bindungslängen in Metallkomplexen mit  $C_2$ -Brücken.

Komplexe	C-C [pm]	M-C [pm]	Lit.
$[(OC)_5Mn-C\equiv C-Mn(CO)_5]$	120.1(2)	201.1(2)	[281]
$[(OC)_5Re-C\equiv C-Re(CO)_5]$	120(3)	214(2)	[276 b]
$[Cp(OC)_2Ru-C\equiv C-Ru(CO)_2Cp]$	119(1)	205(1)	[287]
$[Cp(OC)_2W-C\equiv C-W(CO)_3Cp]$	118(3)	217(2)	[285]
$[Cp_2^*Sc-C\equiv C-ScCp_2^*]$	122(1)	219.4(7)	[279]
$[Cp(Me_3P)_3Ru-C\equiv C-Zr(Cl)Cp_2]$	125(2)	199(1), 214(1)	[278 b]
$[Cp(Me_3P)_3Ti-C\equiv C-Ti(PMe_3)Cp_2]$	125.3(2)	205.1(2)	[286]
$[Cl(Ph_3P)_2Pt-C\equiv C-Pt(PPh_3)_2Cl]$	125(2)	200(1)	[151]
$[(tBu_3SiO)_3Ta-C\equiv C-Ta(OSi(tBu)_3)_3]$	137(4)	195(2)	[288]
$[Cp(Me_3P)_3Ru-(MeO_2C)C\equiv C-(CO_2Me)-Ru(CO)_2Cp]$	132(5)	216(3)	[32]
$[Cp(Me_3P)_3Ru-CH=CH-Zr(Cl)Cp_2]$	130(2)	209(2), 218(2)	[278 b]
$[(C_5H_4Me)_2Cl]Zr-CH=CH-Zr(Cl)Cp_2]$	132.8(5)	220.9(4)	[290 c]
		229.6(4)	[290 c]
$[(OC)_5Re-CH_2-CH_2-Re(CO)_5]$	152(2)	230(1)	[28]
$[Cp(Me_3P)_3Ru-CH_2-CH_2-Zr(Cl)Cp_2]$	149(1)	219(1), 228(1)	[278 b]

den Schwartz-Reagens  $[Cp_2Zr(H)Cl]$  sowie durch Hydrozirconierung des Vinyl-Rutheniumkomplexes.

In **91 b, c** wurden NMR-spektroskopisch agostische Bindungen zwischen dem Zr-Atom und dem  $\beta$ -H-Atom nachgewiesen<sup>[278b]</sup>. Die Methode der Hydrozirconierung von Alke-



nyl-Komplexen wurden schon früher von Erker et al. zur Synthese eines Dizirkoniumkomplexes mit Ethylenbrücke und agostischer Bindung eingesetzt<sup>[290c]</sup>. Casey et al. nutzten das Schwartz-Reagens zur Hydrierung des Carben-Komplexes  $[Cp(OC)_2Re=CHCH_3]$  (islobal zu Alkenen), wobei ( $\mu$ -Alkyliden)-Heterodimetallkomplexe  $[Cp(OC)_2Re(\mu-CHCH_3)Zr(Cl)Cp_2]$  entstehen<sup>[290d]</sup>. Interessant sind in diesem Zusammenhang auch die ungewöhnlichen Dizirkoniumkomplexe von Orpen et al. mit einer Alkinbrücke vom Typ **C** (siehe Schema 15)<sup>[291]</sup>.

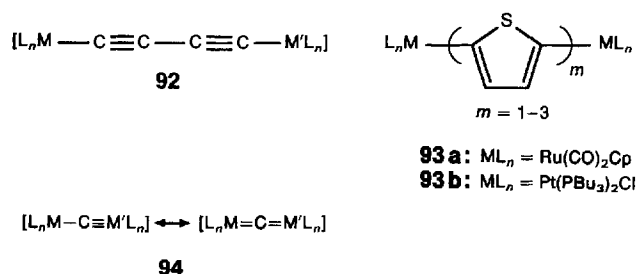
Versuche, den ( $\mu$ -Ethin)-Komplex  $[(OC)_5Re-C(H)=C(H)-Re(CO)_5]$  durch Protonenabstraktion aus  $[(OC)_5Re(\mu-\eta^1:\eta^2-CH=CH_2)Re(CO)_5]^+$  zu synthetisieren, waren nicht erfolgreich<sup>[187]</sup>.

In die Metall-C-Bindung der Komplexe **91 a, b** lassen sich CO,  $CO_2$  und Isocyanide inserieren<sup>[293]</sup>.

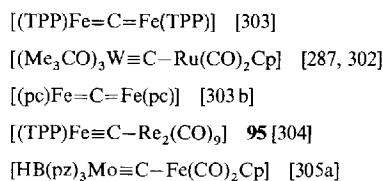
Auch Dimetallkomplexe vom Typ **92** mit einem 1,3-Butadiin-1,4-diyl-Brückenliganden sind bekannt. Sie entstehen durch oxidative Addition von  $HC\equiv C-C\equiv CH$  an  $[Rh(Cl)(P(iPr)_3)_2]$ <sup>[294]</sup>, durch Umsetzung von  $[CpL_2Fe-C\equiv C-C\equiv C-Li]$  mit  $[CpL_3MCl]$  ( $M = Mo, W$ )<sup>[295]</sup> oder durch die Pd-katalysierte Reaktion von

[Cp(OC)<sub>2</sub>Fe] mit [Me<sub>3</sub>Sn–C≡C–C≡C–SnMe<sub>3</sub>]<sup>[296]</sup>. Lappert et al.<sup>[297a]</sup>, Wrackmeyer et al.<sup>[297b]</sup> und Brune et al.<sup>[298]</sup> zeigten, daß Vinyl-, Alkynyl- und Aryltrimethylstannane zur Einführung von Vinyl-, Alkynyl- und Arylliganden in Metallkomplexe besonders geeignet sind. Weitere Beispiele für die Anwendung dieser Trimethylstannane zum Aufbau von Komplexen mit Vinyl-, Acetylen- und auch *p*-Phenylbrücken sind in Lit.<sup>[133, 187, 298]</sup> sowie in Abschnitt 8 beschrieben. Aus 2,5-Trimethylstannyl-substituierten Thiophenen und Chloro-Komplexen entstehen die Oligothiophen-Komplexe **93**, die im Hinblick auf die elektrische Leitfähigkeit von Polythiophen interessant erscheinen<sup>[299]</sup>. Stang et al.<sup>[300a]</sup> fanden mit Alkynylphenyliodonium-trifluormethansulfonat [RC≡CIPh·OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>] ein neues, effektives Synthesereagens für elektrophile Alkine RC≡C<sup>+</sup>, die unter Umpolung der normalen Acetylen-Reaktivität die Herstellung von σ-Acetylid-Komplexen in hohen Ausbeuten ermöglicht.

Die Addition von Bis(phenyliodonium)diin-bis(triflaten) an Chloro-Rhodium- und -Iridium(III)-Komplexe vom Vaska-Typ liefert stäbchenförmige dikationische Metall(III)-Komplexe des Typs **92**<sup>[300a]</sup>. Ähnliche Komplexe bilden sich aus *p*-HC≡C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–C≡CH, NaOMe und Dichloro-Eisenkomplexen<sup>[300b]</sup>. Außerdem kennt man Cobaltcluster, die durch eine C≡C-Brücke verknüpft sind<sup>[301]</sup>.



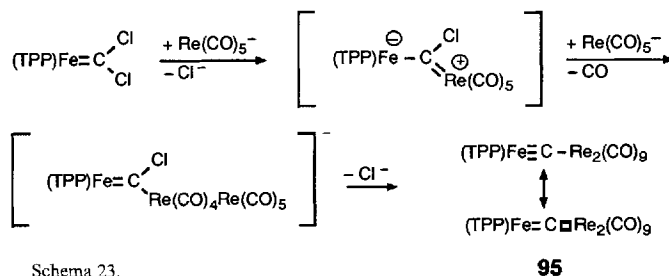
Bisher sind wenige (*μ*-Carbido)-Komplexe vom Typ **94** bekannt (Schema 22). Sie sind durch Metathese<sup>[287, 302]</sup>, auf radikalischem Weg<sup>[303]</sup> oder durch nucleophile Substitution zugänglich<sup>[304, 305]</sup> und als Modellsysteme für Oberflächen-carbide von Interesse<sup>[51]</sup>.



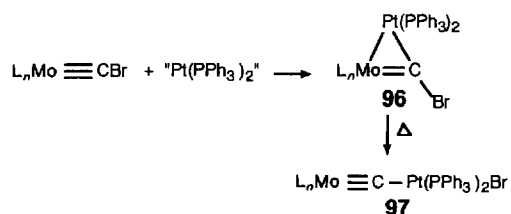
Schema 22. Bekannte Carbido-Komplexe vom Typ **94**. TPP = Tetraphenylporphyrinat, pc = Phthalocyaninato(2-); pz = 3,5-Dimethylpyrazolyl.

Komplex **95**<sup>[304]</sup>, der unseres Wissens die kürzeste, bisher bekannte Metall-C-Bindung (Fe–C 160(1) pm) aufweist und daher als metalliertes Metallcarbin betrachtet werden kann, entsteht aus dem Dichlorocarben-Komplex [(TPP)Fe=CCl<sub>2</sub>] und [Re(CO)<sub>5</sub>]<sup>–</sup> vermutlich gemäß Schema 23. Auch Casey beobachtete bei der Reaktion von 1,3-Dibrompropan mit Mn(CO)<sub>5</sub><sup>–</sup> statt der Substitution des zweiten Bromatoms den Angriff eines weiteren Carbonylme-

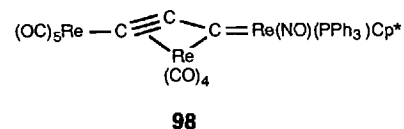
tallates am zuerst eingeführten Metallzentrum<sup>[214b]</sup>. Setzt man die Carbonylmetallate [Mn(CO)<sub>5</sub>]<sup>–</sup>, [Fe(CO)<sub>4</sub>]<sup>2–</sup> und [Cr(CO)<sub>5</sub>]<sup>2–</sup> ein, so entstehen die entsprechenden Verbindungen [(TPP)Fe=C=ML<sub>n</sub>], (ML<sub>n</sub> = Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, Fe(CO)<sub>4</sub> bzw. Cr(CO)<sub>5</sub>)<sup>[304, 86b]</sup>.



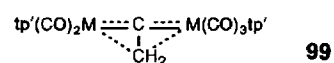
Ein neuer Weg zu (*μ*-Carbido)-Komplexen ist die Umsetzung von Lalors Halogenocarbin-Komplexen<sup>[305d]</sup> mit Platin(0)-Komplexen<sup>[85, 86b]</sup>. Die auf diesem Weg hergestellte Verbindung **96** isomerisiert bei höherer Temperatur zum Carbido-Komplex **97**. Weniger stabile Verbindungen werden auch mit Ni<sup>0</sup>- und Pd<sup>0</sup>-Komplexen erhalten<sup>[86b]</sup>. Eine Vielzahl von Heterodimetallacyclopropenen wurden von Stone et al. aus Pt<sup>0</sup>-Komplexen und Arylcarbin-Komplexen hergestellt (Arylcarbine als isolobale Alkine)<sup>[114, 306]</sup>.



Die elegante Anwendung der schon klassischen Fischer-Metall-Carben- und Carbin-Synthese in einer Reaktionsfolge führte Gladysz et al. zu einer ganz neuartigen Form von C<sub>3</sub>-Kohlenstoffbrücken und Komplex **98**<sup>[307]</sup>.



Templeton et al. berichten über die Dimerisierung des Methylidin-Komplexes [tp'(OC)<sub>2</sub>M≡CH] (M = Mo, W; tp' = HB(3,5-Me<sub>2</sub>C<sub>3</sub>HN<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) zu der nicht-klassischen (*μ*-Vinyliden)-Verbindung **99**<sup>[305b, c]</sup>.



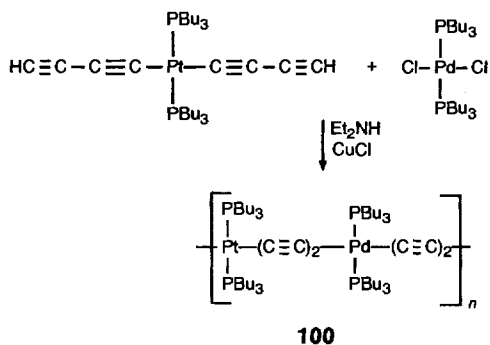
Auch Komplexe mit C<sub>60</sub>- und C<sub>70</sub>-Brücken konnten synthetisiert werden, und zwar die Fulleren-Hexametallkomplexe [(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M]<sub>6</sub>C<sub>60</sub>] (M = Pd, Pt)<sup>[308]</sup> sowie die Diiridiumkomplexe [(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(Cl)(OC)IrC<sub>n</sub>Ir(CO)(Cl)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (n = 60,

70)<sup>[309a]</sup>. Weitere Übergangsmetallverbindungen mit verbrückenden Kohlenstoffliganden wurden kürzlich von Diederich et al. zusammenfassend beschrieben<sup>[309b]</sup>.

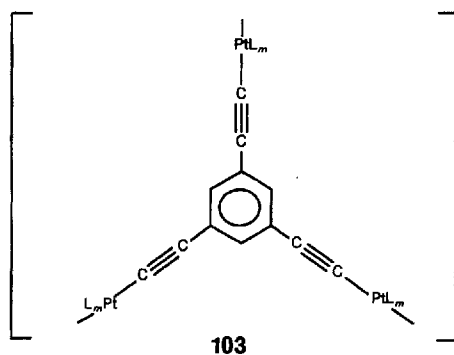
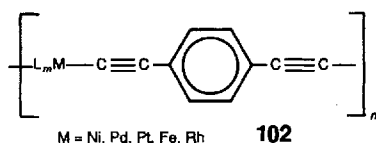
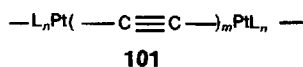
## 8. Metallorganische Polymere mit Kohlenwasserstoffbrücken

Zur Zeit wird intensiv auf dem Gebiet der metallorganischen Polymere, die häufig durch Polymerisation oder Copolymerisation von Monomeren wie  $[(\eta^6\text{-styrol})\text{Cr}(\text{CO})_3]$  und  $[(\eta^5\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Me}]$  zugänglich sind, geforscht<sup>[310a]</sup>. So ist die Polymerisation von Vinylferrocen, obwohl erstmalig vor bald 40 Jahren durchgeführt<sup>[310b]</sup>, immer noch aktuell<sup>[310c]</sup>.

Von großem Interesse im Hinblick auf neue Materialeigenschaften (stäbchenförmige Moleküle, flüssigkristalline Eigenschaften, nichtlineares optisches Verhalten, eindimensionale elektrische Eigenschaften) sind heute metallhaltige Polyene und Polyine<sup>[311]</sup>. Die ersten dieser neuartigen Polymere **100** wurden von Hagihara und Takahashi et al. erhalten<sup>[312]</sup>.



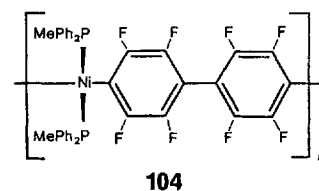
Eine allgemeine Methode zur Synthese der Polymere **101** und **102** ist die stöchiometrische Umsetzung von Dihalogeno-Komplexen mit Bis(trimethylstannyl)diäminen, die von Lewis et al.<sup>[313]</sup> sehr erfolgreich zur Synthese von oligomeren und polymeren ( $\mu$ -Acetylid)-Komplexen eingesetzt wurde. Dabei wurden Polymere mit einer durchschnittlichen Mol-



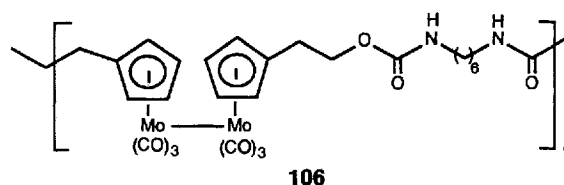
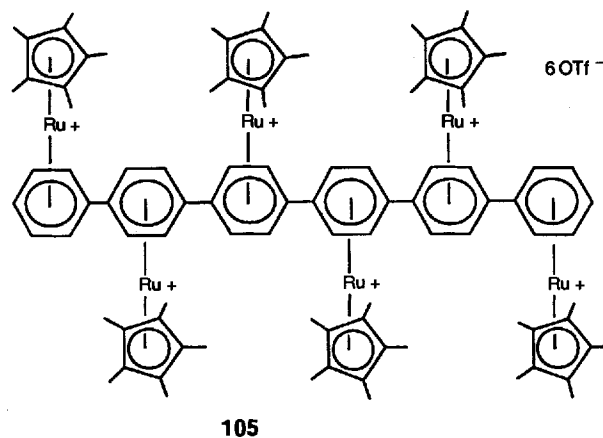
masse bis zu 200 000 erhalten. Lewis et al. synthetisierten auf entsprechendem Weg auch die vernetzten Pt-haltigen Polymere **103**<sup>[314]</sup>.

Polymerketten mit metallhaltigen Enden entstehen auch bei der Insertion von Arylisocyaniden (bis 100 mal) in die Palladium-Kohlenstoff-Bindung des ( $\mu$ -Acetylid)-Komplexes  $[\text{Cl}(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pd}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}]$ <sup>[315]</sup>. Marder et al. setzten terminale Dialkine mit  $[\text{Rh}(\text{PnBu}_3)_4\text{Me}]$  unter Bildung entsprechender Polymere um<sup>[316]</sup>. Als Modelle für eindimensionale elektrische Leiter wurden von Hanack et al.<sup>[317]</sup> stapelförmige ( $\mu$ -Acetylid)phthalocyaninato-Eisenkomplexe beschrieben.

Hochinteressant scheinen auch Metallpolyine mit Alkynyl- und Carbinliganden des Typs  $[-\text{C}\equiv\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-]_n$  zu sein<sup>[318a]</sup>. Ein entsprechendes Monomer, ein  $\pi$ -konjugiertes Metallabutadiin  $[\text{HC}\equiv\text{W}(\text{dmpe})_2(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})]$  wurde kürzlich beschrieben<sup>[318b]</sup>. Das erste metallorganische Polymer mit Arenbrücken ist **104**. Es entsteht ebenso wie die zwei- und dreikernigen Bis(methyldiphenylphosphan)-Nickelkomplexe mit Tetra- und Octafluor-*p,p'*-biphenylenbrücken bei der Umsetzung der entsprechenden Organolithiumverbindungen mit Bromo-Nickelkomplexen<sup>[319]</sup>. Aktuelle Bei-



spiele für Ferrocen-haltige Polymere sind Polyferrocenylendisulfid<sup>[320]</sup> und Polyferrocenylsilane<sup>[321]</sup>. Die Koordination von  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Einheiten (M = Cr, Mo) an die Benzolringe von Poly(*p*-phenylenen) ist ebenfalls bekannt<sup>[322a]</sup>. Durch Oxidation dieser Molybdänpolymere wird deren elektrische Leitfähigkeit erhöht<sup>[322a]</sup>. Auch das Ferrocen-haltige Polymer  $[-\text{Fc}-\text{CH}=\text{CH}-(p\text{-C}_6\text{H}_4)-\text{CH}=\text{CH}-]_n$ , das über eine Wittig-Reaktion zugänglich ist, zeigt diesen Effekt<sup>[322b]</sup>. Ein  $\pi$ -konjugiertes metallorganisches Polymer

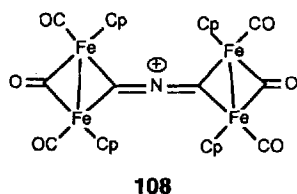
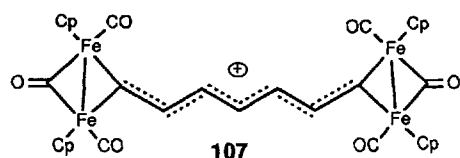


wurde kürzlich durch Metallacyclisierung aus  $[\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2]$  und 4,4'-Diethinylbiphenyl erhalten<sup>[32c]</sup>.

Das  $[\text{Cp}^+\text{Ru}]^+$ -Ion, das nahezu an jeden Benzolring addiert werden kann (vgl. Abschnitt 3), ist ein Baustein zum Aufbau von metallhaltigen, organischen Festkörpern mit gewünschter Gestalt (Molecular Engineering of Solid State Materials)<sup>[174]</sup>. Ein Beispiel für diese interessanten Verbindungen ist **105**. Metallhaltige Polyurethane wie **106** entstehen durch Kondensation von Hexamethylen-triamin mit  $\beta$ -Hydroxyethyl-substituierten Cyclopentadienyl-Eisen- und -Molybdänkomplexen<sup>[323]</sup>, wobei sich die Mo-Mo-Bindung photochemisch spalten läßt.

## 9. Verschiedenes

Ein hohes Synthesepotential hat die thermodynamisch sehr stabile Dieisenverbindung  $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CR})\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}]^+$ , die vor allem von Casey et al.<sup>[324]</sup> für die Synthese einer Vielzahl von Komplexen mit verschiedenartigen Kohlenwasserstoffbrücken genutzt wurde. Auch Reaktionen mit der analogen Ru-Verbindung sind beschrieben<sup>[325]</sup>. In der Regel bleibt bei diesen Umsetzungen die Metall-Metall-Bindung erhalten. Eine Ausnahme ist die Hydridabstraktion unter Spaltung der Metall-Metall-Bindung im ( $\mu$ -Alkyliden)-Dieisenkomplex  $[\{\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]$ , die nach Umlagerung einen ( $\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^1$ -Butadien)-Komplex liefert<sup>[326]</sup>. Interessant ist auch die Bildung eines Tetraeisenkomplexes mit  $\text{C}_3$ -Brücke aus einem Methyliden- und einem Vinyliden-Komplex<sup>[327]</sup>. Ebenso sind Tetraeisenkomplexe mit  $\text{C}_5$ - und  $\text{C}_7$ -Brücke<sup>[328]</sup> bekannt. Das Kation **107** könnte als metallorganisches Cyanin interessante Elektronentransfer- und nichtlinear optische Eigenschaften haben. Auf unerwartete Weise erhielten Fehlhämmer et al. Komplex **108**, der anstelle einer CH-Gruppe ein N-Atom als Brücke aufweist<sup>[329]</sup>.

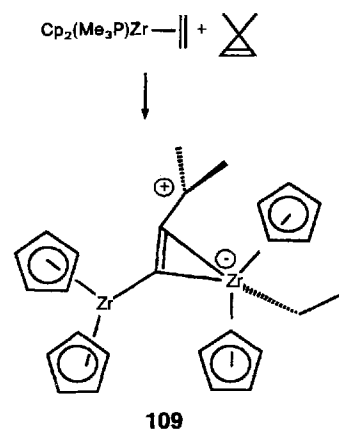


Komplexe mit Bis(carben)-Brücken entstehen nach der Diazomethode von Herrmann<sup>[15]</sup> aus Bis(dizo)-Verbindungen und den koordinativ ungesättigten Komplexen  $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mn}]$ ,  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2\text{RhCp}^*]$  und  $[(\text{OC})_2\text{CpMo}\equiv\text{MoCp}(\text{CO})_2]$ <sup>[330]</sup>.

Zenneck nutzte hochreaktive Zwischenverbindungen aus Cokondensationsreaktionen von Metaldämpfen mit Arenen zur Herstellung von mehrkernigen Komplexen (z.B. Tripeldecker-Komplexe)<sup>[331]</sup>. Ditanacyclobutan ist durch Thermolyse von 2-Isopropyl-2-methyltitanacyclobutan zu-

gänglich<sup>[332a]</sup>. Aus anderen Dialkyl-substituierten Titanacyclobutanen entstehen mit reaktiven  $\text{Rh}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ir}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$ - und  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Komplexen unter Abspaltung von Olefinen die Heterodimetallverbindungen mit Methylenbrücken  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CH}_2)\text{M}(\text{Cl})(\text{L})\text{Me}]$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}, \text{Pt}$ )<sup>[332b]</sup>. Ta-Ir-Komplexe mit zwei Methylenbrücken entstehen unter H-Eliminierung aus der Methylgruppe bei der Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CH}_2)\text{CH}_3]$  mit  $[(\eta^5\text{-indenyl})\text{Ir}(\text{CO})_3]$ <sup>[332c]</sup>. Interessant ist die Bildung von Dimetallkomplexen mit  $\eta^5\text{:}\eta^5\text{-Me}_4\text{C}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4$ -Brücke aus Wolframacyclobutadienen  $\text{L}_n\text{W}=\text{C}(\text{Me})\text{-C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})$  und  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Komplexen mit einem  $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CMe}$ -Substituenten<sup>[332d]</sup>.

Eine  $\eta^3\text{:}\eta^3$ -Brücke von 1,3-Butadien wurde im Produkt der Reaktion eines ( $\mu$ -Dihydrido)-Rhodium(I)-Komplexes mit Butadien gefunden<sup>[333]</sup>. Ganz neuartig ist die Umsetzung des Ethylen-Komplexes  $[\text{Cp}_2(\text{Me}_3\text{P})\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  mit Cyclopropen, bei der der Ethenligand protoniert wird und sich der ( $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ -Allendiyl)-Komplex **109** bildet<sup>[334]</sup>.



Bei der Methathesereaktion von Schrock-Carben-Komplexen und Octatetraen oder 1,4-Divinylbenzol entstehen Bis(carben)-Komplexe, beispielsweise  $[\text{L}_n\text{Mo}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{MoL}_n]$ <sup>[335]</sup>.

## 10. Ausblick

Diese Übersicht, die nur eine – wohl subjektive – Auswahl von literaturbekannten Komplexen bieten kann, zeigt die Vielfalt mehrkerniger Übergangsmetallkomplexe mit Kohlenwasserstoffbrücken, die über  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Bindungen an die Metallatome gebunden sind. Bei den Reaktionen von Carbonylmetallaten mit kationischen  $\pi$ -Komplexen tritt das Isolobalprinzip<sup>[14, 54]</sup> deutlich hervor. Beispielsweise verhält sich  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  wie ein Carbanion,  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$  wie ein Carbeniumion und die  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppe wie eine Methylgruppe. Kationische Ethylen-Komplexe wie  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^+$  lassen sich den Carbeniumionen und ( $\mu$ -Acetylid)-Komplexe wie  $[(\text{OC})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Re}(\text{CO})_5]$  den Alkinen an die Seite stellen.

Nachdem nun effiziente Synthesen zur Verfügung stehen, erscheint es wichtig, die Reaktivität und die Anwendung dieser Verbindungen näher zu untersuchen. Lassen sich neuartige organische Verbindungen aus diesen Komplexen gewinnen? Ein Beispiel hierfür ist die Synthese eines neuen

Polycyclus durch Oxidation von **40** mit  $\text{Ce}^{4+}$  [127]. Die von Astruc et al. [124, 255] erhaltenen Dimetall-Eisenkomplexe sind interessante metallorganische Elektronenspeicher, deren elektrochemische Eigenschaften im Hinblick auf Elektronentransferkatalysen untersucht werden. Elektrochemische Untersuchungen an Heterodimetallkomplexen könnten neue gemischt-valente metallorganische Verbindungen ergeben.

Metallkomplexe mit konjugierten Kohlenwasserstoffbrücken (Doppel- und Dreifachbindungen) sowie mit Donor- und Acceptorliganden an den Metallatomen sind potentielle elektrisch leitende Materialien und Stoffe für die nichtlineare Optik 2. und 3. Ordnung. Kaum beschrieben sind diese Verbindungen als potentielle Vorstufen für Heterometallkatalysatoren. Diese Anwendungen erscheinen in der Zukunft attraktiv. Nach wie vor sollte jedoch eine – von der Anwendung zunächst unabhängige – von wissenschaftlicher Neugier bestimmte Grundlagenforschung nicht vernachlässigt werden [136].

W. B. ist den in den Literaturziten genannten Mitarbeitern für Ihren vorbildlichen Einsatz, die experimentellen und kreativen Beiträge und für die harmonische Zusammenarbeit zu großem Dank verpflichtet. Besonderer Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Wacker Chemie, München, und der DEGUSSA AG, Frankfurt, für großzügige Förderung. Frau Professor D. H. Gibson, den Herren Professoren B. Angelici, M. Akita, D. A. Astruc, J. A. Bercaw, R. G. Bergman, R. M. Bullock, C. P. Casey, C. Elschenbroich, G. Erker, G. L. Geoffroy, J. A. Gladysz, J. A. Heppert, M. Herberhold, A. D. Hunter, C. G. Kreiter, E. Lindner, S. Lotz, J. R. Moss, A. Salzer, J. P. Selegue, J. Takats, J. L. Templeton, H. Werner, A. Wojcicki, U. Zenneck und den Herren Dres. P. Härter und H. Wadepohl danken wir für wertvolle Literaturhinweise und für die Übersendung von unveröffentlichten Manuskripten, Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Sünkel für wertvolle Diskussionen.

Eingegangen am 12. Februar 1993 [A 911]

- [1] M. H. Chisholm, *Polyhedron* **1988**, 7, 757–1077.
- [2] A. A. Hock, O. S. Mills, *Proc. Chem. Soc.* **1958**, 233–234; W. Hübel, E. H. Braye, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, 10, 250–268, zit. Lit.
- [3] a) E. O. Fischer, H. Wawersik, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 559–567; b) A. Nakamura, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, 33, 425; F. A. Cotton, M. D. LaPrade, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 2026–2031.
- [4] R. B. King, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 531–533.
- [5] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 118–131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 117; b) C. Masters, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, 17, 61–103.
- [6] a) *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Organotitanium Compounds, Part 5*, Springer, **1990**, S. 25–29, zit. Lit.; b) G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 189–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 185.
- [7] Benzol und seine Derivate als Brückenliganden in Übergangsmetallkomplexen: H. Wadepohl, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 253–268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 247.
- [8] R. D. Adams, *Polyhedron* **1988**, 7, 2251–2253, zit. Lit.; J. R. Moss, M. L. Niven, E. E. Sutton, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 165, 221–229.
- [9] a) G. Erker, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 411–426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 397; b) D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 95, 41–107.
- [10] J. Li, A. D. Hunter, R. McDonald, B. D. Santarsiero, S. G. Bott, J. L. Atwood, *Organometallics* **1992**, 11, 3050–3055.
- [11] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89.
- [12] a) M. Lacoste, H. Rabaa, D. Astruc, N. Ardoin, F. Varret, J.-Y. Saillard, A. Le Beuze, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9548–9557; b) D. Astruc, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 662–680; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 643.
- [13] M. H. Chisholm, *Polyhedron* **1988**, 7, 757–1077; R. J. Puddephatt, *ibid.* **1988**, 7, 767–773; R. M. Bullock, C. P. Casey, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 24, 167–173; A. Wojcicki, *Coordination Chemistry and Catalysis* (Hrsg.: J. J. Ziolkowski), World Publishing, **1988**, S. 3–25.
- [14] F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 85–96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 89.
- [15] ( $\mu$ -Methylen)-Komplexe mit Metall-Metall-Bindung: W. A. Herrmann, *Proc. Appl. Chem.* **1982**, 54, 65–82; *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, 20, 159–263; *Angew. Chem.* **1982**, 94, 118–131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 117; *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 319–343; J. E. Hahn, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, 31, 205–264.
- [16] Umfassende Zusammenstellung von zweikernigen ( $\mu$ -Kohlenwasserstoff)-Metallkomplexen: J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* **1983**, 83, 135–201.
- [17] a) ( $\mu$ -Polymethylen)-Komplexe: J. R. Moss, L. G. Scott, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, 171–190; b) zweikernige Komplexe mit gesättigten Kohlenwasserstoffen als Brücken: C. P. Casey, J. D. Audett, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 339–352.
- [18] R. E. Lehmann, J. K. Kochi, *Organometallics* **1991**, 10, 190–202; J. K. Kochi, T. M. Bockman, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 33, 52–124.
- [19] Bei der oxidativen Addition verhalten sich die Komplexe als Lewis-Säure und Lewis-Base. Die Metallkomplexe sind jedoch im allgemeinen sehr elektronenreich.
- [20] a) St. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, *Tetrahedron* **1978**, 34, 3047–3077; b) P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 207–221; c) L. A. P. Kane-Maguire, U. D. Honig, D. A. Sweigart, *Chem. Rev.* **1984**, 84, 525–543; d) R. C. Bush, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2735–2746; e) J. P. Collmann, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1987**; f) L. S. Hegedus, *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond, Vol. 2*, Wiley Interscience, New York, **1985**; g) J.-E. Bäckvall, J. L. Davidson, St. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, J. A. S. Howell, P. Powell, *Reactions of Coordinated Ligands, Vol. 1*, Plenum, New York, **1986**; D. A. Sweigart, Y. K. Chung, E. D. Honig, T. J. Alavosus, W. A. Halpin, J. C. Williams, P. G. Williard, N. G. Connelly in *Organometallic Syntheses, Vol. 4* (Hrsg.: R. B. King), Elsevier, Amsterdam, **1988**; R. D. Pike, D. A. Sweigart, *Synlett* **1990**, 565–571.
- [21] St. G. Davies, *Organotransition Metal Chemistry: Application to Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, **1982**.
- [22] a) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 93–102; b) G. W. Parshall, *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York, **1980**.
- [23] P. Sautet, O. Eisenstein, K. M. Nicholas, *Organometallics* **1987**, 6, 1845–1849, zit. Lit.
- [24] W. Beck, *Polyhedron* **1988**, 7, 2255–2261; W. Beck, B. Niemer, J. Breimair, J. Heidrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, 79–83.
- [25] a) W. Beck, B. Olgemöller, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 127, C45–C47; b) B. Olgemöller, W. Beck, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 867–876.
- [26] J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 86, 1–56.
- [27] R. E. Dessy, R. L. Pohl, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5121–5124; M. S. Corrairie, C. K. Lai, Y. Zhen, M. R. Churchill, L. A. Buttrey, J. W. Ziller, J. D. Atwood, *Organometallics* **1992**, 11, 35–40.
- [28] K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 1466–1476.
- [29] W. Beck, K. Raab, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 15–22.
- [30] H. Werner, R. Werner, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 4543–4552.
- [31] W. Beck, K. Raab, U. Nagel, W. Sacher, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 498–499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 505.
- [32] J. Breimair, M. Steimann, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 7–10.
- [33] J. L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, 29, 1–100.
- [34] a) W. Beck, H.-J. Müller, U. Nagel, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 739–740; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 734; b) H.-J. Müller, K. Polborn, M. Steimann, W. Beck, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1901–1906.
- [35] W. Knauer, Dissertation, Universität München, **1992**.
- [36] a) M. Green, N. C. Norman, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1269–1271; M. Green, N. C. Norman, A. G. Orpen, C. J. Schaverien, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2455–2465; M. Green, N. K. Jetha, R. J. Mercer, N. C. Norman, A. G. Orpen, *ibid.* **1988**, 1843–1851; b) D. Pufahl, W. E. Geiger, N. G. Connelly, *Organometallics* **1989**, 8, 412–415.
- [37] H.-J. Müller, U. Nagel, W. Beck, *Organometallics* **1987**, 6, 193–194.
- [38] H.-J. Müller, U. Nagel, M. Steimann, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1387–1393, 2031.
- [39] H.-J. Müller, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 330, C13–C16.
- [40] B. Niemer, J. Breimair, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2227–2236.
- [41] B. Niemer, M. Steimann, W. Beck, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1767–1769.
- [42] B. Niemer, T. Weidmann, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1992**, 47, 509–516.
- [43] R. C. Bush, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 323, C25–C28.
- [44] J. W. Faller, K.-H. Chao, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3893; *Organometallics* **1984**, 3, 927–932.
- [45] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 592–598.
- [46] J. B. Wakefield, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7057–7059.
- [47] S. Hüffer, W. Beck, unveröffentlicht.

- [48] R. L. Beddoes, E. St. Davies, M. Helliwell, M. W. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421, 285–298.
- [49] M. Tsutsui, A. Courtney, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, 16, 241–282.
- [50] K. Jonas, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 292–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 295; K. Jonas, W. Rüsseler, K. Angermund, C. Krüger, *ibid.* **1986**, 98, 904–905 bzw. **1986**, 25, 927; K. Jonas, W. Rüsseler, C. Krüger, E. Raabe, *ibid.* **1986**, 98, 905–906 bzw. **1986**, 25, 928.
- [51] W. M. Lamanna, W. B. Gleason, D. Britton, *Organometallics* **1987**, 6, 1583–1584.
- [52] a) D. A. Lesch, J. W. Richardson, Jr., R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2901–2906; b) R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 387–394.
- [53] a) W. Beck, B. Niemer, B. Wagner, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1699–1701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1705–1706; b) J. Breimair, B. Niemer, K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1059–1063; c) B. Niemer, J. Breimair, T. Völkel, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2237–2244.
- [54] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711.
- [55] F. L'Eplattenier, C. Pélichet, *Helv. Chim. Acta* **1970**, 53, 1091–1099; W. J. Carter, J. W. Kelland, S. J. Okrasinski, K. E. Warner, J. R. Norton, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3955–3960.
- [56] J. R. Moss, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 75–79.
- [57] J. Breimair, C. Robl, W. Beck, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1661–1663.
- [58] E. O. Fischer, V. Kiener, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 23, 215–223; *ibid.* **1972**, 42, 447–457.
- [59] a) C. E. Kampe, N. M. Boag, H. D. Kaesz, *J. Mol. Catal.* **1983**, 21, 297–312; b) C. E. Kampe, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4646–4653.
- [60] J. E. Ellis, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 31, 1–51; W. Beck, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 173–174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 168–169.
- [61] J. Breimair, C. Robl, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 411, 395–404.
- [62] a) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1363–1409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1320; b) J. Ehrler, D. Seebach, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 379–388; c) Herrn Professor H. Bock, Universität Frankfurt, danken wir für diesen Hinweis.
- [63] Vgl. G. R. Lee, J. M. Maher, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2956–2962.
- [64] G. Al-Takhin, J. A. Connor, H. A. Skinner, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 259, 313–320.
- [65] E. O. Fischer, J. K. R. Wanner, G. Müller, J. Riede, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 3311–3319; vgl. J. Chen, Y. Yu, K. Liu, G. Wu, P. Zheng, *Organometallics* **1993**, 12, 1213–1220.
- [66] J. D. Munro, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3475–3479; F. Zahedi, M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34, 918–920; H. Adams, N. A. Bailey, D. G. Willett, M. J. Winter, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 333, 61–69; W. D. Closson, P. Wriede, S. Bank, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1581–1583.
- [67] W. E. Geiger, T. Gennett, G. A. Lane, A. Salzer, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1986**, 5, 1352–1359.
- [68] N. El Murr, J. E. Sheats, W. E. Geiger, J. D. L. Holloway, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1443–1446.
- [69] W. McFarlane, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2162–2166.
- [70] J.-R. Hamon, D. Astruc, P. Michaud, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 758–766.
- [71] E. O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 451–452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 444.
- [72] a) R. L. Thompson, S. J. Geib, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8961–8963; b) J. Takats, *Polyhedron* **1988**, 7, 931–941.
- [73] M. V. Gaudet, A. W. Hanson, P. S. White, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1989**, 8, 286–293.
- [74] N. G. Connelly, M. D. Kitchen, R. F. D. Stansfield, S. M. Whiting, P. Woodward, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 155, C34–C36.
- [75] P. S. Waterman, W. P. Giering, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 155, C47–C50.
- [76] R. P. Aggarwal, N. G. Connelly, B. J. Dunne, M. Gilbert, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1–9.
- [77] J. Edwin, W. E. Geiger, A. Salzer, U. Ruppli, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7893–7894; J. Edwin, W. E. Geiger, *ibid.* **1990**, 112, 7104–7112.
- [78] J. H. Bieri, T. Egolf, W. von Philipsborn, U. Piantini, R. Prew, U. Ruppli, A. Salzer, *Organometallics* **1986**, 5, 2413–2425.
- [79] W. E. Geiger, A. Salzer, J. Edwin, W. von Philipsborn, U. Piantini, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7113–7121; U. Kölle, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 970–972; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 956.
- [80] S. G. Bott, L. Brammer, N. G. Connelly, M. Green, A. G. Orpen, J. F. Paxton, C. J. Schaverien, S. Bristow, N. C. Norman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1957–1969; L. A. Brady, A. F. Dyke, S. E. Garner, S. A. R. Knox, A. Irving, S. M. Nicholls, A. G. Orpen, *ibid.* **1993**, 487–488.
- [81] B. Bachmann, J. Heck, G. Meyer, J. Pebler, T. Schleid, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 607–614.
- [82] N. G. Connelly, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, 18, 153–185.
- [83] a) A. N. Nesmeyanov, N. N. Sedova, Y. V. Volgin, Sazonova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1977**, 10, 2353–2354; W. A. Herrmann, D. Andreyewski, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 319, 183–195; b) G. H. Worth, B. H. Robinson, J. Simpson, *Organometallics* **1992**, 11, 3863–3874.
- [84] H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger, H. W. Viljoen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1963–1966.
- [85] W. Beck, J. Breimair, W. Knauer, T. Weidmann in *Transition Metal Carbonyl Complexes* (Hrsg.: F. R. Kreißl), Kluwer, Dordrecht, **1993**, S. 189–199.
- [86] a) T. Weidmann, Dissertation, Universität München, **1992**; b) W. Knauer, Dissertation, Universität München, **1992**.
- [87] T. Desmond, F. J. Lalor, G. Ferguson, M. Parvez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 75–77.
- [88] B. D. Dombeck, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7568–7569; S. Lotz, R. R. Pille, P. H. Van Rooyen, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3053–3057.
- [89] D. H. Gibson, J. O. Franco, M. T. Harris, T.-S. Ong, *Organometallics* **1992**, 11, 1993–1994.
- [90] D. A. Brown, J. Burns, I. El-Gamati, W. K. Glass, K. Kreddan, M. Salama, D. Cunningham, T. Higgins, P. McArdle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 701–702.
- [91] L. A. P. Kane-Maguire, C. A. Mansfield, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 540–541.
- [92] A. J. Birch, P. E. Cross, J. Lewis, D. A. White, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 332–340.
- [93] A. N. Nesmeyanov, N. N. Sedova, V. A. Sazanova, L. S. Borodina, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1972**, 207, 617–620; *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)* **1972**, 202/207, 899–901.
- [94] C. Elschenbroich, J. Heck, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 497–498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 479; C. Elschenbroich, J. Heck, W. Massa, M. Birkhahn, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2321–2324.
- [95] H. Airoidi, G. Deganello, G. Dia, P. Saccone, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 41, 171–178.
- [96] M. Moll, P. Würstl, H. Behrens, P. Merbach, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33, 1304–1308.
- [97] J.-R. Hamon, D. Astruc, E. Román, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2431–2433.
- [98] a) V. Guerschais, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 534–536; b) C. P. Casey, M. S. Konings, K. J. Haller, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 301, C55–C58.
- [99] A. J. Pearson, V. D. Khetani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1722–1774.
- [100] K. E. Schwarzhan, W. Stolz, *Monatsh. Chem.* **1987**, 118, 875–878; G. Ingram, P. Jaitner, K. E. Schwarzhan, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 781–784.
- [101] N. G. Connelly, A. G. Orpen, I. C. Quarmby, J. B. Sheridan, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 299, C51–C55.
- [102] D. Astruc, D. Mandon, A. Madonik, P. Michaud, N. Ardoin, F. Varret, *Organometallics* **1990**, 9, 2155–2164.
- [103] C. L. Sterzo, J. K. Stille, *Organometallics* **1990**, 9, 687–694; C. L. Sterzo, *ibid.* **1990**, 9, 3185–3188.
- [104] F. Rose-Munch, O. Bellot, L. Mignon, A. Semra, F. Robert, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 402, 1–16.
- [105] J. Breimair, M. Wieser, B. Wagner, K. Polborn, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421, 55–64.
- [106] a) J. Breimair, T. Weidmann, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2431–2434; b) C. Kelley, M. R. Terry, A. W. Kaplan, G. L. Geoffroy, N. Lugan, R. Mathieu, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198–200, 601–611.
- [107] M. Wieser, K. Sünkel, C. Robl, W. Beck, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1369–1373.
- [108] J. Breimair, M. Wieser, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 441, 429–440.
- [109] M. Wieser, K. Karaghiosoff, W. Beck, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1081–1089.
- [110] P. McArdle, H. Sherlock, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 116, C23–C24.
- [111] T. C. T. Chang, B. M. Foxman, M. Rosenblum, C. Stockmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7361–7362; A. Rosan, M. Rosenblum, J. Tancrede, *ibid.* **1973**, 95, 3062–3064; J. C. Watkins, M. Rosenblum, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 2097–2100; A. Sanders, T. Bauch, C. V. Magatti, C. Lorenc, W. P. Giering, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 107, 359–375.
- [112] P. J. Lennon, A. Rosan, M. Rosenblum, J. Tancrede, P. Waterman, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7033–7038; T. W. Bodnar, A. R. Cutler, *Organometallics* **1985**, 4, 1558–1565; Übersicht: M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 300, 191–218.
- [113] T. Bodnar, A. R. Cutler, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 213, C31–C36; M. Brookhart, J. R. Tucker, G. R. Husk, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 258–264.
- [114] A. Davison, J. P. Solar, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 155, C8–C12; N. Ye. Kolobova, V. V. Skripkin, G. G. Alexandrov, Yu. T. Struchkov, *ibid.* **1979**, 169, 293–300; J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5921–5923; B. E. Boland-Lussier, R. P. Hughes, *Organometallics* **1982**, 1, 635–639; L. Kollár, B. Floris, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 441, 117–123.
- [115] E. G. Perevalova, A. N. Pushin, E. I. Klimova, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *Organomet. Chem. USSR* **1989**, 2, 745–749.
- [116] W. A. Herrmann, K. Weidenhammer, M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 460, 200–206.
- [117] a) D. W. Macomber, M.-H. Hung, A. G. Verma, R. D. Rogers, *Organo-*

- metallics **1988**, 7, 2072–2074; b) D. W. Macomber, M.-H. Hung, P. Madhukar, M. Liang, R. D. Rogers, *ibid.* **1991**, 10, 737–746; c) D. W. Macomber, M.-H. Hung, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 366, 147–154; d) D. W. Macomber, P. Madhukar, R. D. Rogers, *Organometallics* **1991**, 10, 2121–2126.
- [118] D. W. Macomber, P. Madhukar, R. D. Rogers, *Organometallics* **1989**, 8, 1275–1282.
- [119] S. Kamiyama, A. Kasahara, T. Izumi, I. Shimizu, H. Watabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 2079–2082.
- [120] A. A. Koridze, I. T. Chizhevskiy, P. V. Petrovskii, E. I. Fedin, N. E. Kolobova, L. E. Vinogradova, L. A. Leites, V. G. Andrianov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 206, 373–391; L. M. Sandilands, C. J. L. Lock, R. Faggiani, N. Hao, B. G. Sayer, M. A. Quilliam, B. E. McCarry, M. J. McGlinchey, *ibid.* **1982**, 224, 267–283.
- [121] a) E. O. Fischer, F. J. Gammel, D. Neugebauer, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 1010–1019; E. O. Fischer, F. J. Gammel, J. O. Besenhard, A. Frank, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 191, 261–282; E. O. Fischer, V. N. Postnov, F. R. Kreissl, *ibid.* **1982**, 231, C73–C77; P. M. Fritz, J. Breimair, B. Wagner, W. Beck, *ibid.* **1990**, 426, 343–350; b) J. A. Heppert, M. E. Thomas-Miller, P. N. Swepston, M. W. Extine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 280–282; c) E. O. Fischer, W. Röhl, N. H. T. Huy, K. Ackermann, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2951–2964; d) N. Q. Dao, H. Ferrier, M. Jouan, E. O. Fischer, W. Röhl, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 275, 191–207; e) N. H. T. Huy, P. Lefloch, F. Robert, Y. Jeannin, *ibid.* **1987**, 327, 211–221; f) D. M. Anderson, G. B. Bristow, P. B. Hitchcock, H. A. Jassim, M. F. Lappert, B. W. Skelton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2843–2851.
- [122] M. Cais (Technicon Research and Development Foundation Ltd), US-A 3138625, **1962/64**; *Chem. Abstr.* **1964**, 61, 9530; W. P. Hart, D. Shihua, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 282, 111–121; Y.-P. Wang, J. M. Hwu, *ibid.* **1990**, 399, 141–147; N. J. Gogan, S. I. DeSilva, *Organometallics* **1990**, 9, 1970–1972.
- [123] P. Hackett, B. F. G. Johnson, J. Lewis, G. Jaouen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1247–1251; A. Hafner, J. H. Bieri, R. Prewo, W. von Philipsborn, A. Salzer, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 736–737; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 713.
- [124] V. I. Boev, A. V. Dombrovskii, *J. Org. Chim.* **1980**, 16, 2098.
- [125] (Denki Kagaku Kogyo) JP-A 58189164, 4. November 1983; *Chem. Abstr.* **1984**, 100, 138962.
- [126] K. Yasufuku, H. Jamazaki, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 121, 405–411.
- [127] Übersicht: R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 29–46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 27; R. Gleiter, G. Plästerer, B. Nuber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 454–456.
- [128] R. M. Chin, W. D. Jones, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 340–341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 357.
- [129] J. Besancon, S. Szymoiak, C. Moise, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 426, 325–330; C. M. Adams, E. M. Holt, *Organometallics* **1990**, 9, 980–986.
- [130] a) M. D. Rausch, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 1802–1805; A. N. Nesmeyanov, N. N. Sedova, Yu. T. Struchkov, V. G. Andrianov, E. N. Stakheeva, V. A. Sazonova, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 153, 115–122; b) C. LeVanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, U. T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, G. A. Candela, R. L. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3181–3187; D. R. Talham, D. O. Cowan, *Organometallics* **1987**, 6, 932–937; T.-Y. Dong, T.-Y. Lee, H.-M. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 101–110; E. W. Neuse, M. S. Loonat, *Transition Met. Chem.* **1981**, 6, 260.
- [131] A. Koray, M. Ertas, Ö. Bekaroglu, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 319, 99–101.
- [132] a) D. W. Macomber, P. Madhukar, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 433, 279–285; b) D. C. O'Connor Salazar, D. O. Cowan, *ibid.* **1991**, 408, 219–225; H. K. Sharma, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *ibid.* **1992**, 438, 183–194; c) N. E. Kolobova, Z. P. Valueva, K. N. Anisimov, G. Z. Suleimanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1978**, 910; d) P. D. Harvey, J. G. Sharman, *Can. J. Chem.* **1990**, 68, 223.
- [133] a) C. L. Sterzo, *Organometallics* **1990**, 9, 3185–3188; b) C. L. Sterzo, M. M. Miller, J. K. Stille, *ibid.* **1989**, 8, 2331–2337; C. L. Sterzo, J. K. Stille, *ibid.* **1990**, 9, 687–694.
- [134] G. Erker, R. Pfaff, C. Krüger, S. Werner, *Organometallics* **1991**, 10, 3559–3568; G. Erker, F. Sosna, R. Pfaff, R. Noe, C. Sarter, A. Kraft, C. Krüger, R. Zwitter, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 394, 99–112; G. Erker, B. Menjón, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1327–1329; G. Erker, *Polyhedron* **1988**, 7, 2451–2463; G. Erker, R. Lecht, F. Sosna, S. Uhl, Y.-H. Tsay, C. Krüger, H. Grondy, R. Benn, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1069–1074; *Organometallics* (Hrsg.: A. de Meijere, H. tom Dieck), Springer, Heidelberg, **1987**, S. 143–167; K. Mashima, K. Jyodoi, A. Ohyoshi, H. Takaya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1145–1146, *Organometallics* **1987**, 6, 885–887, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 2065–2076.
- [135] J. M. O'Connor, R. Uhrhammer, A. L. Rheingold, D. L. Staley, R. K. Chadha, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7585–7598; J. M. O'Connor, R. Uhrhammer, A. L. Rheingold, D. M. Roddick, *ibid.* **1991**, 113, 4530–4544.
- [136] P. F. Engel, M. Pfeffer, J. Fischer, A. Dedien, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1274–1276.
- [137] R. S. Keng, Y.-C. Lin, *Organometallics* **1990**, 9, 289–291.
- [138] E. Baralt, C. M. Lukehart, A. T. McPhail, D. R. McPhail, *Organometallics* **1991**, 10, 516–520.
- [139] Vgl. beispielsweise M. F. Semmelhack, G. R. Clark, J. L. Harrison, Y. Thebtaranonth, W. Wulff, A. Yamashita, *Tetrahedron* **1981**, 37, 3957–3965.
- [140] J. A. Heppert, M. A. Morgenstern, D. M. Scherubel, F. Takusagawa, M. R. Shaker, *Organometallics* **1988**, 7, 1715–1723; J. A. Heppert, M. E. Thomas-Miller, D. M. Scherubel, F. Takusagawa, M. A. Morgenstern, M. R. Shaker, *ibid.* **1989**, 8, 1199–1206.
- [141] G. B. Richter-Addo, A. D. Hunter, N. Wichrowska, *Can. J. Chem.* **1990**, 68, 41–48.
- [142] V. Galamb, G. Pályi, F. Ungváry, L. Marko, R. Boese, G. Schmid, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3344–3351.
- [143] a) A. N. Nesmeyanov, L. G. Makarova, V. N. Vinogradova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1971**, 892 (*Chem. Abstr.* **1971**, 75, 49290g); *ibid.* **1972**, 1600–1604 (bzw. **1972**, 77, 140255b); b) A. N. Nesmeyanov; L. G. Makarova, V. N. Vinogradova, *ibid.* **1973**, 2796–2798 (bzw. **1974**, 80, 96133w); *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* **1973**, 2731; c) K. H. Pannell, J. B. Cassias, G. M. Crawford, A. Flores, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2671–2675; d) A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 181, 425–437.
- [144] M. Herberhold, H. Kniescl, L. Haumaier, A. Gieren, C. Ruiz-Pérez, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 1431–1436.
- [145] M. Herberhold, H. Kniescl, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 347–358.
- [146] a) M. Herberhold, W. Feger, U. Kölle, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 436, 333–350; b) M. Tsutsui, N. Ely, A. Gebala, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 78–81.
- [147] F. H. Köhler, W. A. Geike, P. Hofmann, U. Schubert, P. Stauffert, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 904–914.
- [148] a) H. Lehmkuhl, R. Schwickardi, C. Krüger, G. Raabe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 581, 41–47; b) H. Lehmkuhl, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 731–740.
- [149] A. Agarwal, M. J. McGlinchey, T.-S. Tan, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 141, 85–97.
- [150] K.-H. Thiele, C. Krüger, R. Boese, G. Schmid, T. Bartik, G. Pályi, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 590, 55–64.
- [151] K. Sünkel, U. Birk, Chemiedozententagung, Dresden **1993**.
- [152] T. Orlova, V. N. Setkina, P. V. Petrovskii, A. I. Yanovskii, A. S. Batsanov, Y. T. Struchkov, *Organomet. Chem. USSR* **1988**, 1, 725–728.
- [153] P. Härter, G. Boguth, E. Herdtweck, J. Riede, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1058–1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1008.
- [154] T.-M. Chung, Y. K. Chung, *Organometallics* **1992**, 11, 2822–2826.
- [155] A. Salzer, T. Egolf, W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 1145–1157; R. G. Ball, F. Edelmann, G.-Y. Kiel, J. Takats, R. Drews, *Organometallics* **1986**, 5, 829–839; F. Edelmann, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 344, 351–356; F. Edelmann, G. Y. Kiel, J. Takats, A. Vasudevamurthy, M.-Y. Yeung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 296–297.
- [156] S. Lotz, M. Schindehutte, P. H. van Rooyen, *Organometallics* **1992**, 11, 629–639; P. H. van Rooyen, M. Schindehutte, S. Lotz, *ibid.* **1992**, 11, 1104–1111. Ein Übersichtsartikel über  $\sigma,\pi$ -Aren-Dimetallkomplexe wird in *Adv. Organomet. Chem.* erscheinen (S. Lotz, Universität Pretoria, Südafrika, persönliche Mitteilung).
- [157] M. L. H. Green, N. D. Lowe, D. O'Hare, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1547–1548.
- [158] W. Weigand, Universität München, persönliche Mitteilung.
- [159] I. Weinstock, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8298–8299.
- [160] T. Aoki, Y. Ishii, Y. Mizobe, M. Hiday, *Chem. Lett.* **1991**, 615–618.
- [161] V. Dufaud, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, R. Mathieu, J. Jaud, J. Waisermann, *Organometallics* **1991**, 10, 4005–4015; J. F. Carpentier, F. Petit, A. Mortreux, V. Dufand, J.-M. Basset, J. Thivolle-Cazat, *J. Mol. Catal.* **1993**, 81, 1–15.
- [162] a) P. K. Monaghan, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 595–599; J. D. Scott, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1986**, 5, 1538–1544; b) A. J. Canty, A. A. Watson, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 154, 5–7; c) J. Cámpora, E. Carmona, E. Gutiérrez, P. Palma, M. L. Poveda, C. Ruiz, *Organometallics* **1992**, 11, 11–13; J. Cámpora, E. Gutiérrez, A. Monge, M. L. Poveda, E. Carmona, *ibid.* **1992**, 11, 2644–2650.
- [163] R. D. W. Kemmit, A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1603–1607.
- [164] S. Achar, J. D. Scott, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1992**, 11, 2325–2326.
- [165] a) W. P. Fehlhammer, H. Stolzenberg in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, **1982**, S. 513–613; F. Edelmann, K. J. Jens, U. Behrens, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 2895–2900; N. E. Kolobova, L. L. Ivanov, O. S. Zhvanenko, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1984**, 1667; K. Jonas, E. Diffense, D. Hobermann, *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1005–1016; U. Hänisch, E. Tagliaferri, R. Roulet, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 2182–2190; b) F. H. Köhler, A. Steck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 444, 165–177, zit. Lit.; c) J. W. Merkert, W. E. Geiger, M. N. Paddon-Row, A. M. Olivier, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1992**, 11, 4109–4116.
- [166] a) E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch. B* **1955**, 10, 665–668; b) A. N. Nesmeyanov, N. N. Zaitseva, L. P. Yur'eva, R. A. Stukan, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1978**, 1420; c) M.-H. Desbois, D. Astruc, *Organometallics* **1989**, 8, 1841–1847.
- [167] R. Davis, L. A. P. Kane-Maguire in *Comprehensive Organometallic*



- Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, 1982, S. 1001 ff.
- [168] a) I. U. Khand, C. A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *J. Chem. Res. Miniprint* **1978**, 4454–4455; b) A. N. Nesmeyanov, V. V. Krivkykh, P. V. Petrovskii, V. S. Kaganovich, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 162, 323–342.
- [169] V. S. Kaganovich, M. I. Rybinskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1985**, 1644–1647; *Bull. Akad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1985**, 1503–1506.
- [170] C. Elschenbroich, J. Schneider, M. Wünsch, J.-L. Pierre, P. Baret, P. Chautemps, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 177–183.
- [171] N. E. Kolobova, L. V. Goncharenko, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1979**, 900; T. E. Bitterwolf, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1983**, 49, 368.
- [172] Vgl. beispielsweise H. Werner, A. Salzer, *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.* **1972**, 2, 239–248; A. Salzer, H. Werner, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 949–950; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 930–931; A. Salzer, T. Egolf, W. von Philipsborn, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 221, 351–360; W. Siebert, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1345–1348; V. Bockelheide, *ibid.* **1986**, 58, 1–6; M. N. Boschkarev, I. L. Fedushkin, V. K. Cherkasov, H. Schumann, F. H. Görlitz, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 201, 69–74.
- [173] W. H. Morrison, Jr., E. Y. Ho, D. N. Hendricksen, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3603–3608.
- [174] a) P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1698–1719; b) S. P. Nolan, K. L. Martin, E. D. Stevens, P. J. Fagan, *Organometallics* **1992**, 11, 3947–3953.
- [175] U. Kölle, M. H. Wang, *Organometallics* **1990**, 9, 195–198.
- [176] X. D. He, B. Chaudret, F. Dahan, Y.-S. Huang, *Organometallics* **1991**, 10, 970–979.
- [177] I. Chavez, M. Otero, E. Román, U. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 369–378.
- [178] a) A. R. Kudinov, P. V. Petrovskii, Y. T. Struchkov, A. I. Yanovskii, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421, 91–115; b) A. Lenz, W. Beck, unveröffentlicht.
- [179] H. Wadepohl, W. Galm, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 357–358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 345–347; H. Wadepohl, H. Pritzkow, *ibid.* **1987**, 99, 132–134 bzw. **1987**, 26, 127.
- [180] H. Wadepohl, W. Galm, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 701–703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 686.
- [181] H.-W. Bosch, H.-U. Hund, D. Nietlisbach, A. Salzer, *Organometallics* **1992**, 11, 2087–2098.
- [182] Übersicht: P. A. McGovern, K. P. Vollhardt, *Synlett* **1990**, 493–500.
- [183] M. R. Gregg, J. Powell, J. F. Sawyer, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 352, 357–366.
- [184] C. G. Kreiter, W. Lipps, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 973–988; K.-H. Franzreb, C. G. Kreiter, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 1058–1069; M. Leyendecker, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 260, C67–C70; C. G. Kreiter, M. Leyendecker, *ibid.* **1985**, 292, C18–C20; C. G. Kreiter, M. Leyendecker, W. S. Sheldrick, *ibid.* **1986**, 302, 35–46; *ibid.* **1986**, 302, 217–234; C. G. Kreiter, W. Michels, R. Exner, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 793–802.
- [185] C. G. Kreiter, E. Michels, J. Kaub, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 312, 221–240; C. G. Kreiter, E. Michels, *ibid.* **1986**, 312, 59–66.
- [186] A. N. Nesmeyanov, M. I. Rybinskaya, L. V. Rybin, V. S. Kaganovich, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 47, 1–32. Hier sind zahlreiche frühere Beispiele für zweikernige, Kohlenwasserstoff-verbrückte Komplexe aufgeführt.
- [187] a) P. Steil, W. Beck, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 368, 77–81; b) D. L. Lawrence, T. W. Bodnar, A. R. Cutler, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 448, 139–149.
- [188] Vgl. beispielsweise C. P. Casey, P. C. Vosejka, *Organometallics* **1988**, 7, 934–936; I. Moldes, J. Ros, R. Mathieu, X. Solans, M. Font-Bardia, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1619–1622; M. Rashidi, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1988**, 7, 1636–1641; H. Suzuki, H. Omori, Y. Moro-Oka, *ibid.* **1988**, 7, 2579–2581; S. A. R. Knox, *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 81–89.
- [189] Vgl. beispielsweise G. Erker, K. Kropp, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **1983**, 2, 1555–1561.
- [190] H. Werner, R. Weinand, W. Knaup, K. Peters, H. G. von Schnering, *Organometallics* **1991**, 10, 3967–3977.
- [191] a) H. Werner, J. Wolf, G. Müller, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 342, 381–398; b) H. Werner, T. Rappert, J. Wolf, *Isr. J. Chem.* **1990**, 30, 377–384.
- [192] A. Wojcicki, C. E. Shuchart, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 105, 35–60; A. Wojcicki, *J. Cluster Sci.*, im Druck; C. E. Shuchart, G. H. Young, A. Wojcicki, M. Calligaris, G. Nardin, *Organometallics* **1990**, 9, 2417–2420; G. H. Young, M. V. Raphael, A. Wojcicki, M. Calligaris, G. Nardin, N. Bresciani-Pahor, *ibid.* **1991**, 10, 1934–1945; C. E. Shuchart, R. R. Willis, A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 424, 185–198, zit. Lit.
- [193] a) C. E. Housecroft, B. F. G. Johnson, M. S. Khan, J. Lewis, P. R. Raithby, M. E. Robson, D. A. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3171–3178; Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4966–4968; Y. Ito, M. Inouye, M. Murakami, M. Shiro, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 385, 399–408; b) A. Wienand, H.-U. Reissig, H. Fischer, D. Pflumm, C. Troll, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, C9–C14; L. Jordi, J. M. Moretó, S. Ricart, J. M. Vinas, M. Mejias, E. Molins, *Organometallics* **1992**, 11, 3507–3510.
- [194] C. Cordier, M. Gruselle, J. Vaisermann, L. L. Troitskaya, V. I. Bakhmutov, V. I. Solokov, G. Jaouen, *Organometallics* **1992**, 11, 3825–3832.
- [195] A. J. Carty, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 113–130; A. J. Carty, A. A. Cherkas, L. Randall, *Polyhedron* **1988**, 7, 1045–1052, zit. Lit.; R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 47, 89–124; E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **1983**, 83, 203–239; O. M. Abu Salah, M. I. Bruce, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2302–2304; M. Ciriano, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, H. Wadepohl, *ibid.* **1979**, 1749–1756; N. E. Kolobova, V. V. Skripkin, T. V. Rozantseva, Y. T. Struchkov, G. G. Aleksandrov, V. G. Andrianov, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 218, 351–359; A. T. Hutton, B. Shebanzadeh, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 549–551; A. T. Hutton, C. R. Langrick, D. M. McEwan, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2121–2130; S. P. Deraniyagala, K. R. Grundy, *Organometallics* **1985**, 4, 424–426; M. Cowie, S. J. Loeb, *ibid.* **1985**, 852–857; G. A. Carriedo, D. Miguel, V. Riera, X. Solans, M. Font-Altaba, M. Coll, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 299, C43–C46; D. Seyferth, J. B. Hoke, D. R. Wheeler, *ibid.* **1988**, 341, 421–437; G. Erker, W. Frömberg, R. Benn, R. Mynott, K. Angermund, C. Krüger, *Organometallics* **1989**, 8, 911–920; P. N. V. P. Kumar, E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 125–131.
- [196] W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1405–1421.
- [197] a) M. Appel, J. Heidrich, W. Beck, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1087–1089; b) P. M. Fritz, K. Polborn, M. Steimann, W. Beck, *ibid.* **1989**, 122, 889–891.
- [198] K. G. Frank, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6414–6416.
- [199] a) M. Akita, M. Terada, S. Oyama, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1990**, 9, 816–825; b) M. Akita, N. Ishii, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *ibid.*, im Druck.
- [200] a) G. A. Carriedo, D. Miguel, V. Riera, X. Solans, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2867–2873; b) H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 409, C7–C11.
- [201] a) K. Yasufuku, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 2664; b) H. Lang, W. Imhof, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1307–1311.
- [202] H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 406, C5–C8.
- [203] M. Ciriano, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, W. Wadepohl, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1749–1756.
- [204] a) J. Fornies, M. A. Gómez-Saso, E. Lalinde, F. Martinez, M. T. Moreno, *Organometallics* **1992**, 11, 2873–2883; b) J. R. Berenguer, L. R. Falvello, J. Fornies, E. Labinde, M. Tomas, *ibid.* **1993**, 12, 6–7.
- [205] A. T. Hutton, C. R. Langrick, D. M. McEwan, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2121–2130; S. W. Carr, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 341, 543–548.
- [206] G. L. Wood, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 382–388; U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, C36–C41.
- [207] J. Müller, M. Tschampel, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 355, 513–524.
- [208] G. Erker, W. Frömberg, R. Benn, R. Mynott, K. Angermund, C. Krüger, *Organometallics* **1989**, 8, 911–920; N. Metzler, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [209] J. H. Teuben, H. J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 17, 87–93.
- [210] D. G. Sekutowski, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1376–1382.
- [211] W. J. Evans, R. A. Keyer, J. W. Ziller, *Organometallics* **1990**, 9, 2628–2631.
- [212] T. Cuenca, R. Gómez, P. Gómez-Sal, G. M. Rodriguez, P. Royo, *Organometallics* **1992**, 11, 1229–1234.
- [213] a) E. Lindner, M. Pabel, K. Eichele, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 386, 187–194; b) E. Lindner, M. Pabel, *ibid.* **1991**, 414, C19–C21.
- [214] a) R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1922–1926; b) C. P. Casey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1220–1221; J.-A. M. Garner, A. Irving, J. R. Moss, *Organometallics* **1990**, 9, 2836–2840.
- [215] R. B. King, D. M. Braitsch, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 54, 9–14.
- [216] M. Cooke, N. J. Forrow, S. A. R. Knox, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 222, C21–C24; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2435–2440.
- [217] Y. C. Lin, J. C. Calabrese, S. S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1679–1680.
- [218] a) K. P. Finch, J. R. Moss, M. L. Niven, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 166, 181–188; b) M. R. Domingo, A. Irving, Y.-H. Liao, J. R. Moss, A. Nash, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 443, 233–240; K. P. Finch, J. R. Moss, *ibid.* **1988**, 346, 253–266; H. B. Friedrich, J. R. Moss, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 33, 235–290.
- [219] H. Adams, N. A. Bailey, M. J. Winter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 273–278.
- [220] E. Lindner, M. Pabel, R. Fawzi, H. A. Mayer, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 435, 109–121.
- [221] S. F. Mapolie, J. R. Moss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 299–305.
- [222] C. Roger, T.-S. Peng, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, 163–175.
- [223] a) T. E. Bauch, W. P. Giering, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 144, 335–349; b) M.-H. Cheng, H.-G. Shu, G.-H. See, S.-M. Peng, R.-S. Liu, *Organometallics* **1993**, 12, 108–115.
- [224] a) H. B. Friedrich, J. R. Moss, B. K. Williamson, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 394, 313–327; b) S. J. Archer, K. P. Finch, H. B. Friedrich, J. R. Moss, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 182, 145–152; c) I. Ahmed, J. C. Ahmed,

- M. M. Karim, S. I. Sarder, S. S. Ullah, *Indian J. Chem. Sect. A* **1992**, *31*, 699–701.
- [225] a) E. Lindner, E. Schaub, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 727–728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 711; b) E. Lindner, E. Schaub, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3915–3931.
- [226] E. Lindner, W. Wassing, *Organometallics* **1991**, *10*, 1640–1642.
- [227] a) E. Lindner, R.-M. Jansen, H. A. Mayer, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1000–1001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1008; E. Lindner, R.-M. Jansen, H. A. Mayer, W. Hiller, R. Fawzi, *Organometallics* **1989**, *8*, 2355–2360; b) E. Lindner, R.-M. Jansen, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1403–1409.
- [228] R. T. Hembre, C. P. Scott, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3468–3470.
- [229] E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1986**, *39*, 237–279; J. Takats, *J. Cluster Sci.*, im Druck.
- [230] F. A. Cotton, P. A. Kibala, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3192–3196.
- [231] a) C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 915–917; b) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *ibid.* **1990**, *112*, 219–223.
- [232] a) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organometallic Chem.* **1980**, *18*, 99–149; b) W. Kaminsky, J. Kopf, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 688–693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 629.
- [233] a) J. E. Bercaw, J. R. Moss, *Organometallics* **1992**, *11*, 639–645; K. P. Finch, M. A. Gafoor, S. F. Mapolie, J. R. Moss, *Polyhedron* **1991**, *10*, 963–972; b) J. R. Moss, L. G. Scott, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 351–370.
- [234] M. Kobayashi, J. D. Wuest, *Organometallics* **1989**, *8*, 2843–2850.
- [235] R. B. King, A. Efraty, W. C. Zipperer, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *38*, 121–124.
- [236] a) M. Schweiger, Dissertation, Universität München, **1988**; W. Beck, M. J. Schweiger, G. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 889–893; R. Gompfer, E. Kottmair, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 833–847; b) E. Lindner, M. Pabel, R. Fawzi, M. Steimann, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 63–74, zit. Lit.; c) R. P. Hughes, R. T. Carl, S. J. Doig, R. C. Hemond, D. E. Samkoff, W. L. Smith, L. C. Stewart, R. E. Davis, K. D. Holland, P. Dickens, R. P. Kashyap, *Organometallics* **1990**, *9*, 2732–2745; R. P. Hughes, S. J. Doig, R. C. Hemond, W. L. Smith, R. E. Davis, S. M. Gadol, K. D. Holland, *ibid.* **1990**, *9*, 2745–2753.
- [237] M. Akita, A. Kondoh, T. Kazahara, T. Takagi, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1988**, *7*, 366–374; M. Akita, T. Kawahara, M. Terada, N. Kakinuma, Y. Moro-oka, *ibid.* **1989**, *8*, 687–693; M. Akita, A. Kondoh, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1627–1630; M. Akita, H. Andoh, O. Mitani, T. Oku, Y. Moro-oka, *J. Mol. Cat.* **1989**, *56*, 107–116.
- [238] W. Schulze, H. Hartl, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 185.
- [239] D. Lentz, D. Preugschat, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 308–310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 315.
- [240] V. Weinrich, W. Beck, unveröffentlicht.
- [241] S. F. Mapolie, J. R. Moss, *Polyhedron* **1991**, *10*, 717–723.
- [242] a) A. D. Hunter, A. B. Szigety, *Organometallics* **1989**, *8*, 2670–2679; b) A. D. Hunter, *ibid.* **1989**, *8*, 1118–1120; A. D. Hunter, J. L. McLernon, *ibid.* **1989**, *8*, 2679–2688, zit. Lit.; R. Chukwu, A. D. Hunter, B. D. Santarsiero, *ibid.* **1991**, *10*, 2141–2152; R. Chukwu, A. D. Hunter, B. D. Santarsiero, S. G. Bott, J. L. Atwood, J. Chassignac, *ibid.* **1992**, *11*, 589–597; c) A. D. Hunter, D. Ristic-Petrovic, J. L. McLernon, *ibid.* **1992**, *11*, 864–871; g) G. B. Richter-Addo, A. D. Hunter, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4063–4065.
- [243] E. J. M. de Boer, J. de With, N. Meijboom, A. G. Orpen, *Organometallics* **1985**, *4*, 259–264.
- [244] M.-T. Lee, B. M. Foxman, M. Rosenblum, *Organometallics* **1985**, *4*, 539–547; H. M. Nugent, M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3848–3849, zit. Lit.
- [245] H. Werner, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198*–200, 715–721; H. Werner, M. Treiber, A. Nessel, F. Lippert, P. Betz, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 337–346.
- [246] W. Weng, K. Kunze, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Organometallics* **1991**, *10*, 3643–3647.
- [247] P. D. Beer, O. Kocian, R. J. Mortimer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3283–3288.
- [248] a) C. J. Curtis, R. C. Haltiwanger, *Organometallics* **1991**, *10*, 3220–3226; b) M. D. Rausch, W. C. Spink, B. G. Conway, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *383*, 227–252; c) P. Jutzi, J. Schnittger, B. Neumann, H.-G. Stämmler, *ibid.* **1991**, *410*, C13–C19.
- [249] U. T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 700–716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 702; L. M. Alvaro, T. Cuenca, J. C. Flores, P. Royo, M. A. Pellinghelli, *Organometallics* **1992**, *11*, 3301–3306; T. J. Haas, U. T. Müller-Westerhoff, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1991**, *22*, 227–245.
- [250] A. P. Kahn, D. A. Newman, K. P. C. Vollhardt, *Synlett* **1990**, 141–142.
- [251] H. Plenio, *Organometallics* **1992**, *11*, 1856–1859.
- [252] H. Schottenberger, G. Ingram, D. Obendorf, R. Tessadri, *Synlett* **1991**, 905–907.
- [253] R. Boese, R. L. Myrabo, D. A. Newman, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 589–592; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 549.
- [254] D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 377–383; D. Astruc, *Comments Inorg. Chem.* **1987**, *6*, 61.
- [255] a) D. Astruc, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 4027–4095; *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1189–1216; M. Lacoste, D. Astruc, M.-T. Garland, F. Varret, *Organometallics* **1988**, *7*, 2253–2255; M.-H. Desbois, D. Astruc, J. Guillin, F. Varret, A. X. Trautwein, G. Villeneuve, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5800–5809; M. Lacoste, H. Rabaa, D. Astruc, N. Ardoine, F. Varret, J.-Y. Sailard, A. Le Beuze, *ibid.* **1990**, *112*, 9548–9557; D. Astruc, M. Lacoste, L. Toupet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 558–561; M.-H. Delville-Desbois, D. S. Brown, K. P. C. Vollhardt, D. Astruc, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1355–1357; M.-H. Delville, M. Lacoste, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8310–8311; S. Rittinger, D. Buchholz, M.-H. Delville-Desbois, J. Linarès, F. Varret, R. Boese, L. Zsolnai, G. Huttner, D. Astruc, *Organometallics* **1992**, *11*, 1454–1456; b) M. H. Delville, S. Rittinger, D. Astruc, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 519–520.
- [256] P. Hudeczek, F. H. Köhler, *Organometallics* **1992**, *11*, 1773–1775.
- [257] T.-Y. Dong, C.-C. Schei, M.-Y. Hwang, T.-Y. Lee, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *410*, C39–C43; Übersicht: W. E. Geiger, N. G. Connelly, *Adv. Organomet.* **1984**, *24*, 87–130.
- [258] D. Obendorf, H. Schottenberger, C. Ricker, *Organometallics* **1991**, *10*, 1293–1297.
- [259] a) E. E. Bunell, L. Valle, N. L. Jones, P. J. Carroll, C. Barra, M. Gonzalez, N. Munoz, G. Visconti, A. Aizman, J. M. Manriquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6596–6598; b) W. L. Bell, C. J. Curtis, C. W. Eigenbrot, Jr., C. G. Pierpont, J. L. Robbins, J. C. Smart, *Organometallics* **1987**, *6*, 266–273; c) N. Maigrot, L. Richard, C. Charrier, F. Mathay, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1082–1084; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1031–1032.
- [260] a) A. Scholz, A. Smola, J. Scholz, J. Loebel, H. Schumann, K.-H. Thiel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 444–445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 435; b) F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1020–1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 990.
- [261] a) H. Ogoshi, J. Setsume, Z. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3869–3870; b) K. J. Del Rossi, B. B. Wayland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1653–1655; c) R. S. Paonessa, N. C. Thomas, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4333–4335.
- [262] B. B. Wayland, Y. Feng, S. Ba, *Organometallics* **1989**, *8*, 1438–1441.
- [263] N. Rajapakse, B. R. James, D. Dolphin, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 2274–2277.
- [264] a) W. P. Griffith, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 1629–1630; M. E. Kimball, J. P. Martella, W. C. Kaska, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 414–416; b) P. S. Santos, K. Kawai, O. Sala, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *22*, 155–159; K. D. Grande, A. J. Kunin, L. S. Stuhl, B. M. Foxman, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1791–1794.
- [265] a) Vgl. beispielsweise D. M. Hoffman, R. Hoffmann, *Organometallics* **1982**, *1*, 1299–1302; J. T. Mague, *Polyhedron* **1992**, *11*, 677–686; *Organometallics* **1986**, *5*, 918–926; R. W. Hilt, R. A. Franchuk, M. Cowie, *ibid.* **1991**, *10*, 304–316; M. Rashidi, G. Schoettel, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *ibid.* **1992**, *11*, 2224–2228; b) M. R. Gagné, J. Takats, *ibid.* **1988**, *7*, 561–563; M. J. Burn, G. Yu, K. I. Kiel, F. Seils, J. Takats, J. Washington, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6850–6852.
- [266] a) B. L. Booth, R. N. Haszeldine, P. R. Mitchell, J. J. Cox, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 529–530; b) J. J. Bonnet, R. Mathieu, R. Poilblanc, J. A. Iberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7487–7496.
- [267] M. Green, A. Laguna, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1010–1016.
- [268] R. D. Adams, L. Cheng, W. Wu, *Organometallics* **1992**, *11*, 3505–3507.
- [269] a) C. M. Mitchel, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1263–1264; b) J. A. J. Jarvis, A. Johnson, R. J. Puddephatt, *ibid.* **1973**, 373–374; A. Johnson, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 980–985.
- [270] H. Ogawa, T. Joh, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 561–562.
- [271] M. Herberhold, M. Biersack, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 379–389; *ibid.* **1993**, *443*, 1–8; M. Herberhold, H.-D. Brendel, U. Thewalt, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1664–1665; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1652–1654.
- [272] G. Kreisel, P. Scholz, W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *460*, 51–55.
- [273] N. A. Ustynyuk, V. N. Vinogradova, D. N. Kravtsov, Y. F. Orunenkov, V. A. Piren, *Organomet. Chem. USSR* **1988**, *1*, 488.
- [274] R. J. Cross, M. F. Davidson, A. J. McLennan, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *265*, C33–C39; R. J. Cross, M. F. Davidson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 411–414.
- [275] H. Ogawa, T. Joh, S. Takahashi, K. Sonogashira, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1220–1221; H. Ogawa, K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Organometallics* **1988**, *7*, 2257–2260.
- [276] a) W. Beck, B. Niemer, J. Breimair, J. Heidrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 79–83; b) J. Heidrich, M. Steimann, M. Appel, W. Beck, J. R. Phillips, W. C. Trogler, *Organometallics* **1990**, *9*, 1296–1300.
- [277] M. Akita, M. Terada, S. Oyama, S. Sugimoto, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1991**, *10*, 1561–1568.
- [278] a) R. M. Bullock, F. R. Lemke, D. J. Szalda, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3244–3245; b) F. R. Lemke, D. J. Szalda, R. M. Bullock, *ibid.* **1991**, *113*, 8466–8477.
- [279] M. St. Clair, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1991**, *10*, 525–527.

- [280] N. A. Ustynyuk, U. N. Vinogradova, D. N. Kravtsov, *Organomet. Chem. USSR* **1988**, *1*, 45.
- [281] J. A. Davies, M. El-Ghanam, A. A. Pinkerton, D. A. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 367–376.
- [282] J. A. Ramsden, W. Weng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5890; J. A. Ramsden, W. Weng, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1992**, *11*, 3635–3645.
- [283] a) R. Nast, U. Kirner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *330*, 311–316; b) R. Nast, P. Schneller, A. Hengefeld, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *214*, 273–276.
- [284] K. Sünkel, Universität München, persönliche Mitteilung.
- [285] M.-C. Chen, Y.-J. Tsai, C.-T. Chen, Y.-C. Lin, T.-W. Tseng, G.-H. Lee, Y. Wang, *Organometallics* **1991**, *10*, 378–380.
- [286] P. Binger, P. Müller, P. Philipps, B. Gabor, R. Mynott, A. T. Herrmann, F. Langhauser, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2209–2212.
- [287] G. A. Koutsantonis, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2316–2317.
- [288] D. R. Neithammer, R. E. LaPointe, R. A. Wheeler, D. S. Richeson, G. D. Van Duyne, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9056–9072.
- [289] a) M. L. Listemann, R. R. Schrock, *Organometallics* **1985**, *4*, 74–83; b) K. G. Caulton, R. H. Cayton, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, E. B. Lobkovsky, Z. Xue, *ibid.* **1992**, *11*, 321–326; c) T. M. Gilbert, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, C1–C5; d) M. H. Chisholm, K. Foltling, J. C. Huffman, E. A. Lucas, *Organometallics* **1991**, *10*, 535–537.
- [290] a) D. M. Hoffmann, R. Hoffmann, C. R. Fisel, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3858–3875; P. R. Raithby, M. J. Rosales, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1985**, *29*, 169–247; E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 203–239; b) D.-K. Hwang, Y. Chi, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Organometallics* **1990**, *9*, 2709–2718; Y. Chi, H.-Y. Hsu, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1023–1025; zit. Lit. in [243]; c) G. Erker, W. Frömberg, K. Angermund, R. Schlund, C. Krüger, *ibid.* **1986**, 372–374; d) C. P. Casey, F. R. Askham, L. M. Petrovich, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, C31–C35.
- [291] A. D. Horton, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 912–914, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 876–878.
- [292] a) T. Weidmann, V. Weinrich, B. Wagner, C. Robl, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1363–1368; b) G. A. Koutsantonis, J. P. Selegue, J.-G. Wang, *Organometallics* **1992**, *11*, 2704–2708; c) M. Akita, M. Terada, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *ibid.* **1992**, *11*, 3468–3472; d) *ibid.* **1992**, *11*, 1825–1830.
- [293] F. R. Lemke, D. J. Szalda, R. M. Bullock, *Organometallics* **1992**, *11*, 876–884; F. R. Lemke, R. M. Bullock, *ibid.*, **1992**, *11*, 4261–4267.
- [294] T. Rappert, O. Nürnberg, H. Werner, *Organometallics* **1993**, *12*, 1359–1364; H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 435–444.
- [295] A. Wong, P. C. W. Kang, C. D. Tagge, D. R. Leon, *Organometallics* **1990**, *9*, 1992–1994.
- [296] R. Crescenzi, C. L. Sterzo, *Organometallics* **1992**, *11*, 4301–4305.
- [297] a) C. J. Cardin, D. J. Cardin, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 767–779; b) A. Sebald, C. Stader, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 233–242.
- [298] T. Debaerdemaeker, C. Weisemann, H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *350*, 91–99; R. Hohenadel, H.-A. Brune, *ibid.* **1988**, *350*, 101–108; C. Weisemann, G. Schmidtberg, H.-A. Brune, *ibid.* **1989**, *365*, 403–412; *ibid.* **1989**, *362*, 63–76; H.-A. Brune, R. Hohenadel, G. Schmidtberg, U. Ziegler, *ibid.* **1991**, *402*, 179–199.
- [299] S. Kotani, K. Shiina, K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *429*, 403–413; J. P. Selegue, K. Swarat, University of Kentucky, persönliche Mitteilung.
- [300] a) P. J. Stang, C. M. Crittall, *Organometallics* **1990**, *9*, 3191–3193; P. J. Stang, R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4411–4412; b) L. D. Field, A. V. George, F. Laschi, E. Y. Malouf, P. Zanello, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 347–356.
- [301] G. H. Worth, B. H. Robinson, J. Simpson, *Organometallics* **1992**, *11*, 501–513; S. M. Elder, B. H. Robinson, J. Simpson, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *398*, 165–176; B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, D. A. Wilkinson, *ibid.* **1991**, *408*, C9–C12.
- [302] S. L. Latesky, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4731–4733.
- [303] a) D. Mansuy, J.-P. Lecomte, J.-C. Chottard, J.-F. Bartoli, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3119–3121; V. L. Goedken, M. R. Deakin, L. A. Bottomley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 607–608; D. R. English, D. N. Henrickson, K. S. Suslick, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 367–368; b) G. Rossi, V. L. Goedken, C. Ercolani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 46–47; E. N. Bakshi, C. D. Delfs, K. S. Murray, B. Peters, H. Homborg, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4318–4320; C. Ercolani, M. Gardini, V. L. Goedken, G. Pennesi, G. Rossi, U. Russo, P. Zanonato, *ibid.* **1989**, *28*, 3097–3099.
- [304] W. Beck, W. Knauer, C. Robl, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 331–333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 293.
- [305] a) M. Etienne, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2324–2325; b) G. M. Jamison, A. E. Bruce, P. S. White, J. L. Templeton, *ibid.* **1991**, *113*, 5057–5059; c) G. M. Jamison, P. S. White, D. L. Harris, J. L. Templeton in *Transition Metal Carbyne Complexes* (Hrsg.: F. R. Kreißl), Kluwer, Dordrecht, **1993**; d) T. Desmond, F. J. Lalor, G. Ferguson, M. Parvaz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 75–77.
- [306] M. Green, J. A. K. Howard, A. P. James, C. M. Nunn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 187–197; J. E. Goldberg, D. F. Mullica, E. Sappenfield, F. G. A. Stone, *ibid.* **1992**, 2495, zit. Lit.; F. G. A. Stone, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 53–89.
- [307] W. Weng, A. A. Arif, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 937; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 891; W. Weng, J. A. Ramsden, A. A. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3824–3825.
- [308] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. S. Malone, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 98; P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. S. Malone, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9408–9409.
- [309] a) A. L. Balch, J. W. Lee, C. Noll, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10984–10985; A. L. Balch, J. W. Lee, M. M. Olmstead, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1400–1402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1356–1358; b) F. Diederich, Y. Rubin, *ibid.* **1992**, *104*, 1123–1146 bzw. **1992**, *31*, 1101.
- [310] a) C. U. Pittman, C. E. Carraher, J. E. Sheats, M. D. Timken, M. Zeldin in *Inorganic and Metal-Containing Polymeric Materials* (Hrsg.: J. E. Sheats, C. E. Carraher, C. U. Pittman, M. Zeldin, B. Currell), Plenum, New York, **1989**, S. 1; C. U. Pittman in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, **1982**, S. 553–605; A. K. Saha, M. M. Hossein, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 137–141; V. A. Sergeev, L. I. Vdovina, *Organomet. Chem. USSR* **1989**, *2*(1), 77–82; b) F. S. Arimoto, A. C. Havan, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6295–6297; c) S. Afeworki, P. K. Baker, O. L. Parri, C. D'Silva, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *431*, 81–86.
- [311] M. H. Chisholm, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 690–691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 673; H. S. Nalua, *Appl. Organomet. Chem.* **1991**, *5*, 349–377; A. M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 370–398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 375–402; G. Frapper, M. Kertesz, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 732–740, zit. Lit.
- [312] a) K. Sonogashira, S. Takahashi, N. Hagihara, *Abstr. 8th Int. Conf. Organomet. Chem.*, Kyoto, Japan, **1977**, 59; b) S. Takahashi, H. Momoto, E. Murato, S. Kataoka, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1982**, *20*, 565; c) T. Kaharu, H. Matsubara, S. Takahashi, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 145–146; d) N. Hagihara, K. Sonogashira, S. Takahashi, *Adv. Polym. Sci.* **1980**, *41*, 149.
- [313] a) S. J. Davies, B. F. G. Johnson, M. S. Khan, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 187–188; b) M. S. Khan, S. J. Davies, A. K. Kakkar, D. Schwartz, B. Lin, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *424*, 87–97, zit. Lit.; c) J. Lewis, M. S. Khan, A. K. Kakkar, B. F. G. Johnson, T. B. Marder, H. B. Fyfe, F. Wittmann, R. H. Friend, A. E. Dray, *ibid.* **1992**, *425*, 165–176; d) S. J. Davies, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. S. Khan, *ibid.* **1991**, *401*, C43–C45; e) B. F. G. Johnson, A. K. Kakkar, M. S. Khan, J. Lewis, *ibid.* **1991**, *409*, C12–C14; f) S. J. Davies, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *ibid.* **1991**, *414*, C51–C53.
- [314] M. S. Khan, D. J. Schwartz, N. A. Dasha, A. K. Kakkar, B. Lin, P. R. Raithby, J. Lewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *616*, 121. Polymere wurden auch bei der Reaktion von  $[(o,p\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  mit  $(\text{Me}_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4$  erhalten: M. E. Wright, *Macromolecules* **1989**, *22*, 3256–3259.
- [315] a) K. Onitsuka, H. Ogawa, T. Joh, S. Takahashi, Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1531–1536; b) K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 893–894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 851–852.
- [316] H. B. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zargarian, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 188–190.
- [317] M. Hanack, S. Deger, A. Lange, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *83*, 115–136.
- [318] a) T. P. Pollagi, I. Manna, T. C. Stoner, S. J. Geib, M. D. Hopkins in *Transition Metal Carbyne Complexes* (Hrsg.: F. R. Kreißl), Kluwer, Dordrecht, **1993**; b) I. Manna, S. J. Geib, M. D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9199–9200.
- [319] a) R. McDonald, K. C. Sturge, A. D. Hunter, L. Shilliday, *Organometallics* **1992**, *11*, 893–900; b) K. C. Sturge, A. D. Hunter, R. McDonald, B. D. Santarsiero, *ibid.* **1992**, *11*, 3056–3062.
- [320] M. Herberhold, H.-D. Brendel, O. Nuyken, T. Pöhlmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 65–78; P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1926.
- [321] D. A. Foucher, B.-Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246–6248.
- [322] a) H. Funaki, K. Aramaki, H. Nishihara, *Chem. Lett.* **1992**, 2065–2068; b) S. I. Yaniger, D. J. Rose, N. P. McKenna, E. M. Eyring, *Macromolecules* **1984**, *17*, 2579; c) A. Ohkubo, K. Aramaki, H. Nishihara, *Chem. Lett.* **1993**, 271–274.
- [323] a) S. C. Tenhaeff, D. R. Tyler, *Organometallics* **1991**, *10*, 473–482; b) *ibid.* **1991**, *10*, 1116–1123; c) *ibid.* **1992**, *11*, 1466–1473.
- [324] C. P. Casey, P. J. Fagan, W. H. Miles, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1134–1136; C. P. Casey, E. A. Austin, *Organometallics* **1986**, *5*, 584–585; C. P. Casey, M. A. Gohdes, M. W. Meszaros, *ibid.* **1986**, *5*, 196–199; C. P. Casey, M. W. Meszaros, R. E. Colborn, D. M. Roddick, W. H. Miles, M. A. Gohdes, *ibid.* **1986**, *5*, 1879–1886; C. P. Casey, L. K. Woo, P. J. Fagan, R. E. Palermo, B. R. Adams, *ibid.* **1987**, *6*, 447–454; C. P. Casey, L. K. Woo, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 161–168; C. P. Casey, E. A. Austin, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1987**, *6*, 2157–2164; C. P. Casey, *Chem. Scr.* **1987**, *27*, 501–503; C. P. Casey, M. S. Konings, S. R. Marder, Y. Takezawa, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 347–361;

- C. P. Casey, M. S. Konings, S. R. Marder, *ibid.* **1988**, 345, 125–134; C. P. Casey, M. Crocker, P. C. Vosejpka, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1989**, 8, 278–282; C. P. Casey, P. C. Vosejpka, M. Crocker, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 394, 339–347.
- [325] S. A. R. Knox, *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 81–89; M. J. Fildes, S. A. R. Knox, A. G. Orpen, M. L. Turner, M. J. Yates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1680–1682.
- [326] C. P. Casey, M. S. Konings, M. A. Cohdes, M. W. Meszaros, *Organometallics* **1988**, 7, 2103–2107.
- [327] C. P. Casey, S. R. Marder, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1985**, 4, 762–766.
- [328] C. P. Casey, M. S. Konings, S. R. Marder, *Polyhedron* **1988**, 7, 881–902; W. P. Schaefer, J. M. Spotts, S. R. Marder, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, 48, 811–814.
- [329] W. P. Fehlhammer, A. Schröder, J. Fuchs, E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 604–606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 590.
- [330] W. A. Herrmann, J. Plank, J. L. Hubbard, G. W. Kriechbaum, W. Kalcher, B. Koumbouris, G. Ihl, A. Schäfer, M. L. Ziegler, H. Pfisterer, C. Pahl, J. L. Atwood, R. D. Rogers, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 1392–1398.
- [331] U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 171–182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 138.
- [332] a) K. C. Ott, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5922–5923; b) P. B. Mackenzie, K. C. Ott, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 59–61; J. W. Park, P. B. Mackenzie, W. P. Schaefer, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6402–6404; F. Ozawa, J. W. Park, P. B. Mackenzie, W. P. Schaefer, L. M. Henling, R. H. Grubbs, *ibid.* **1989**, 111, 1319–1327; c) M. J. Hesteler, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8621–8623; M. J. Hesteler, M. D. Butts, R. G. Bergman, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198–200, 377–392; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2743–2752; d) J. F. Buzinkai, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2837–2846.
- [333] M. D. Fryzuk, W. E. Piers, St. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8259–8261.
- [334] P. Binger, F. Langhauser, B. Gabor, R. Mynott, A. T. Herrmann, C. Krüger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 505–506.
- [335] H. H. Fox, J.-K. Lee, L. Y. Park, R. R. Schrock, *Organometallics* **1993**, 12, 759–768.
- [336] Vgl. F. A. Cotton, *Chem. Eng. News* **1992**, Nr. 10, 4–5.

... meine  
**ANGEWANDTE**  
**CHEMIE**  
gehört zu mir !



Willy P., Doktorand,

neue Routen zur Spitzenforschung  
erkundend - zuverlässige Orientierung gibt  
ihm sein ganz persönliches Exemplar der  
**ANGEWANDTEN**

Bestellen auch Sie gleich Ihr  
persönliches Abonnement der Angewandten!  
Anruf beim VCH-Leserservice genügt:  
0 62 01/ 606-199 (Fax -117).

