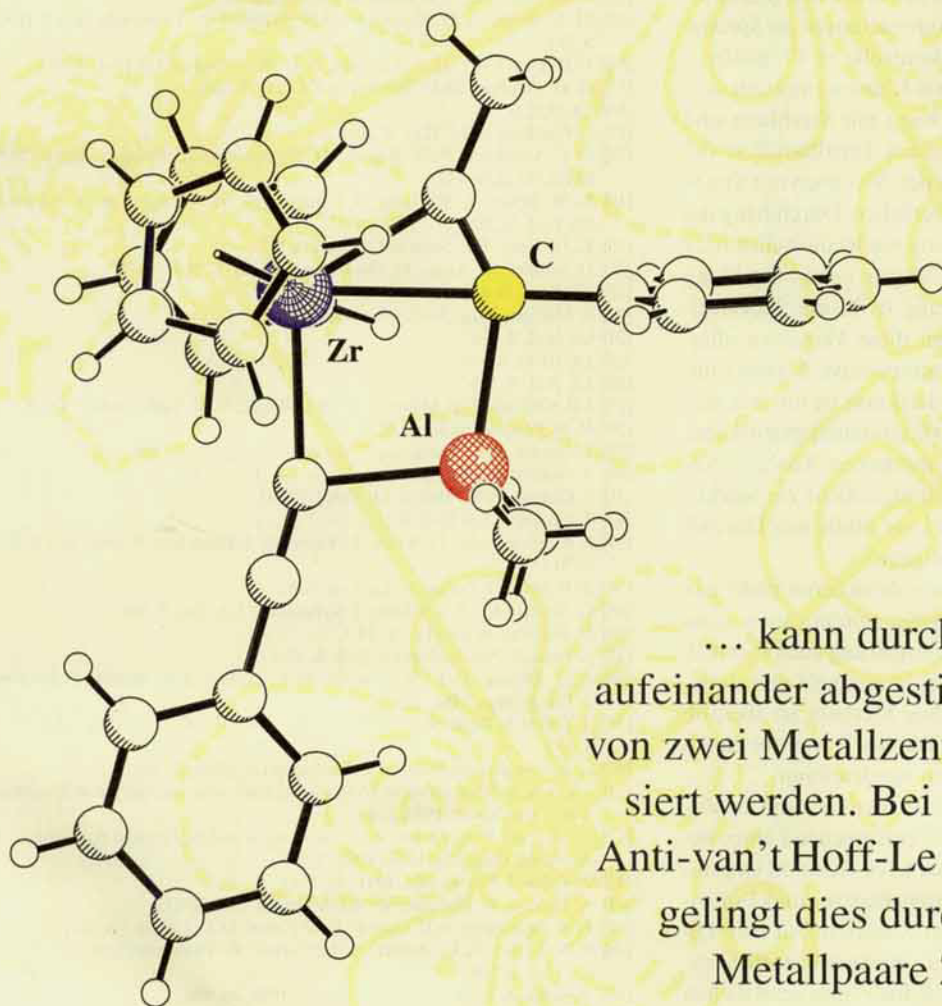
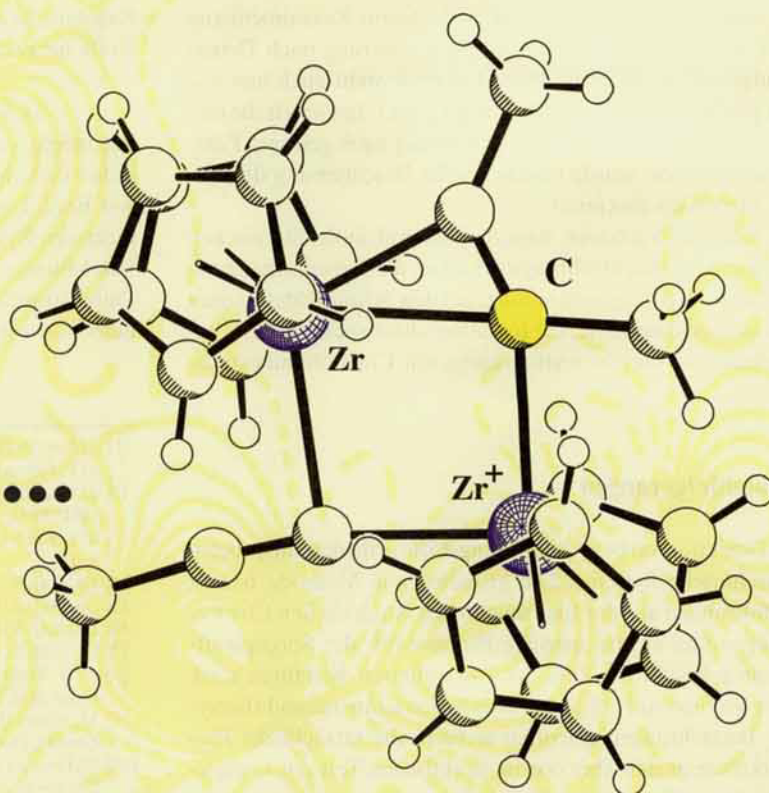


**planar**

*tetrakoordinierter*

**Kohlenstoff ...**



... kann durch die gemeinsame, aufeinander abgestimmte Einwirkung von zwei Metallzentren enorm stabilisiert werden. Bei den hier gezeigten Anti-van't Hoff-Le Bel-Verbindungen gelingt dies durch den Einfluß der Metallpaare Zr/Al bzw. Zr/Zr<sup>+</sup>.

# Verbindungen mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoff

Dirk Röttger und Gerhard Erker\*

Es ist eine große Herausforderung, Verbindungen mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoff zu synthetisieren, die so stabil sind, daß man sie isolieren und bei Normalbedingungen untersuchen und handhaben kann. Deshalb hat es viele Versuche gegeben, Kohlenwasserstoffgerüste so zu konstruieren, daß sie das tetrakoordinierte Kohlenstoffatom in seiner nichtnatürlichen planaren Koordinationsgeometrie aufnehmen und z. B. durch sterischen Zwang stabil halten könnten. Viel leichter kommt man offenbar zum Ziel, wenn man quadratisch-planar umgebene Kohlenstoffatome elektronisch stabilisiert. Planar tetrakoordinierte Kohlenstoffatome sind  $sp^2$ -hybridisiert und durch ein Elektronenmangel- $\sigma$ -System charakterisiert. Das zur  $\sigma$ -Bindungsebene orthogonale p-Orbital ist mit zwei Elektronen besetzt.

Daher sind  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptorsubstituenten, und damit viele Metalle, prinzipiell in der Lage, diese nichtnatürliche Koordinationsgeometrie des tetrakoordinierten Kohlenstoffatoms elektronisch zu stabilisieren. Mittlerweile gibt es gut ausgearbeitete Wege zu sehr stabilen „Anti-van't Hoff/Le Bel-Verbindungen“, bei denen ein planar tetrakoordiniertes Kohlenstoffatom meist durch die gemeinsame Wirkung von zwei direkt gebundenen Metallatomen stabilisiert wird. Das „quadratisch-planar“ umgebene Kohlenstoffatom ist dabei oft Teil eines Doppelbindungssystems. Typische stabilisierende Metallkombinationen sind Zirkonium und Aluminium oder Zirkonium und Bor. Aber es gibt auch Beispiele mit zwei Übergangsmetallen von der rechten Seite des Periodensystems. Darüber hinaus liegen mittlerwei-

le verlässliche Abschätzungen zur Stabilisierung der planaren Tetrakoordination in solchen Verbindungen vor. Aus theoretischen und experimentellen Untersuchungen ergibt sich, daß in Zr/Zr<sup>+</sup>- oder Zr/Al-Verbindungen die planare Tetrakoordination des Kohlenstoffatoms ca. 12 bzw. 40 kcal mol<sup>-1</sup> günstiger ist als die trigonal-planare Koordination. Quadratisch-planar koordinierter Kohlenstoff ist damit in Organometallverbindungen kein ungewöhnliches Strukturmerkmal mehr und muß häufiger als bisher als eine alternative strukturelle Möglichkeit in Betracht gezogen werden.

**Stichworte:** Anti-van't Hoff/Le Bel-Verbindungen · Koordinationschemie · Organometallchemie · Planar tetrakoordinierter Kohlenstoff

## 1. Einleitung

Die Arbeiten von J. H. van't Hoff und J. A. Le Bel markieren einen entscheidenden Schritt hin zu einem Verständnis des räumlichen Aufbaus von Molekülen.<sup>[1]</sup> Beide Forscher erkannten 1874 unabhängig voneinander, daß ein tetrakoordiniertes Kohlenstoffatom eine tetraedrische Anordnung seiner Substituenten bevorzugt. Damit schufen sie eine wesentliche Grundlage für das Verständnis der Strukturen organischer Moleküle, lange bevor ihr Modell z. B. durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt wurde.<sup>[2]</sup>

In der Natur scheinen Kohlenstoffatome mit vier Substituenten nur tetraedrisch koordiniert aufzutreten.<sup>[3]</sup> Es dauerte daher fast einhundert Jahre, bis die alternative Koordinationsgeometrie, eine planare Tetrakoordination, verstärkt in Überlegungen zur Struktur von Verbindungen des Kohlenstoffs einbezogen

wurde. R. Hoffmann et al. formulierten 1970 das grundlegende Modell für ein hypothetisches planares Methanmolekül.<sup>[4]</sup> Dabei wurde noch nicht an die Synthese von „Anti-van't Hoff/Le Bel-Verbindungen“<sup>[\*]</sup> gedacht, sondern an ein Auftreten dieser Koordinationsgeometrie in Übergangszuständen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung erwiesen sich als richtungsweisend für weitere theoretische und präparative Arbeiten, die bis heute andauern und die sich schon lange nicht mehr nur auf die Generierung einer „pathologischen“ Struktur konzentrieren. Aus dem zentralen Aspekt der planaren Tetrakoordination des Kohlenstoffatoms ergeben sich vielmehr allgemeinere Fragestellungen. Als Beispiele seien bindungstheoretische Modelle (Abschnitt 2), die Auswirkungen von Winkelspannung in organi-

[\*] Prof. Dr. G. Erker, Dr. D. Röttger  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, D-48149 Münster  
Telefax: Int. + 251/8339772  
E-mail: erker@uni-muenster.de

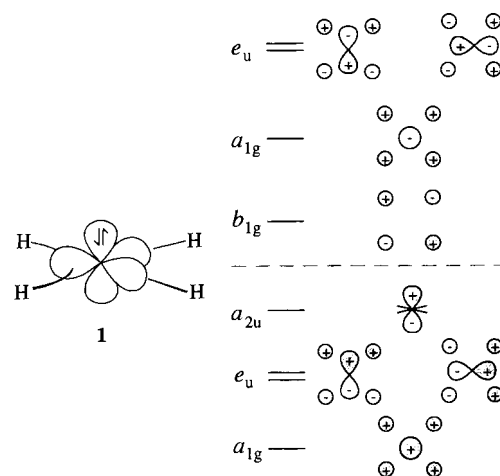
[\*] Die Bezeichnung Anti-van't Hoff/Le Bel-Verbindung, semantisch vergleichbar der Bezeichnung Anti-Bredt-Verbindung, stellt natürlich in keiner Weise die Arbeiten und Schlußfolgerungen von van't Hoff und Le Bel in Frage, sondern meint lediglich eine andere (Koordinations-)Geometrie, ähnlich wie die Bezeichnung Antiprisma. Die Verbindungen mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoff sind eine Erweiterung der real vorkommenden Koordinationsgeometrien am Kohlenstoffatom um eine, deren Signifikanz für die üblichen organischen Verbindungen van't Hoff und Le Bel mit ihren Untersuchungen zu recht ausgeschlossen haben.

schen Molekülen (Abschnitt 3), Reaktionsmechanismen (Abschnitte 4 und 5.4) und Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen genannt. Die Organometallchemie spielt dabei wegen der elektronischen Verhältnisse am planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatom eine bedeutende Rolle. Die Untersuchung ungewöhnlicher Strukturmerkmale kann hier möglicherweise zusätzlich einen Beitrag zu einem tieferen Verständnis von katalytischen Prozessen und von Intermediaten leisten.

Die folgende Übersicht gibt eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse der letzten 25 Jahre bei der Suche nach Verbindungen mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoff.<sup>[5]</sup>

## 2. Planares Methan und die theoretischen Grundlagen

J. H. van't Hoff und J. A. Le Bel schlossen aufgrund phänomenologischer Betrachtungen auf die tetraedrische Koordinationsgeometrie des Kohlenstoffatoms in seinen gesättigten Verbindungen. Die tetraedrische Anordnung der Wasserstoffatome im Methanmolekül ist inzwischen für einen Chemiker selbstverständlich geworden. Orbitalmodelle veranschaulichen zusätzlich die Bindungsverhältnisse. So läßt sich die Struktur des Methanmoleküls mit Bindungen zwischen Kohlenstoff- $sp^3$ -Hybridorbitalen und den s-Orbitalen der vier Wasserstoffatome erklären. Die Bindungsverhältnisse in einem planaren Methanmolekül **1** sind wesentlich verschieden davon (Schema 1). Wegen der Orthogonalität der drei p-Orbitale ist keine Hybridisierung möglich, bei der vier Hybridorbitale in einer Ebene liegen. Die günstigste elektronische Struktur ergibt sich bei  $sp^2$ -Hybridisierung des Kohlenstoffatoms. Im  $\sigma$ -Bindungssystem sind dann sechs Elektronen an den vier C-H-Bindungen beteiligt, und das p-Orbital senkrecht zur Bindungs-



Schema 1. MO-Beschreibung der Bindungsverhältnisse in planarem Methan **1**.

ebene ist mit zwei Elektronen besetzt.<sup>[4]</sup> Dieses Modell von R. Hoffmann et al. zur Beschreibung eines hypothetischen planaren Methanmoleküls weist alle Charakteristika von Antivan't Hoff/Le Bel-Verbindungen auf – insbesondere den Zwang zur Bildung von Mehrzentrenbindungen in der  $\sigma$ -Bindungsebene.<sup>[4, 5d]</sup>

Aus den elektronischen Gegebenheiten des planaren Methans ergibt sich, daß es wohl nie ein stabiles planares Methanmolekül geben wird. In einer Vielzahl von Rechnungen wurde gezeigt,<sup>[6]</sup> daß die Destabilisierung einer solchen Struktur gegenüber der Tetraederstruktur (ca. 120 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[6a]</sup>) erheblich über der Energie für den C-H-Bindungsbruch (103 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[7]</sup>) liegt. Auch die Stereomutation des Methans über nichtplanare Übergangszustände scheint gegenüber dem Bindungsbruch benachteiligt zu sein.<sup>[8]</sup> Betrachtet man Methanderivate, so sind

Gerhard Erker, geboren 1946 in Oberhausen, studierte Chemie an der Universität Köln und promovierte 1973 in Bochum bei W. R. Roth. Einem Post-doc-Aufenthalt an der Princeton University bei M. Jones, Jr., schloß sich 1981 die Habilitation an der Universität Bochum an. Von dort wechselte er als Heisenberg-Stipendiat an das Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr. 1985 folgte der Ruf an die Universität Würzburg, und 1989 trat er die Nachfolge von Prof. Kauffmann in Münster an, nachdem er einen Ruf an die Universität Karlsruhe abgelehnt hatte. Einen Ruf an die Universität München lehnte er 1994 ab. Gastprofessuren hatte er in Straßburg (1989), Toulouse (1990), Vancouver (1992) und Fukuoka (1995) inne. Er hat zahlreiche Auszeichnungen erhalten, darunter den Krupp-Preis (1986), den Max-Planck-Forschungspreis (1993) und den Otto-Bayer-Preis (1995). Seit 1995 ist er DFG-Gutachter und Mitglied des Herausgebergremiums der Chemischen Berichte, seit 1996 Mitglied des Vorstands der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Seine Forschungsgebiete sind Organometallchemie und Katalyse.



G. Erker

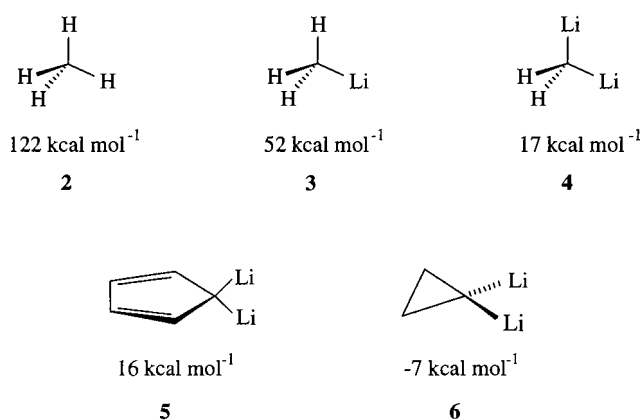


D. Röttger

Dirk Röttger, geboren 1966 in Recklinghausen, studierte Chemie in Münster und trat dort 1992 in die Gruppe von Prof. Erker ein. Seine 1995 abgeschlossene Promotion behandelte die Synthese von Verbindungen mit planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatomen und Reaktionen von Zirconocen-Kationen. Er erhielt ein Doktorandenstipendium des Fonds der Chemischen Industrie und war Mitglied des Graduiertenkollegs „Hochreaktive Mehrfachbindungssysteme“. Er ist seit kurzem bei der Huls AG als Chemiker im Bereich Forschung und Entwicklung beschäftigt.

zwei Synthesansätze zu erkennen, die planar tetrakoordinierte Kohlenstoffatome zugänglich machen sollen. Zum einen wird versucht, durch Einbinden des Kohlenstoffatoms in starre Systeme eine planare Geometrie zu erzwingen. Verbindungen dieses Typs werden in Abschnitt 3 vorgestellt. Zum anderen versucht man, die ungünstige elektronische Situation am planaren Kohlenstoffatom durch Substituenten elektronisch zu stabilisieren. Dazu zählen insbesondere die Erhöhung der Elektronendichte im  $\sigma$ -Bindungssystem und die Verringerung der Elektronendichte im  $\pi$ -System. Letzteres kann durch Elektronendelokalisierung unter Einbeziehung unbesetzter Substituentenorbitale oder eines konjugierten  $\pi$ -Systems erfolgen. Zusätzlich sollte eine Einbindung in kleine Ringsysteme einen positiven Effekt in Richtung planare Geometrie haben, da beim Übergang von der tetraedrischen zur planaren Koordination die Bindungswinkel kleiner werden. Auch eine Einbindung in polycyclische Systeme, in denen sterische Faktoren eine Planarisierung bewirken, ist günstig.<sup>[4, 6, 9]</sup>

Zur Erniedrigung der Energiedifferenz zwischen tetraedrischer und planarer Koordination haben sich in Rechnungen elektropositive Metallatome als Substituenten am Kohlenstoffatom als besonders geeignet erwiesen. Sie können die hohe Elektronendichte des p-Orbitals durch Wechselwirkung mit unbesetzten Orbitalen delokalisieren und zugleich als  $\sigma$ -Donoren die Elektronendichte im elektronenarmen  $\sigma$ -Bindungssystem erhöhen. P. von R. Schleyer et al. haben mit Rechnungen an Methan **2** und den lithiierten Verbindungen **3**–**6** diesen Einfluß aufgezeigt. Bei Dilithiomethan **4** beträgt die Energiedifferenz zwischen tetraedrischer und planarer Koordination nur noch  $17 \text{ kcal mol}^{-1}$ , in 1,1-Dilithiocyclopropan **6** wird Rechnungen zufolge die planare Geometrie zum Grundzustand (Schema 2).<sup>[6c]</sup>



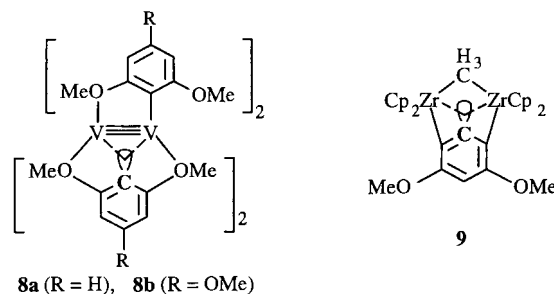
Schema 2. Berechnete Energieunterschiede zwischen planarer und (verzerrt) tetraedrischer Koordination für ausgewählte Alkylolithiumverbindungen.

Die Verringerung der hohen Elektronendichte im nichtbindenden p-Orbital des Kohlenstoffatoms kann in „planarem Methan“ sehr einfach durch Oxidation zum Mono- oder Dikation erfolgen. Für das Methandikation, das von H. Schwarz et al. massenspektrometrisch nachgewiesen wurde,<sup>[10]</sup> legen Rechnungen eine planare Struktur nahe.<sup>[11]</sup>

Bei der theoretischen Analyse von strukturell charakterisierten Anti-van't Hoff/Le Bel-Verbindungen dominiert in neueren Publikationen inzwischen eine differenzierte Betrachtungs-

weise der elektronischen Situation des planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatoms. In einigen Fällen wird die  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptor-Wechselwirkung mit den Metallzentren bestätigt. Der Delokalisierung der hohen Elektronendichte im p-Orbital kommt dabei eine große Bedeutung zu. Die Untersuchung des Komplexes **7**, in dem das planar umgebene Kohlenstoffatom Bindungen zu zwei Bor- und zwei Cobaltatomen bildet,<sup>[12]</sup> ergab eine elektronische Situation, die der oben diskutierten recht nahe kommt (auch eines der Boratome ist planar tetrakoordiniert, vgl. Abschnitt 6).<sup>[13]</sup>

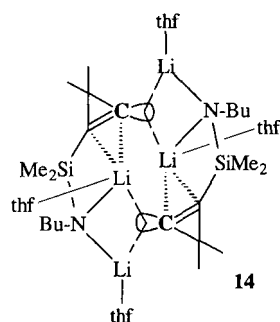
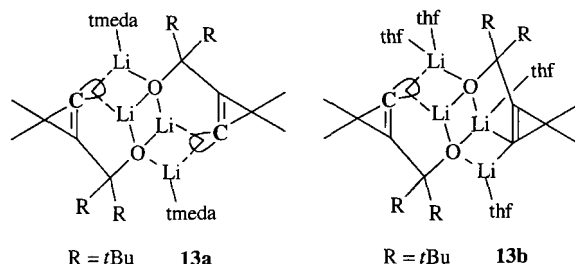
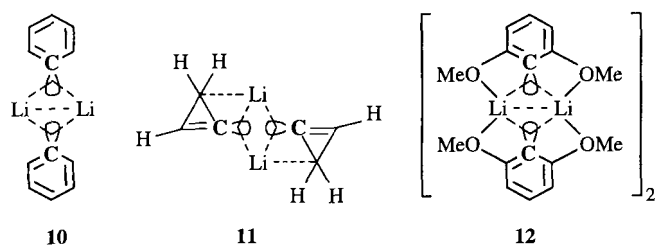
In den Komplexen **8** und **9** hingegen sind die planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatome Teile von aromatischen Systemen.<sup>[14, 15]</sup> Die Struktur des Divanadiumkomplexes **8a** wurde



1977 von F. A. Cotton und M. Millar publiziert.<sup>[14a]</sup> R. Keese et al. erkannten 1979, daß es sich bei diesem Komplex wahrscheinlich um die erste kristallographisch erfaßte Verbindung mit einem planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatom handelt.<sup>[22f]</sup> Das strukturell eng verwandte Bis(zirconocen) **9** wurde von S. L. Buchwald et al. synthetisiert.<sup>[15]</sup>

In den Verbindungen **8** und **9** ergibt sich die planare Tetrakoordination des Kohlenstoffatoms durch die Bildung einer  $\sigma$ -Mehrzentrenbindung zwischen einem Arylanion-C-Atom und zwei Metallatomen. Zusätzlich fixieren „Ankergruppen“ in den *ortho*-Positionen des Arens die planare Anordnung. Diese Betrachtungsweise gibt ansatzweise die Bindungsverhältnisse wieder, die für die Komplexe **8** und **9** von M. Bénard et al. in Rechnungen detailliert untersucht wurden.<sup>[16][\*]</sup> Für Phenyllithium **10**<sup>[17]</sup> und Cyclopropenyllithium **11**<sup>[18]</sup> haben Rechnungen von P. von R. Schleyer et al. entsprechende dimere Strukturen mit planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatomen wahrscheinlich gemacht. In den synthetisierten Verbindungen verhindern aber an das Metallatom koordinierende Donormoleküle die planare Anordnung.<sup>[18, 19]</sup> Durch eine intramolekulare Solvatisierung konnte schließlich in **12** die planare Tetrakoordination erzwungen werden,<sup>[20]</sup> und bei den Verbindungen **13** und **14** wurde so eine Annäherung an eine planare Geometrie erreicht.<sup>[21]</sup>

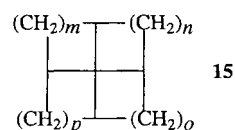
[\*] In den Strukturformeln von Verbindungen, deren Bindungssituation anschaulich so beschrieben werden kann, wird in dieser Übersicht das an der Mehrzentrenbindung beteiligte Orbital des planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatoms eingezeichnet; gestrichelte Linien zu den Substituenten deuten die Mehrzentrenbindungssituation an.



Die an diesen theoretisch gut untersuchten Beispielen diskutierten Bindungsverhältnisse sind charakteristisch für metallstabilisierte Anti-van't Hoff/Le Bel-Verbindungen, von denen weitere in den Abschnitten 5.1 und 5.2 vorgestellt werden. Auf die Beschreibung der Bindungseigenschaften des planar tetrakordinierten Kohlenstoffatoms bei zwei Metallatome verbrückenden Phenyl- oder Vinylanionen wird bei der Diskussion der Metallocenkomplexe von Elementen der Gruppe 4 in den Abschnitten 5.3.2 und 5.4.2 noch einmal eingegangen.

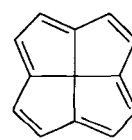
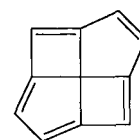
### 3. Planar tetrakordinierter Kohlenstoff in Fenestranen und anderen polycyclischen Ringsystemen

Auch zur Stabilisierung von planar tetrakordiniertem Kohlenstoff in metallfreien Systemen sind zahlreiche Rechnungen durchgeführt worden. Gespannte polycyclische Systeme wie die



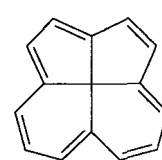
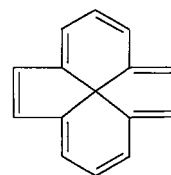
Fenestrane **15** gelten als eine aussichtsreiche Gruppe von Molekülen, um planar tetrakordinierte Kohlenstoffatome in einer organisch-chemischen Matrix stabil zu halten.<sup>[22]</sup> Exzellente Zusammenfassungen der theoretischen und präparativen Arbeiten auf diesem Gebiet bieten W. Luef und R. Keese<sup>[5e]</sup> sowie W. C. Agosta,<sup>[5f]</sup> so daß hier nur kurz auf diese Chemie eingegangen werden soll. Die Bezeichnung Fenestran erklärt sich bei einem Blick auf die Struktur von selbst; die Zahlenpräfixe *m-p* geben die Größe der Ringe an (siehe auch Schema 3).

Erste Überlegungen zu einer Stabilisierung von planar tetrakordiniertem Kohlenstoff in Fenestranen stammen wiederum von R. Hoffmann et al.<sup>[4]</sup> Ist das zentrale Kohlenstoffatom in den Fenestranen Teil eines anellierten polycyclischen  $\pi$ -Systems, so könnte sich bei Planarität eine  $\pi$ -Stabilisierung ergeben, die groß genug ist, um die  $\sigma$ -Destabilisierung energetisch zu kompensieren. Für die Systeme **16** und **17** erhält man rechnerisch keine Stabilisierung.<sup>[4]</sup> Genaue Rechnungen<sup>[23]</sup> haben zudem ergeben, daß auch bei den guten Kandidaten **18** und **19** nicht-planare Strukturen günstiger sind.



16

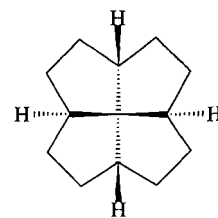
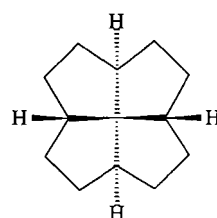
17



18

19

Inzwischen ist eine Vielzahl von Rechnungen an Fenestranen durchgeführt worden, die verlässliche Werte für die auftretenden Spannungsenergien geliefert haben.<sup>[5e]</sup> Diese hängen stark davon ab, ob die Ringe in den Fenestranen *cis* oder *trans* verknüpft sind. Um eine planare Umgebung des zentralen Kohlenstoffatoms zu erreichen, ist eine möglichst große Zahl von *trans*-Verknüpfungen notwendig. Dies führt allerdings zu stark gespannten, energetisch ungünstigen und somit auch präparativ schwierig zugänglichen Systemen. Das all-*cis*-[5.5.5.5]Fenestran **20** konnte von M. Luyten und R. Keese auf zwei Arten synthetisiert werden.<sup>[24]</sup> Die Spannungsenergie des all-*trans*-Isomers **21** ist nach MNDO-Rechnungen 175 kcal mol<sup>-1</sup> höher.<sup>[25]</sup> In Einklang damit konnte **21** bisher nicht hergestellt werden.

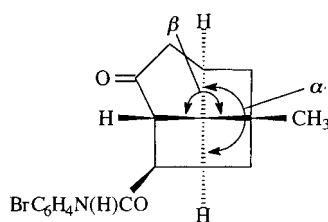


20

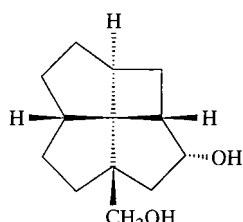
21

Ein Maß für die Abweichung am zentralen Kohlenstoffatom der Fenestrane von der idealen Tetraedergeometrie ist die Aufweitung der Bindungswinkel  $\alpha$  und  $\beta$ . In Schema 3 sind die experimentell durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Winkel aufweitungen am zentralen Kohlenstoffatom der Fenestrane **22–27** aufgeführt. Für **22** betragen die Werte 128.3 bzw. 129.2°. In **23** mit einer *trans*-Verknüpfung ist der Winkel  $\alpha$  bereits

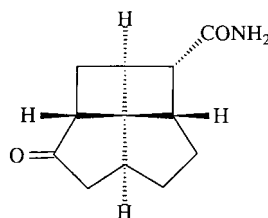




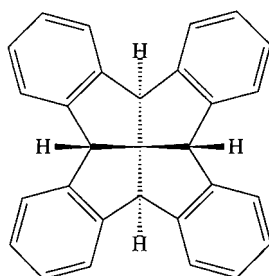
[4.4.4.5] Fenestran 22

 $\alpha = 128.3^\circ, \beta = 129.2^\circ$ 

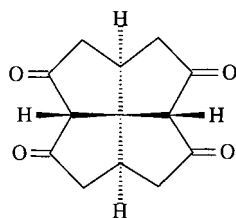
[4.5.5.5] Fenestran 23

 $\alpha = 132.7^\circ, \beta = 119.2^\circ$ 

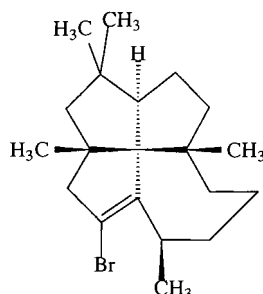
[4.4.5.5] Fenestran 24

 $\alpha = 128.2^\circ, \beta = 123.0^\circ$ 

[5.5.5.5] Fenestran 25

 $\alpha = \beta = 116.5^\circ$ 

[5.5.5.5] Fenestran 26

 $\alpha = 115.1^\circ, \beta = 117.5^\circ$ 

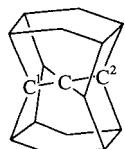
[5.5.5.7] Fenestran 27

 $\alpha = 117.9^\circ, \beta = 118.9^\circ$ 

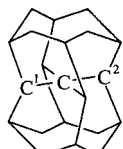
Schema 3. Beispiele für Fenestrane; die Winkel  $\alpha$  und  $\beta$  sind röntgenstrukturanalytisch bestimmt worden.

$132.7^\circ$ .<sup>[5e, 22]</sup> Trotz dieser bemerkenswerten Verzerrungen sind die Moleküle aber noch weit entfernt von einer planaren Tetra-koordination des zentralen Kohlenstoffatoms.

Eine neue Gruppe von polycyclischen Kohlenwasserstoffen mit potentiell planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatomen sind die Alkaplane, für die Rechnungen Geometrien mit sehr starker verzerrter Tetraederumgebung des zentralen Kohlenstoffatoms ergeben. Beispiele sind Hexaplan 28 und Octaplan 29. Für das neutrale Octaplanmolekül 29 findet man ein globales Minimum mit einem C1-C-C2-Winkel von  $168.8^\circ$ , der nicht mehr weit von dem der planaren Anordnung ( $180^\circ$ ) abweicht.<sup>[26]</sup> Das Monokation von 29 sollte im Grundzustand ein planar tetrakoordiniertes Kohlenstoffatom enthalten.<sup>[26]</sup>



28

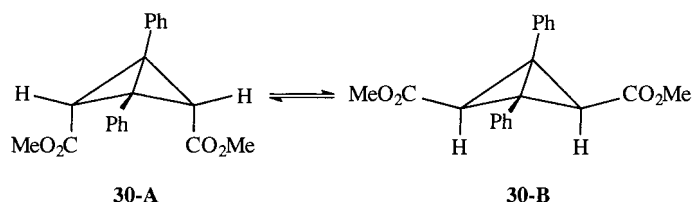


29

## 4. Übergangszustände mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoff

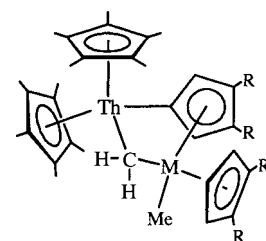
### 4.1. Inversion an $sp^3$ -Zentren

In Einklang mit den theoretischen Voraussagen ist es also möglich, planar tetrakoordinierte Kohlenstoffatome als Grundzustandsform zu stabilisieren – z. B. durch Metallsubstituenten. Ob dieses Strukturelement auch in Übergangszuständen auftritt, ist bisher nur wenig untersucht worden. Bei dem bicyclischen System 30 ist die Barriere für den Ringflip  $30-A \rightleftharpoons 30-B$  überraschend klein.<sup>[27]</sup> Eine Anti-van't Hoff/Le Bel-Struktur im



Übergangszustand wurde als Erklärung dafür in Betracht gezogen. Die Ergebnisse von Rechnungen an Bicyclo[1.1.0]butan sprechen aber dafür, daß während der Ringinversion kein planarer Übergangszustand durchlaufen wird: Bei Planarität des Bicyclo[1.1.0]butan-Vierrings liegen die Wasserstoffatome an den Brückenkopfaten außerhalb der Ebene.<sup>[27]</sup>

Ein anderes dynamisches System, bei dem ein Übergangszustand mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoffatom denkbar wäre, wurde von T. J. Marks et al. beschrieben.<sup>[28]</sup> In den Dimetallkomplexen 31 sind die beiden Metallatome durch eine Methylengruppe verbrückt, deren Protonen wegen der  $C_1$ -Symmetrie der Komplexe diastereotop sind. Man beobachtet NMR-spektroskopisch für diese beiden Protonen dynamisches Verhalten: Bei tiefen Temperaturen erhält man getrennte Signale, bei Temperaturerhöhung koaleszieren sie, und bei Raumtemperatur liefern die beiden Protonen nur noch ein Signal. Die Signale der übrigen Ligandenprotonen sind von dieser Dynamik nicht betroffen, was einen Prozeß nahelegt, bei dem nur die beiden Methylenprotonen ihre Plätze tauschen. Dieser könnte über einen Übergangszustand mit planar tetrakoordiniertem Methylen-Kohlenstoffatom verlaufen, was durch Extended-Hückel-MO-Rechnungen gestützt wird.<sup>[28]</sup> Die NMR-spektroskopischen Befunde ergeben für den dynamischen Prozeß eine Aktivierungsenergie von etwa  $11 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Unter der Voraussetzung, daß der Übergangszustand planar ist, wäre somit bei den Verbindungen 31 die Energiedifferenz zwischen tetraedrischer und planarer Koordination etwa  $110 \text{ kcal mol}^{-1}$  niedriger als bei Methan, und sie wären die ersten Dimetalliomethanderivate, bei denen ein experimenteller Wert für diese Energiedifferenz erhalten werden konnte. Allerdings kann ein Prozeß über (reversible) M-CH<sub>2</sub>-Bindungsöffnung nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden.

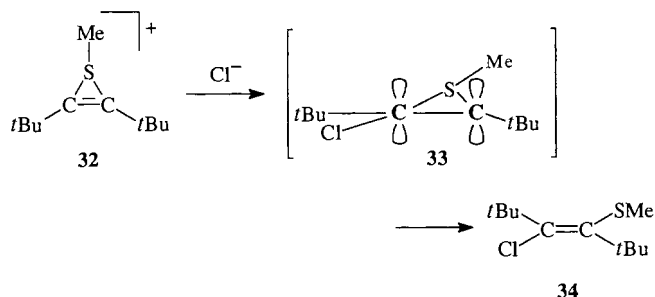


31a M=Hf, R=H

31b M=Zr, R=H, Me

## 4.2. S<sub>N</sub>2-Vin-Reaktionen

Außer bei der Inversion an sp<sup>3</sup>-Kohlenstoffatomen werden planare Koordinationsgeometrien in Übergangszuständen von S<sub>N</sub>2-Vin-Reaktionen diskutiert. Bei diesem S<sub>N</sub>2-Typ wird das sp<sup>2</sup>-hybridisierte Kohlenstoffatom in der σ-Bindungsebene rückseitig zur Abgangsgruppe angegriffen.<sup>[29]</sup> Im Übergangszustand liegt somit eine planare Tetrakoordination dieses Kohlenstoffatoms vor. Aus diesem Mechanismus resultiert eine Inversion der Konfiguration des Kohlenstoffatoms. Für diesen In-plane-S<sub>N</sub>2-Mechanismus sind bisher nur wenige denkbare Beispiele bekannt. Bei der nucleophilen Öffnung von Dreiringen wie dem Thiirenium-Ion **32**, die unter vollständiger Inversion der Konfiguration des sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffatoms verläuft, wurde er schon 1978 diskutiert. Als Produkt wird nur das Isomer **34** erhalten, bei dem die *tert*-Butylgruppen *trans*-ständig angeordnet sind, was eine Zwischenstufe **33** impliziert. Beim alternativ vorstellbaren Angriff des Nucleophils am π-System würde man hingegen auch eine Ringöffnung unter Bildung des *cis*-Isomers erwarten.<sup>[30]</sup>



Neuere Untersuchungen zur Öffnung von Dreiringen bei intramolekularen Umlagerungen weisen ebenfalls auf einen S<sub>N</sub>2-Vin-Mechanismus hin.<sup>[29]</sup> Auch erste Rechnungen zeigen, daß ein nucleophiler Angriff in der σ-Ebene gegenüber dem am π-System bevorzugt sein kann.<sup>[31]</sup>

## 5. Stabile Anti-van't Hoff/Le Bel-Verbindungen

### 5.1. Dimetallkomplexe

Neben den schon in Abschnitt 2 vorgestellten Anti-van't Hoff/Le Bel-Komplexen **8**, **9** und **12** sind einige weitere Komplexe mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoff bekannt (in Tabelle 1 sind wichtige Charakteristika dieser Komplexe zusammengefaßt). Eine ganze Gruppe von Verbindungen leitet sich formal von Cumulen ab, die verbrückend an zwei Metallatome koordinieren.

In dem von M. H. Chisholm et al. 1989 charakterisierten Komplex **35** verbrückt ein Allenmolekül zwei Wolframato-me.<sup>[32]</sup> Die beiden Metallatome und die drei Kohlenstoffatome des verbrückenden Liganden liegen fast perfekt in einer Ebene. Die von F. A. Cotton et al. beschriebenen Verbindungen **36** und **37** sind analoge Systeme mit Heteroatomen in der verbrückenden Einheit.<sup>[33]</sup> Die ähnlichen Strukturen der Dipalladiumkomplexen **38** und **39** sind mit verbrückenden Schwefelkohlenstoff- bzw. Allenyleinheiten gebildet.<sup>[34]</sup>

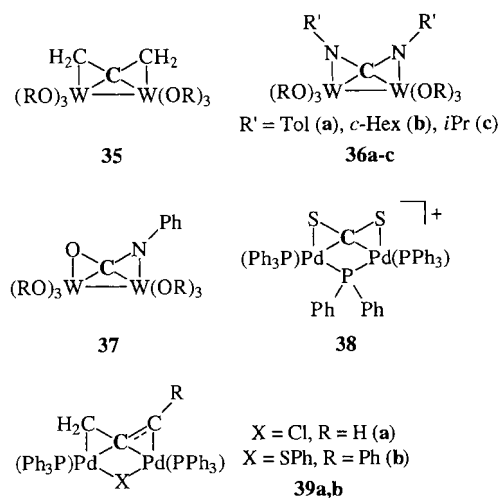


Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und <sup>13</sup>C-NMR-chemische Verschiebungen der planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatome in **8a**, **9**, **12** und **35–38**.

	<b>8a</b>	<b>9</b>	<b>12</b>	<b>35</b>	<b>36a</b>	<b>37</b>	<b>38</b>
M1 = M2	V	Zr	Li	W	W	W	Pd
E1/E2	C/C	C/C	C/C	C/C	N/N	O/N	S/S
C-M1	2.217(8)	2.307(7)	2.24(1)	2.089(8)	2.21(2)	2.17(1)	2.331(9)
C-M2	2.199(8)	2.315(7)	2.21(1)	2.086(8)	2.20(2)	2.24(1)	2.280(7)
C-E1	1.40(1)	1.386(9)	1.357(9)	1.456(12)	1.29(2)	1.19(2)	1.606(7)
C-E2	1.38(1)	1.40(1)	1.384(7)	1.471(11)	1.30(2)	1.33(2)	1.618(9)
M1-E1	–	2.203(7)	–	2.128(8)	2.121(13)	2.255(9)	2.354(2)
δ(C)	–	–	143.5	249.7	–	–	211.9
Lit.	[14]	[15]	[20b]	[32]	[33c]	[33a]	[34]

Auch in 1,3-Diinliganden, die zwei Metallatome verbrücken, kann es zu einer planaren Koordinationsumgebung des vier Substituenten tragenden Kohlenstoffatoms kommen. J. H. Teuben et al. konnten die Strukturen der Komplexe **40** bestimmen, in denen jeweils zwei Kohlenstoffatome planar tetrakoordiniert vorliegen.<sup>[35]</sup> Weitere Verbindungen dieses Typs wurden von W. J. Evans et al. (**41**)<sup>[36]</sup> und U. Rosenthal et al. (**42**) charakterisiert<sup>[37]</sup> (Tabelle 2). Alternativ kann man diese Verbindungen als 1,4-dimetallierte 1,2,3-Triene betrachten, in denen die Me-

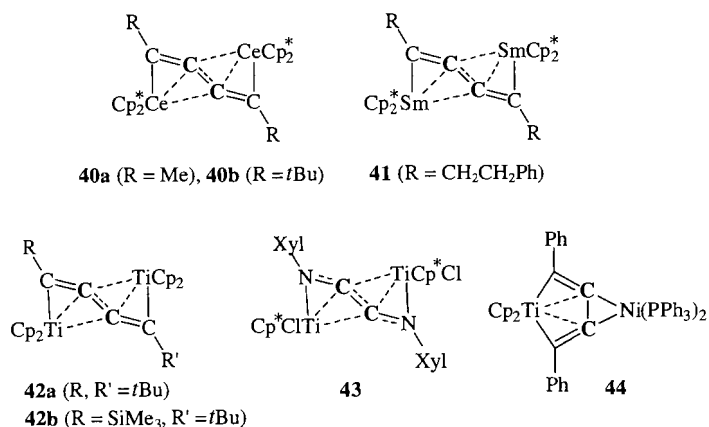
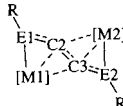


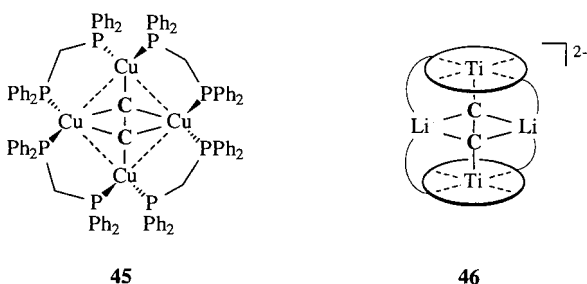
Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] der Komplexe 40–43.

	40a	40b	41	42a	43
	M1 = M2 Ce C Me	M1 = M2 Ce C <i>t</i> Bu	M1 = M2 Sm C CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph	M1 = M2 Ti C <i>t</i> Bu	M1 = M2 Ti N Xyl [a]
C2-M1	2.789(9)	2.748(4)	2.689(6)	2.310(3)	2.218(3)
C2-M2	2.909(9)	2.940(4)	2.909(6)	2.142(3)	2.020(3)
C2-E1	1.29(1)	1.312(5)	1.286(11)	1.325(5)	1.402(3)
C2-C3	1.33(1)	1.324(8)	1.353(17)	1.494(6)	1.418(5)
M1-E1	2.55(1)	2.607(4)	2.483(7)	2.093(4)	1.904(3)
Lit.	[35]	[35]	[36]	[37]	[38]

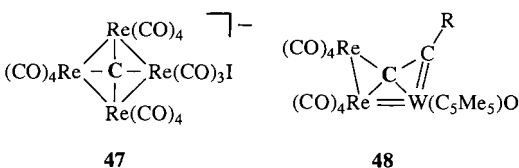
[a] Xyl = 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.

tallatome *trans*-ständig angeordnet sind. Der Komplex **43** ist – wahrscheinlich wegen der unsymmetrischen Cp\*ClTi-Fragmente – nicht vollständig planar.<sup>[38]</sup> In **44** koordiniert ein Nickelkomplexfragment an zwei Ringatome eines Titanacyclocumulens, woraus sich ebenfalls eine Struktur mit zwei planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatomen ergibt.<sup>[39]</sup>

Anti-van't Hoff/Le Bel-Strukturen haben auch die Komplexe **45** und **46**, bei denen formal zwei Metallatome side-on an ein dimetalliertes Acetylen koordinieren (Abb. 1).<sup>[40]</sup> Die M<sub>2</sub>M<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Einheiten sind in beiden Verbindungen planar und enthalten jeweils zwei planar tetrakoordinierte Kohlenstoffatome.

Abb. 1. Planar tetrakoordinierte Kohlenstoffatome durch Koordination von Metallatomen an dimetallierte Acetylene. Bei den durch Ringe angedeuteten Liganden in **46** handelt es sich um Octaethylporphyrinogen-Tetraanionen, die zusätzlich jeweils über zwei der Arene an die Lithiumatome koordinieren.

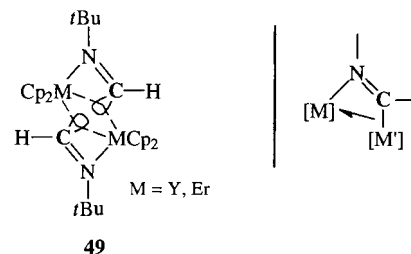
Der Rheniumkomplex **47**, ein Tetrametalla[3.3.3]fenestran, weist ebenfalls ein fast planar tetrakoordiniertes zentrales Kohlenstoffatom auf.<sup>[41]</sup> Die Abweichungen von der besten Ebene sind im Rheniumkomplex **48** nur noch gering, so daß man ihn



in die Gruppe der Anti-van't Hoff/Le Bel-Verbindungen einbeziehen kann. Die planare Struktur wird in **48** durch drei Metallatome, zwei Rhenium- und ein Wolframatom, stabilisiert.<sup>[42]</sup>

Die von W. J. Evans et al. 1987 strukturell charakterisierten Komplexe **49** sind Beispiele für Anti-van't Hoff/Le Bel-Verbin-

dungen, bei denen ein Wasserstoffatom an das planar tetrakoordinierte Kohlenstoffatom gebunden ist (Schema 4).<sup>[43]</sup> Im Falle des Erbiumkomplexes konnte das Wasserstoffatom röntgenographisch lokalisiert werden. Die planare Tetrakoordination des Kohlenstoffatoms wird auch in diesen Komplexen durch jeweils

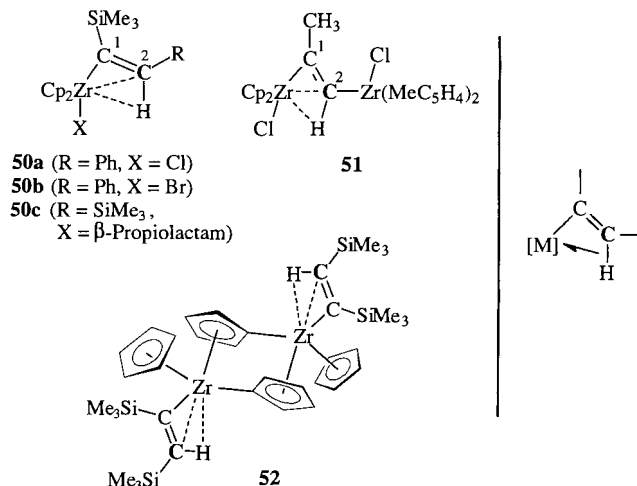
Schema 4. Struktur und schematische Beschreibung der Bindungsverhältnisse von **49**.

zwei Metallatome stabilisiert. Die Bindungsverhältnisse lassen sich am einfachsten als Mehrzentrenbindung zwischen dem sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffatom des *N*-Alkylformimidoylliganden und den beiden Metallatomen verstehen, wobei durch die zusätzliche Metall-Stickstoff-Bindung die planare Struktur fixiert wird (vgl. Abschnitt 5.3.2).

## 5.2. Einkernige Metallkomplexe und Grenzen der planaren Tetrakoordination

Anders als in den bisher besprochenen Dimetallkomplexen wird in den Anti-van't Hoff/Le Bel-Verbindungen **50–52** die planare Geometrie durch nur ein Metallatom stabilisiert (das zweite Zirconocenfragment in **51** ist wahrscheinlich nicht wesentlich für die Stabilisierung der Struktur).<sup>[44]</sup> In diesen Verbindungen resultiert die vierte In-plane-Bindung des Kohlenstoffatoms aus der agostischen Wechselwirkung des Metallatoms mit der β-CH-Bindung (Schema 5).<sup>[45]</sup>

A. Berndt et al.<sup>[46a]</sup> wiesen zu recht auf die Äquivalenz der Beschreibung der Bindungsverhältnisse in **49** als agostische

Schema 5. Strukturen und schematische Beschreibung der Bindungsverhältnisse von **50–52**.



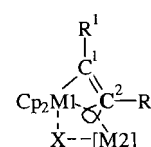
Wechselwirkung (einer Metall-Kohlenstoff-Bindung mit einem zweiten Metall) oder als Mehrzentrenbindung hin.<sup>[46b, c]</sup> Damit können auch Komplexe mit agostischen Wechselwirkungen wie **50–52** zur Gruppe der Anti-van't Hoff/Le Bel-Verbindungen gerechnet werden.

In diesen Komplexen, aber auch in **29**, resultiert die planare Tetrakoordination des Kohlenstoffatoms formal nicht aus der Planarisierung einer verzerrt tetraedrischen Struktur, sondern ergibt sich durch die zusätzliche Wechselwirkung einer der  $\sigma$ -Bindungen des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms C2 mit dem Acceptororbital eines Metallatoms. Die Stärke der bindenden Wechselwirkungen zwischen C2 und den beiden anderen Atomen der Mehrzentrenbindung kann dabei erheblich variieren. Wie stark die vierte bindende Wechselwirkung in der  $\sigma$ -Ebene sein muß, um wirklich von einer Tetrakoordination des Kohlenstoffatoms sprechen zu können, muß für jede Verbindung anhand der Strukturdaten und eventuell durch Rechnungen überprüft werden. Grenzfälle planarer Tetrakoordination finden sich vor allem bei Metallacyclobutadienen, Metallacyclopentadienen und anderen Metallacyclen kleiner Ringgröße, bei denen der Abstand des Metallatoms zum  $\beta$ -Kohlenstoffatom oftmals in die Nähe einer bindenden Wechselwirkung rückt.<sup>[47, 48]</sup> Ob es dabei tatsächlich zu einer elektronischen Wechselwirkung kommt, ist in vielen Fällen ungewiß. So ist im Titanocenkomplex **53** der Abstand Ti-C1 (2.442(7) Å) kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien, aufgrund der Orbitalsymmetrie wird jedoch eine bindende Wechselwirkung ausgeschlossen.<sup>[49]</sup> Bei **54**, dem lithiierten 4-*tert*-Butylthiazol, das

me mit dem jeweils „zweiten“ Lithiumatom ableiten, die auch von der Bindungssituation her verstanden werden kann (C1-Li1 2.512(5), C1-Li2 2.177(5), C2-Li2 2.558(5), C2-Li1 2.175(5) Å).<sup>[50]</sup>

### 5.3. Dimetallkomplexe von Elementen der Gruppen 4 und 13

Die bisher besprochenen Anti-van't Hoff/Le Bel-Verbindungen waren Einzelbeispiele für Systeme mit planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatomen. Dagegen sind über 40 Heterodimetallkomplexe des Typs **55** bekannt; und davon konnte mehr als ein Viertel röntgenographisch charakterisiert werden (Tabelle 3).<sup>[5a–c, 51, 52]</sup>



**55**

M1 = Ti, Zr, Hf

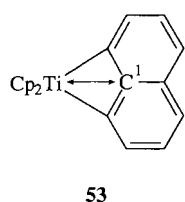
[M2] = BEt<sub>2</sub>, Al*i*Bu<sub>2</sub>, AlMe<sub>2</sub>, AlEt<sub>2</sub>, GaMe<sub>2</sub>

X = H, Me, Et, Cl, C≡CMe, C≡CPh, C≡C-*c*-Hex

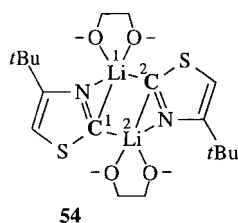
R1, R2 = Alkyl, Aryl, SiMe<sub>3</sub>

#### 5.3.1. Synthese

Es wurden mehrere systematische Zugänge zu diesen Komplexen entwickelt, die vermutlich alle über intermediär gebildete (Alkin)metallocen-Komplexe **57** verlaufen, die von einer Organohauptgruppenmetallverbindung abgefangen werden. Die erste derartige Verbindung wurde bei der Umsetzung des Komplexes **50a** mit Trimethylaluminium erhalten. Im ersten Reaktionsschritt bildet sich vermutlich durch  $\sigma$ -Metathese der (Alkenyl)methylzirconocen-Komplex **56**, der unter Eliminierung von Methan den (Alkin)zirconocen-Komplex **57a** ergibt. Dieser wird durch das im ersten Reaktionsschritt entstandene ClAlMe<sub>2</sub> zu **55a** abgefangen.<sup>[51h]</sup> In diesem sind die beiden Metallatome



**53**



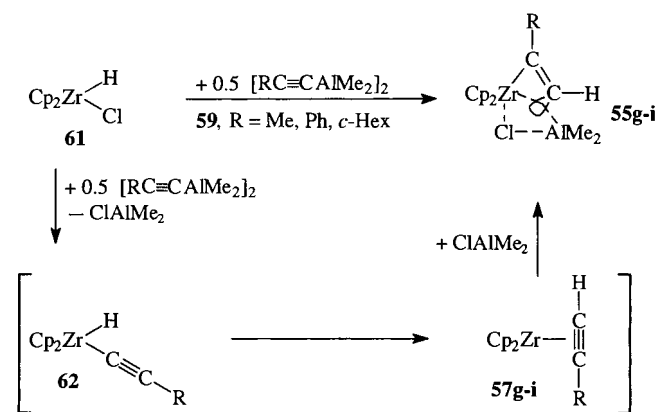
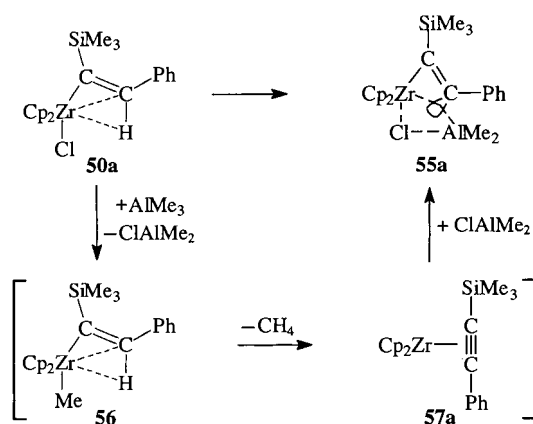
**54**

1995 von G. Boche et al. charakterisiert werden konnte,<sup>[50]</sup> läßt sich hingegen aus den Röntgenstrukturdaten eine schwach bindende Wechselwirkung der planar umgebenen Kohlenstoffato-

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für einige Komplexe **55** und **70** [a].

	<b>55a</b>	<b>55c</b>	<b>55k</b>	<b>55l</b>	<b>55m</b>	<b>70a</b>	<b>70k</b>	<b>70f</b>
[M1]	Cp <sub>2</sub> Zr	Cp <sub>2</sub> Zr	Cp <sub>2</sub> Zr	Cp <sub>2</sub> Zr	Cp <sub>2</sub> Ti	Cp <sub>2</sub> Zr	Cp <sub>2</sub> Zr	Cp <sub>2</sub> Zr
[M2]	AlMe <sub>2</sub>	AlMe <sub>2</sub>	Al <i>i</i> Bu <sub>2</sub>	GaMe <sub>2</sub>	BEt <sub>2</sub>	[ZrCp <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[Zr(MeC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[HfCp <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
R1	SiMe <sub>3</sub>	Me	Ph	[b]	Ph	Me	Ph	Me
R2	Ph	Ph	Ph	[b]	Ph	Me	Me	Me
X	Cl	C≡CPh	H	Me	H	C≡CMe	C≡CPh	C≡CMe
C2-M1	2.453(3)	2.467(4)	2.389(4)	2.509(7)	2.386(6)	2.509(4)	2.491(10)	2.49(2)
C2-M2	2.121(3)	2.117(5)	2.101(4)	2.091(7)	1.73(1)	2.324(5)	2.352(10)	2.32(2)
C2-C1	1.326(4)	1.291(7)	1.326(6)	1.37(1)	1.331(8)	1.305(6)	1.30(2)	1.29(3)
C2-C(R2)	1.513(4)	1.583(6)	1.542(6)	1.41(1)	1.922(6)	1.540(7)	1.563(14)	1.52(3)
M1-C2-C1	62.6(2)	62.4(3)	63.6(2)	59.9(4)	65.4(3)	60.4(3)	61.3(6)	60.6(12)
C1-C2-C(R2)	120.8(2)	143.8(4)	120.3(3)	117.4(6)	113.7(4)	121.0(4)	119.7(9)	122.2(2)
C(R2)-C2-M2	89.8(2)	92.9(3)	96.6(2)	104.1(5)	107.5(4)	83.6(3)	84.2(6)	82.7(12)
M2-C2-M1	87.0(1)	81.4	79.7(1)	78.6(2)	73.6(3)	95.2(2)	94.8(4)	94.8(7)
Lit.	[51 b]	[51 c]	[51 f]	[51 e]	[52 c]	[53]	[53]	[59 b]

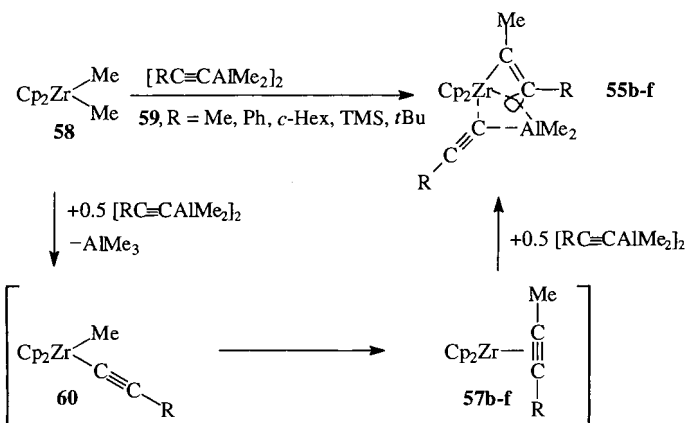
[a] In der allgemeinen Formel von **70** steht statt R1 R und statt R2 Me. [b] R1–R2 = CH=CH–CH=CH.



Schema 6. Synthese von Komplexen des Typs **55** aus Chloro(hydrido)zirconocen **61** über die vermutlichen Intermediate **62** und **57**.

durch einen Chloroliganden und eine Alkineinheit verbrückt. Die  $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ -Koordination des Alkins hat eine bicyclische Struktur des Systems zur Folge, wobei die zentrale  $\text{Zr-C-C-Al-Cl}$ -Einheit vollständig planar ist (maximale Abweichung von der besten Ebene  $\pm 0.04 \text{ \AA}$ ). Das Brückenkopfatom C2 ist planar tetrakoordiniert. Die Summe der Bindungswinkel an ihm beträgt  $360.2^\circ$ .<sup>[\*]</sup>

Durch die Umsetzung von Dimethylzirconocen **58** mit (Alkynyl)dimethylaluminium-Verbindungen **59** konnten weitere Verbindungen dieses Typs erhalten werden. Auch hier geht man von einem Reaktionsverlauf aus, bei dem intermediär ein (Alkin)metallocen-Komplex **57** auftritt. Aus der im ersten Schritt durch  $\sigma$ -Metathese gebildeten (Alkynyl)metallocen-Spezies **60**

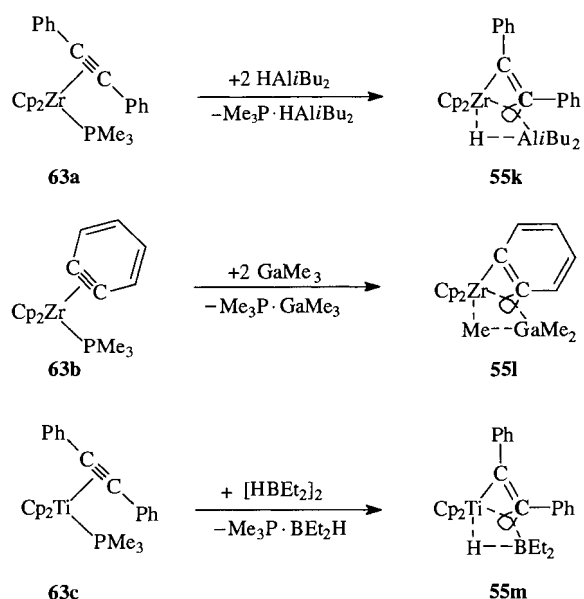


entsteht durch reduktive Kupplung ein (Alkin)zirconocen-Komplex **57**, der mit weiterer Organoaluminiumverbindung zur Anti-van't Hoff/Le Bel-Verbindung reagiert.<sup>[51c]</sup> In den resultierenden Verbindungen **55b-f** verbrückt neben der  $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ -Alkineinheit mit dem planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatom ein  $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -koordinierender Alkynylligand die beiden Metallatome.

Für die Umsetzung von Chloro(hydrido)zirconocen **61** mit (Alkynyl)dimethylaluminium-Verbindungen **59** wird ein analoger Reaktionsverlauf angenommen (Schema 6).<sup>[5a-c]</sup> In den

dabei entstehenden Komplexen wäre wie in **49** ein Wasserstoffatom als vierter Substituent an das Kohlenstoffatom C2 gebunden. Obwohl noch keine Kristallstrukturanalysen dieser Reaktionsprodukte vorliegen, kann man wegen der Analogie zu **49** und den anderen Komplexen des Typs **55** auch hier von Verbindungen mit Anti-van't Hoff/Le Bel-Struktur ausgehen.

Ob bei all diesen Umsetzungen tatsächlich (Alkin)zirconocene **57** als reaktive Intermediate auftreten, ist noch nicht im Detail untersucht worden. Neuere Studien mit ähnlichen Bis(zirconocen)-Komplexen (siehe Abschnitt 5.4) sprechen für eine Beteiligung der Alkylmetallverbindung, also hier der Organoaluminiumverbindung, z. B. als Initiator für die reduktive Kupplung.<sup>[53]</sup> Es ist allerdings möglich, Verbindungen des Typs **55** auch aus donorstabilisierten Alkin- oder Arinmetallocenen (**63a-c**) aufzubauen (Schema 7). Die Umsetzung der Trimethylphosphan-stabilisierten Alkin- und Arinmetallocene mit zwei Äquivalenten der Organoaluminiumverbindung führt direkt zum Heterodimetallkomplex (z. B. **55k**).<sup>[51b, f]</sup> Auf diesem Weg konnten auch Zr/Ga-Komplexe erhalten werden, bei



Schema 7. Beispiele für die Synthese von Anti-van't Hoff/Le Bel-Verbindungen des Typs **55** aus Arin- oder Alkinmetallocenen.

[\*] Eine Winkelsumme von  $360^\circ$  ist eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für eine planare Koordinationsumgebung eines tetrakoordinierten Kohlenstoffatoms. Für eine detaillierte Analyse siehe Lit. [5c].

denen wie in den Zr/Al-Komplexen ein planar tetrakoordiniertes Kohlenstoffatom stabilisiert wird (**55**).<sup>[51e]</sup> P. Binger et al. erweiterten das Spektrum der so erhältlichen Verbindungen durch den Einsatz von Organoborverbindungen. Auch in diesen Komplexen (z. B. **55m**) bleibt die Anti-van't Hoff/Le Bel-Struktur erhalten.<sup>[52]</sup> Neben dem  $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ -koordinierenden Alkin enthalten diese Komplexe einen Hydrid-, Methyl- oder Ethylliganden<sup>[52d]</sup> als zweite die Metallatome verbrückende Einheit.

### 5.3.2. Struktur und Bindungsverhältnisse

In den Heterodimetallkomplexen **55** wird das planar tetrakoordinierte Kohlenstoffatom durch ein Metall der Gruppe 13 und ein Metallocenfragment der Gruppe 4 stabilisiert. Die Bindungslängen belegen in allen kristallographisch untersuchten Verbindungen eine starke Bindung des quadratisch-planar umgebenen Kohlenstoffatoms an das Hauptgruppenmetall M2. Die zusätzliche Wechselwirkung mit dem Metallocenfragment [M1] führt zur planaren Tetrakoordination (Abb. 2). Die Bindung C2-M1 ist dabei in allen Fällen kürzer als die

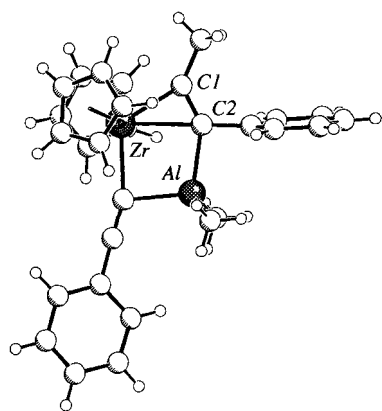


Abb. 2. Struktur von **55c** im Kristall. Das Kohlenstoffatom C2 ist planar tetrakoordiniert.

Bindung  $\text{C}_{\text{cp}}\text{-M1}$ , was auf eine erhebliche Wechselwirkung zwischen den Aluminium-, Kohlenstoff- und Zirkonium-orbitalen hinweist. Eine Elektronendichteuntersuchung an **55a** ergab, daß ein Maximum der Differenzdichte innerhalb des Dreiecks Zr-C2-Al liegt, also nicht direkt zwischen den Atomen C2 und Al oder C2 und Zr (Abb. 3).<sup>[54]</sup> Diese Beobachtung weist auf eine Mehrzentrenbindungssituation hin.

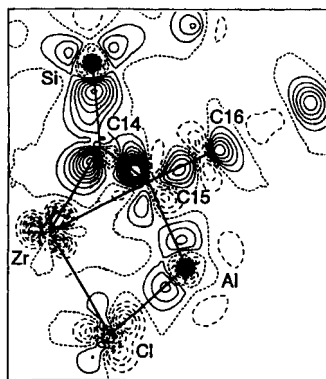
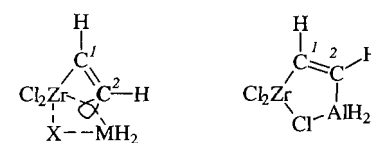


Abb. 3. Elektronendifferenzdichte von **55a** (Schnitt durch die Ebene des zentralen Ringsystems, unsystematische Nummerierung, C15  $\equiv$  C2 in der allgemeinen Formel von **55**).

Die quantenchemische Analyse bestätigt diese Einschätzung. Rechnungen an den Modellsystemen **64a–c** ergaben, daß

die Strukturen mit den planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatomen hauptsächlich durch eine starke Zr-C2-Wechselwirkung stabilisiert werden.<sup>[55]</sup> Die Anti-van't Hoff/Le Bel-



M = Al, X = H **64a**

M = Al, X = Cl **64b**

M = B, X = H **64c**

**64b'**

Struktur gründet sich also auf Wechselwirkungen des Kohlenstoffatoms C2 mit beiden Metallatomen.

Wie schon in Abschnitt 2 angesprochen, kann man die Bindungssituation sehr einfach analog der eines Alkenylanions beschreiben, das an zwei Metallatome koordiniert ist. Auch Vinylolithium selbst bildet solche Strukturen aus, ohne daß es dabei aber zu einer planaren Tetrakoordination kommt.<sup>[56]</sup> Diese wird in den Verbindungen **55** durch die zusätzliche Zr-C1-Bindung erzwungen. Das Zirkoniumatom ist so gleichzeitig Substituent an C1 und Teil der Mehrzentrenbindung an C2 (zur Lage der Orbitale eines gewinkelten Metallocenfragments siehe Lit.<sup>[57]</sup>). Eine signifikante  $\pi$ -Wechselwirkung des planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatoms mit den beiden Metallatomen liegt anscheinend nicht vor, denn die C1-C2-Bindung ist sowohl strukturell als auch NMR-spektroskopisch als eine „normale“ Doppelbindung einzuordnen (siehe unten).

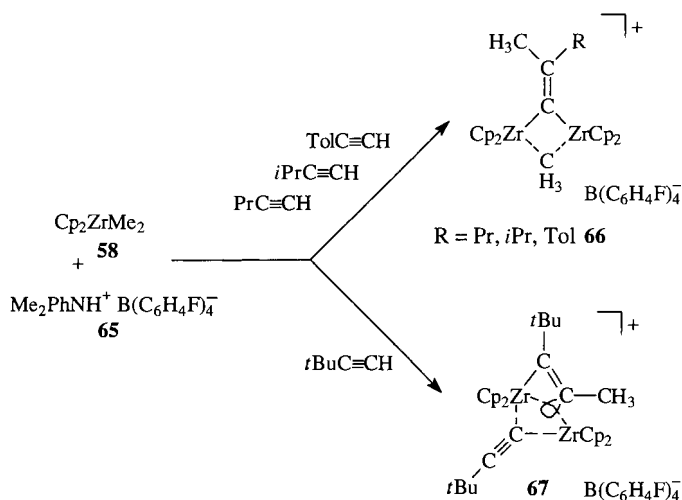
Die Ausbildung der zusätzlichen Bindung im  $\text{M}_2\text{C}_2\text{X}$ -Fünfring hat erhebliche Auswirkungen auf die Geometrie der Komplexe **64**. Der Winkel Zr-C1-C2 im Dreiring des bicyclischen Systems weicht mit ca.  $80^\circ$  erheblich vom  $120^\circ$ -Idealwert für eine  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung ab. Führt man in den Rechnungen die Restriktion ein, daß die olefinischen Kohlenstoffatome eine „normale“  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung aufweisen müssen, dann erhält man als optimierte Strukturen monocyclische Systeme (z. B. **64b'**), die  $40\text{--}50\text{ kcal mol}^{-1}$  energiereicher sind als die bicyclischen Anti-van't Hoff/Le Bel-Strukturen **64**.<sup>[55]</sup>

In den Komplexen **55** ist das planar tetrakoordinierte Kohlenstoffatom Teil einer Doppelbindung. Die Bindungslängen C2-C1 liegen in dem hierfür typischen Bereich (vgl. Tabelle 3). Der Abstand C1-Zr ist hingegen mit durchschnittlich  $2.16\text{ \AA}$  für eine Zirkonium-Kohlenstoff-Bindung ausgesprochen kurz, was auf eine Wechselwirkung des olefinischen  $\pi$ -Systems mit diesem Metallatom hinweist. Das NMR-Signal des Kohlenstoffatoms C1 ist stark tieffeldverschoben ( $\delta \approx 190\text{--}210$ ). Analoge Verschiebungen wurden aber auch bei anderen an Zirkonocenfragmente gebundenen Vinyleinheiten gefunden. Das Signal für das planar tetrakoordinierte Kohlenstoffatom C2 liegt im Bereich  $\delta = 110\text{--}150$ . Aus der ungewöhnlichen Struktur resultiert demnach keine sehr ungewöhnliche Lage des NMR-Signals. Auch bei anderen Anti-van't Hoff/Le Bel-Verbindungen läßt sich keine besondere Korrelation zwischen der ungewöhnlichen Struktur und der chemischen Verschiebung erkennen (vgl. Tabelle 1).<sup>[5a–c, 51, 52]</sup>

### 5.4. Homodimetallkomplexe von Elementen der Gruppe 4

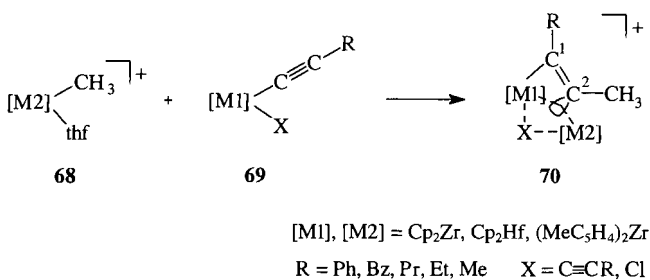
Der Komplex **67** wurde 1992 von A. Horton et al. bei dem Versuch einer Alkin-Oligomerisierung in Gegenwart von **58** und

**65** erhalten.<sup>[58]</sup> Er entspricht, mit einer (formal kationischen) Zirconoceneinheit anstelle des Organohauptgruppenmetallsubstituenten, den Heterodimetallkomplexen **55**. Leider lassen sich anscheinend auf diesem Weg keine anderen Substituenten R einführen, da dann Komplexe vom Typ **66** entstehen. Über eine neue Synthese konnte aber ein allgemeiner Zugang zu Komplexen des Typs **67** eröffnet werden.<sup>[53, 59]</sup>



#### 5.4.1. Synthese und dynamisches Verhalten

Aus der Umsetzung der Jordanschen Methylmetallocen-Kationen **68** mit den Bis(alkinyl)metallocen-Komplexen **69** ( $\text{X} = \text{C}\equiv\text{CR}$ ) erhält man die Verbindungen **70** in Ausbeuten



über 80% (Gegenion ist jeweils  $\text{BPh}_4^-$ ).<sup>[53, 59]</sup> Wichtige Kenngrößen einiger dieser Verbindungen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Abbildung 4 zeigt die kristallographisch ermittelte Struktur eines der Komplexe.

Der Mechanismus dieser Reaktion wurde mit Hilfe von Doppelmarkierungsexperimenten untersucht. Bei einem Reaktionsverlauf analog dem, der bei den Heterodimetallkomplexen postuliert wurde, sollte die Reaktion von  $[\text{D}_3]\text{-68a}$  mit **69a** ein Gemisch zweier Isomere ergeben, da das (Alkinyl)zirconocen-Kation **71** von beiden Seiten an den durch reduktive Kupplung aus **72** gebildeten (Alkinyl)zirconocen-Komplex **57n** addieren kann (Schema 8, Seite 852). Beobachtet wird jedoch nur das Isomer, in dem die Methylgruppe aus dem Kation  $[\text{D}_3]\text{-68a}$  dem Metallocenfragment benachbart ist, von dem sie stammt. Dieser „Memory-Effekt“ bleibt auch bei anderen Substitutionsmustern erhalten, so daß die relative Lage der Substituenten zueinander gezielt gesteuert werden kann.

Ein Mechanismus, bei dem die reduktive Kupplung an einer zweikernigen Spezies (z. B. **73**) stattfindet, kann die hohe Regio-spezifität der Reaktion erklären, reicht aber zu einer vollständigen Erklärung der auftretenden Isomere nicht aus. So erhält man zwar aus der Reaktion von **68b** mit **69b** das vorhergesagte Produkt **70i**, bei der Umsetzung von **68a** mit **69c** aber nicht das Produkt mit einer Phenylgruppe am planar tetrakoordinierten

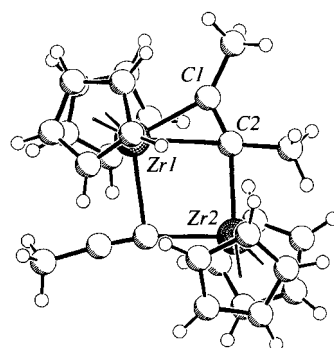


Abb. 4. Struktur von **70a** im Kristall; nur der kationische Teil ist abgebildet. Das Kohlenstoffatom C2 ist planar tetrakoordiniert.

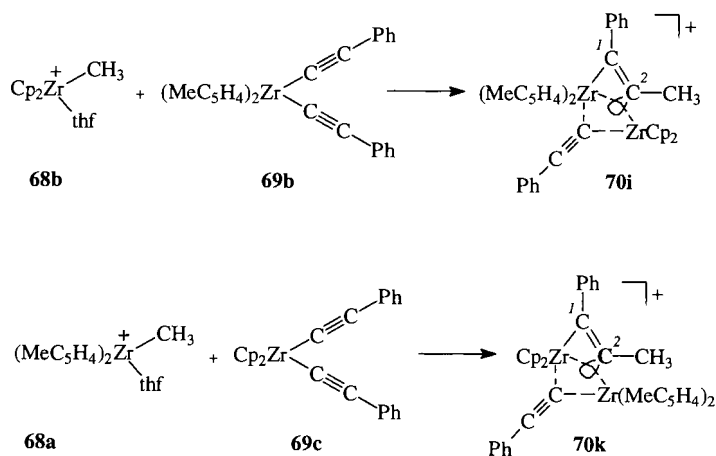
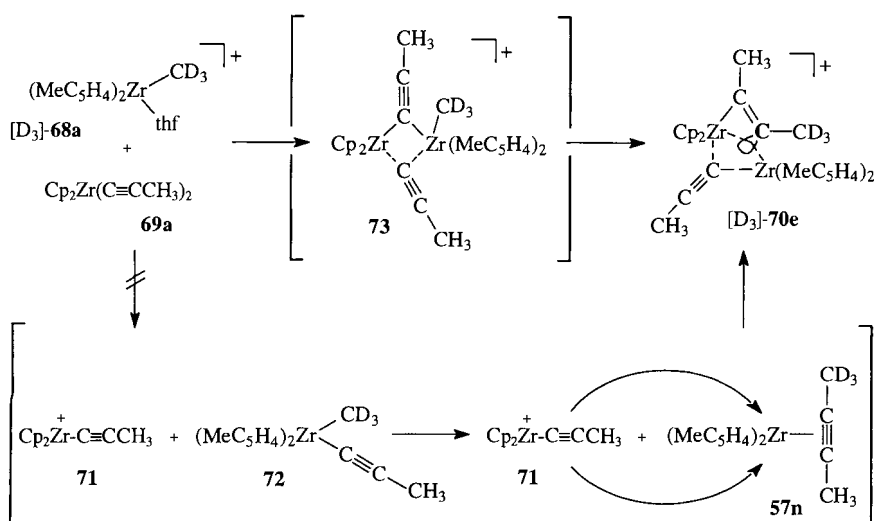


Tabelle 4. Ausgewählte thermodynamische und NMR-Daten für einige Komplexe des Typs **70**; Strukturdaten siehe Tabelle 3.

	<b>70a</b>	<b>70b</b>	<b>70c</b>	<b>70d</b>	<b>70e</b>	<b>70g</b>	<b>70h</b>	<b>70i</b>
[M1]	$\text{Cp}_2\text{Zr}$	$\text{Cp}_2\text{Zr}$	$\text{Cp}_2\text{Zr}$	$\text{Cp}_2\text{Zr}$	$\text{Cp}_2\text{Zr}$	$\text{Cp}_2\text{Zr}$	$\text{Cp}_2\text{Hf}$	$\text{Cp}_2\text{Zr}$
[M2]	$[\text{ZrCp}_2]^+$	$[\text{ZrCp}_2]^+$	$[\text{ZrCp}_2]^+$	$[\text{ZrCp}_2]^+$	$[\text{Zr}(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2]^+$	$[\text{HfCp}_2]^+$	$[\text{ZrCp}_2]^+$	$[\text{ZrCp}_2]^+$
R	Me	Et	Pr	Ph	Me	Me	Ph	Me
X	$\text{C}\equiv\text{CMe}$	$\text{C}\equiv\text{CEt}$	$\text{C}\equiv\text{CPr}$	$\text{C}\equiv\text{CPh}$	$\text{C}\equiv\text{CMe}$	$\text{C}\equiv\text{CMe}$	$\text{C}\equiv\text{CPh}$	Cl
<b>70-A</b> [%] [a]	50	61	67	100	> 95	100	100	50
<b>70-B</b> [%] [a]	50	39	33	0	< 5	0	0	50
$\Delta G^\circ(\text{70-A} \rightleftharpoons \text{70-B})$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$11.8 \pm 0.5$	$13.5 \pm 0.5$	$12.9 \pm 0.5$	–	–	–	–	$11.3 \pm 0.5$
$\delta(\text{C2-CH}_3)$	–25.6	–24.4	–24.3	–18.2	–22.8	–21.4	–11.6	–17.7
Lit.	[53, 59a]	–	–	[53]	[53]	[59b]	[59b]	[59c]

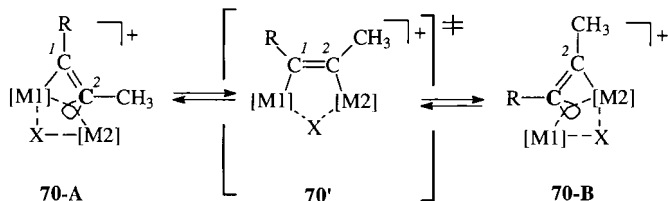
[a] Bei 183 K.



Schema 8. Doppelmarkierungsexperiment zur Untersuchung des Mechanismus der Bildung von **70e**.

Kohlenstoffatom, sondern **70k**. Auch in **70k** ist die Methylgruppe benachbart zu dem Metallocenfragment, dem sie entstammt, die Metallocenfragmente finden sich aber an „vertauschten“ Positionen. Die Öffnung des bicyclischen Systems zum Fünfring (**70'**), der dann zum thermodynamisch günstigeren Produkt schließt, erklärt einleuchtend diese Beobachtung.

Die Lage des Gleichgewichts **70-A**  $\rightleftharpoons$  **70-B** hängt sowohl von den Substituenten an der Doppelbindung als auch vom Metallocenfragment ab (siehe Tabelle 4). Primär bevorzugt ist die Lage der Methylgruppe am planar tetrakoordinierten Kohlenstoff-

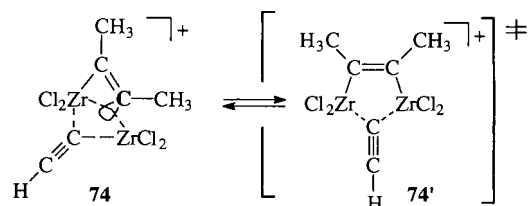


atom. Bei zwei Methylsubstituenten an der olefinischen Einheit steuern die elektronischen Verhältnisse an den Metallocenfragmenten das Verhältnis der Isomere. Diese können über den Cyclopentadienylliganden oder das Metallatom variiert werden: Bei der Kombination eines Zirconocen- mit einem Hafnocenfragment bildet sich ausschließlich das Isomer, in dem die Zirconoceneinheit  $\eta^2$  vom Alkinliganden koordiniert wird (**70g**). Bei der Konkurrenz einer  $(C_5H_5)_2Zr$ - mit einer  $(MeC_5H_4)_2Zr$ -Einheit ist das Isomer mit dem unsubstituierten Cyclopentadienylliganden an dieser Position zu über 95 % populiert (**70e**).

Die Öffnung des bicyclischen Systems zum Fünfring wurde schon bei den Heterodimetallsystemen **64** quantenchemisch untersucht, um ein Maß für die Stabilisierung der planar tetrakoordinierten Struktur dieser Verbindungen zu erhalten (vgl. Abschnitt 5.3.2). Die Homodimetallkomplexe eröffnen nun die Möglichkeit, auf einfache Weise die Energiedifferenz zwischen der „normalen“ Olefinstruktur im Fünfringsystem **70'** und der planar tetrakoordinierten Struktur **70** zu bestimmen. Beim

Komplex **70a** sind die beiden Isomere **A** und **B** identisch. Wird die Ringöffnung hier durchlaufen, führt dies nur zu einem Platzwechsel der Methylgruppen und der Metallocenfragmente. Die thermisch induzierte Automerisierung von **70a** läßt sich  $^1H$ -NMR-spektroskopisch verfolgen: Bei Raumtemperatur erhält man jeweils nur ein Signal für beide Metalloceneinheiten und für beide Methylgruppen. Bei Temperaturniedrigung beobachtet man eine starke Verbreiterung dieser Signale und schließlich je zwei Signale für die Cyclopentadienyl- und die Methylprotonen. Aus der Simulation der Spektren kann die Aktivierungsbarriere des Prozesses bestimmt werden, die für **70a** bei 250 K  $\Delta G^\ddagger = (11.8 \pm 0.5) \text{ kcal mol}^{-1}$  beträgt.<sup>[59a]</sup> Quantenchemische Untersuchungen an der Modellverbindung **74** zeigten, daß es sich bei

dem isomeren monocyclischen Fünfringsystem **74'** um einen Übergangszustand und nicht um ein Intermediat handelt.<sup>[53]</sup>

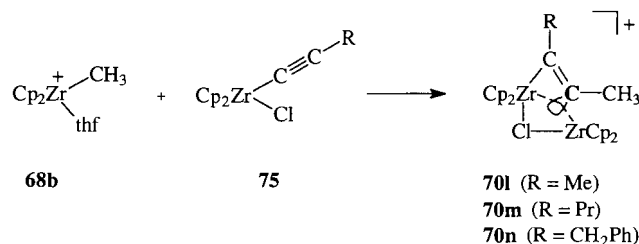


$$\Delta E (\text{RHF}) = 8.9 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta E (\text{RMP2//RHF}) = 14.2 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Damit kann die experimentell bestimmte Aktivierungsbarriere als ein direktes Maß für die Stabilisierung der planaren Struktur relativ zur „normalen“ Olefinstruktur im Fünfring gelten. Die aus der ab-initio-Rechnung an **74** erhaltene Energiedifferenz zwischen den isomeren Strukturen stimmt gut mit der experimentell ermittelten Aktivierungsenergie der Umlagerung überein. Zudem zeigte sich, daß die zusätzliche Wechselwirkung zwischen dem planar umgebenen Kohlenstoffatom und dem zweiten Zirconiumatom der Hauptgrund für die Stabilisierung der Anti-van't Hoff/Le Bel-Struktur ist.

Daß die verbrückende Alkinyleinheit keinen wesentlichen Einfluß auf den Automerisierungsprozeß hat, zeigen Messungen an der chloroverbrückten Verbindung **70l**. Dieser Komplex wurde aus dem Methylzirconocen-Kation **68b** und Chloro(propinyl)zirconocen **75** erhalten. Die Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger(\text{70-A} \rightleftharpoons \text{70-B})$  der Automerisierung von **70l** ist mit



$11.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  (bei 240 K) fast identisch mit der des Komplexes **70a**. Auch strukturell zeigen die Komplexe **701–n** mit Chlorbrücke keine wesentlichen Abweichungen: Die Bindungsverhältnisse des planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatoms entsprechen denen der alkynylverbrückten Spezies.<sup>[59c]</sup>

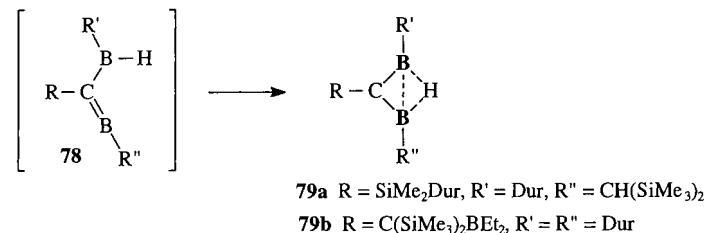
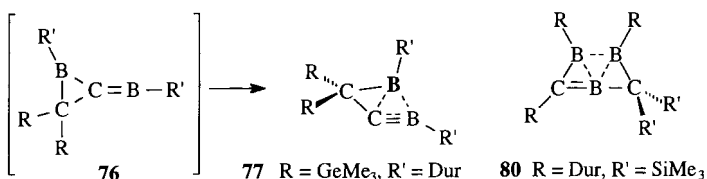
#### 5.4.2. Struktur und Bindungsverhältnisse

Strukturell sind die kationischen Dimetallkomplexe **70a–e**, **i–n** den Zr/Al-Systemen **55a,c,k** eng verwandt (siehe Tabelle 3). Die C1–Zr1-Bindung ist in **70** mit durchschnittlich  $2.22 \text{ \AA}$  auffallend kurz, die Bindungslänge C2–C1 liegt mit  $1.31 \text{ \AA}$  im typischen Bereich für Doppelbindungen.<sup>[60]</sup> Der Abstand des planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatoms zu den beiden Metallatomen liegt bei  $2.35 \text{ (C2–Zr2)}$  bzw.  $2.50 \text{ \AA (C2–Zr1)}$ , was die Bindung zu beiden Metallatomen belegt. In allen kationischen Komplexen gibt es Hinweise auf eine agostische Wechselwirkung eines Wasserstoffatoms der C2-Methylgruppe mit dem M2-Zentrum. Dafür spricht auch eine ausgesprochen auffällige Lage des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals dieser Methylgruppe von  $\delta(\text{C2-CH}_3) \approx -10$  bis  $-25$  (siehe Tabelle 4). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist die Hochfeldverschiebung nicht so stark ausgeprägt, die Signale liegen hier bei  $\delta = 0$ . Die  $^1J_{\text{C,H}}$ -Kopplungen hingegen sind mit  $130 \text{ Hz}$  normal. Die quantenchemischen Untersuchungen am Modellsystem **74** sagen eine Wechselwirkung des Methylwasserstoffatoms mit dem Metallatom voraus, die aber für die Stabilisierung der bicyclischen Struktur zweitrangig ist. Detaillierte Untersuchungen zum Nachweis dieser agostischen Wechselwirkungen in Lösung werden zur Zeit durchgeführt.

## 6. Heteroanaloge Systeme

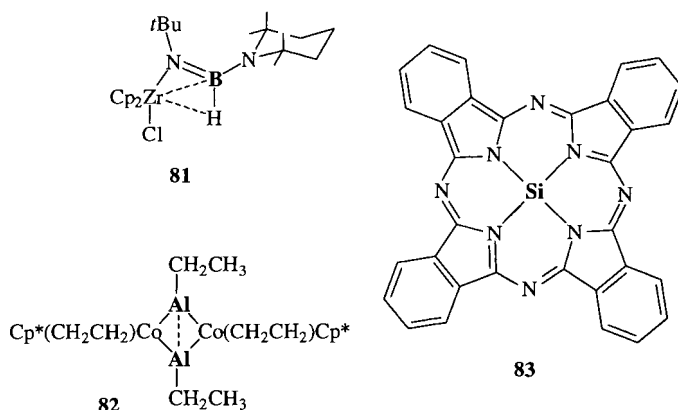
Die Suche nach Anti-van't Hoff/Le Bel-Verbindungen ist nicht auf Systeme mit planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatomen beschränkt, obwohl hier bisher der Schwerpunkt der Forschungsaktivitäten lag. Für die schweren Homologen des Kohlenstoffs, aber auch für Phosphor und einige Elemente der zweiten Periode, wurden Rechnungen bezüglich einer planaren Tetrakoordination vorgenommen.<sup>[6b, c, 9b, 61]</sup> Die quantenchemische Betrachtung einiger Borverbindungen führte zur Voraussage nichtklassischer Strukturen, z. B. bei Boriranylidenboranen **77** und Borylmethylenboranen **79**.<sup>[5d, 62, 63]</sup> In beiden Verbindungstypen konnte das Auftreten dieser ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse inzwischen experimentell bestätigt werden. In den von A. Berndt et al. untersuchten Verbindungen **76–80** werden durch die Mehrzentrenbindungssituation Anti-van't Hoff/Le Bel-Umgebungen am Boratom stabilisiert. Das planar tetrakoordinierte Boratom bildet in diesen Systemen Bindungen zu anderen Boratomen, zu Kohlenstoff- und zu Wasserstoffatomen aus. Anders als beim Kohlenstoff gelang also beim Bor eine Stabilisierung der planaren Tetrakoordination ohne zusätzliche Metallatome.<sup>[46, 63, 64]</sup>

Zusätzlich sind Metallkomplexe mit planar tetrakoordinierten Boratomen bekannt. So enthält der Cobaltkomplex **7** ein Kohlenstoffatom und ein Boratom mit planarer Tetrakoordination (siehe Abschnitt 2), wobei das Boratom an beide Übergangsmetallatome bindet.<sup>[12]</sup> Eine nur durch ein Metallatom



Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl

stabilisierte Anti-van't Hoff/Le Bel-Struktur liegt in dem aus der Hydrozirconierung eines Iminoborans erhaltenen Komplex **81** vor (H. Nöth et al., 1985).<sup>[65]</sup> Die Bindungssituation in dieser Verbindung ähnelt der in den Komplexen **50–52** (siehe Schema 5). Der Abstand Zr–B liegt mit  $2.627(2) \text{ \AA}$  um  $0.18 \text{ \AA}$  über dem für eine Einfachbindung erwarteten. Die Wechselwirkung zwischen dem Bor- und dem Zirconiumatom erklärt zudem die Lage des  $^1\text{B}$ -NMR-Signals ( $\delta = 21.5$ ).<sup>[65]</sup>

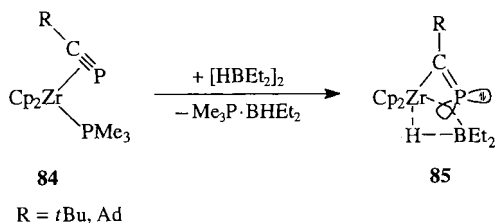


Vom höheren Homologen des Bors, dem Aluminium, ist ebenfalls ein Komplex bekannt, den man möglicherweise in die Gruppe der Anti-van't Hoff/Le Bel-Verbindungen aufnehmen kann: Die Aluminiumatome im Cobaltkomplex **82** haben einen Abstand von  $2.663(3) \text{ \AA}$ , was im Bereich einer bindenden Wechselwirkung liegt.<sup>[66]</sup> Mit  $2.336(1)$  und  $2.333(1) \text{ \AA}$  sind die Co–Al-Abstände kürzer als in anderen Co/Al-Clustern.<sup>[66]</sup>

Ein planar tetrakoordiniertes Silicium wurde im Kristall eines Phthalocyanins beobachtet, bei dem 17 % der Moleküle mit dem Halbmetallatom besetzt sind (**83**).<sup>[67]</sup> Vom Sauerstoff sind mehrere Verbindungen mit planarer Tetrakoordination bekannt. In allen Komplexen koordiniert dabei das Sauerstoffatom an vier Metallatome.<sup>[68]</sup> Vom Stickstoff sind hingegen unseres Wissens noch keine Verbindungen mit Anti-van't Hoff/Le Bel-Struktur eindeutig charakterisiert worden. Beim Phosphor konnten von P. Binger et al. die Zr/B-Komplexe **85** erhalten werden, die den Heterodimetallverbindungen **55** eng verwandt sind.<sup>[69]</sup>

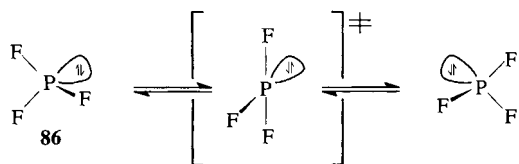


Die Komplexe **85** wurde analog wie die in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen aus den Phosphan-stabilisierten (Phosphaalkin)metallocen-Komplexen **84** und Tetraethylidiboran erhalten.



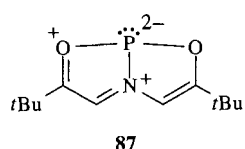
Formal leiten sie sich von den Verbindungen des Typs **55** durch Ersatz des planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatoms durch ein Phosphoratom ab, indem an die Stelle des vierten Substituenten ein freies Elektronenpaar tritt. Es ergibt sich so die ungewöhnliche Situation, daß das Phosphoratom eine Mehrzentrenbindung mit den Metallatomen eingeht, zugleich aber über ein freies Elektronenpaar verfügt, das nicht direkt an einer Bindung zu den Metallatomen beteiligt ist. Rechnungen stützen dieses einfache Modell, zeigen jedoch auch, daß das Orbital des freien Elektronenpaares erheblichen s-Charakter hat (80 %).<sup>[70]</sup>

Ein freies Elektronenpaar als vierter „Substituent“ an einem planaren PR<sub>3</sub>-Molekül tritt vermutlich auch im Übergangszustand der Inversion von Phosphortrifluorid **86** auf (Schema 9).



Schema 9. Möglicher Mechanismus der Inversion von PF<sub>3</sub> **86**.

Während bei NH<sub>3</sub> die Inversion über eine trigonal-planare Struktur mit dem freien Elektronenpaar senkrecht zur Ebene erfolgt, liegen bei PF<sub>3</sub> die drei Fluoratome und das freie Elektronenpaar in einer Ebene, was zu einer T-förmigen Molekülstruktur im Übergangszustand führt.<sup>[71]</sup>



Bei der von A. J. Arduengo et al. untersuchten Verbindung **87** liegt eine hypervalente Struktur mit zehn

Elektronen am Phosphor vor. Ein freies Elektronenpaar befindet sich dabei in der Ebene des planaren, bicyclischen Systems, wodurch sich eine mit der Tetrakoordination in den Komplexen **85** vergleichbare Koordination ergibt.<sup>[72]</sup> In Metallkomplexen dieser Verbindungen kommt es jedoch nicht zu einer Koordination in der Ebene, sondern es bilden sich verzerrt tetraedrische oder pentakoordinierte Strukturen.<sup>[73]</sup>

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Seit 1970, als R. Hoffmann et al. ihre grundlegenden Arbeiten zu Verbindungen mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoff veröffentlichten, hat sich diese Thematik als ein Bereich ständi-

ger Innovationen erwiesen. In den Anfängen war dieses Gebiet eine Domäne der Theoretischen Chemie, zu der später die präparative Chemie hinzutrat. Diese war und ist zweigeteilt: Zum einen finden sich immer wieder einzelne stabile Substanzen mit planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatomen, die aus nicht auf Anti-van't Hoff/Le Bel-Verbindungen ausgerichteten Synthesen entstammen. Beispielhaft hierfür sei an den Divanadiumkomplex **8a** erinnert, die wahrscheinlich erste kristallographisch untersuchte Anti-van't Hoff/Le Bel-Verbindung, die aber lange Zeit nicht als solche beschrieben wurde. Zum anderen konnte z. B. in einer außerordentlich fruchtbaren Symbiose aus Theoretischer und präparativer Chemie gezielt das 2,6-Dimethoxyphenyllithium-Dimer **12** als Verbindung mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoffatom aufgebaut werden.

Zu den Hetero- und Homodimetallkomplexen **55** und **70** wurden, nachdem auch hier einzelne Verbindungen bekannt waren, einfache präparative Zugänge eröffnet. Über ein Dutzend Komplexe dieser Art konnte inzwischen kristallographisch charakterisiert werden. Die planare Struktur wird dabei durch zwei Metallatome stabilisiert, mit denen das Kohlenstoffatom eine Mehrzentrenbindung bildet. Wie in vielen anderen Fällen wurde die Größe der energetischen Stabilisierung der planar tetrakoordinierten Geometrie in diesen Komplexen durch quantenchemische Untersuchungen vorausgesagt. Bei den Homodimetallkomplexen des Typs **70** konnte erstmals auch ein experimentell fundierter Wert für die Stabilisierung der planar tetrakoordinierten Geometrie erhalten werden. Die Anti-van't Hoff/Le Bel-Struktur ist bei diesen Verbindungen ca. 12 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als die alternative herkömmliche Koordinationssituation, in der das sp<sup>2</sup>-hybridisierte Kohlenstoffatom nur drei Bindungen bildet. Dieser experimentelle Wert korreliert sehr gut mit der rechnerisch erhaltenen Stabilisierungsenergie.

Obwohl es bei den Fenestranen und anderen metallfreien polycyclischen Systemen bisher noch nicht gelungen ist, eine planare Tetrakoordination des Kohlenstoffatoms zu realisieren, sind die Aussichten nach neuen Rechnungen durchaus vielversprechend, auch bei diesen Verbindungstypen Anti-van't Hoff/Le Bel-Strukturen zu finden.<sup>[26]</sup> Daß die planare Tetrakoordination von Kohlenstoffatomen durch Metallatome stabilisiert werden kann, hat sich im Verlauf der letzten 25 Jahre gezeigt. Man kann daher hoffen, daß ein sich ständig erweiterndes Spektrum solcher Verbindungen auch zu einer eigenen Chemie führt, bei der die ungewöhnliche Koordinationsgeometrie gezielt als Funktionalität genutzt werden kann.<sup>[74]</sup>

*Wir bedanken uns bei der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Alfred-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung, dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Förderung unserer eigenen Arbeiten zu diesem Thema. Unser Dank gilt außerdem den Mitgliedern der Arbeitskreise von Professor Rolf Gleiter, Professor Paul Binger und Professor Carl Krüger für die interessante und stimulierende Zusammenarbeit sowie Dr. Roland Fröhlich und seinem Team für viele Kristallstrukturanalysen. G. E. dankt Dr. Roland Zwettler und Dr. Markus Albrecht für ihre Beiträge zur Entwicklung dieses Gebietes.*

Eingegangen am 28. Juni,  
ergänzte Fassung am 17. Dezember 1996 [A 175]

- [1] a) J. H. van't Hoff, *Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat.* **1874**, 445; b) J. A. LeBel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1874**, 22, 337.
- [2] Übersichtsartikel zum historischen Aspekt: a) „Vergangenheit und Gegenwart der Stereochemie“: P. Walden, *Naturwissenschaften* **1925**, 13, 310; b) „J. H. van't Hoff und J. A. LeBel—their Historical Context“: F. G. Riddell, M. J. T. Robinson, *Tetrahedron* **1974**, 30, 2001; c) „Historical Aspects of the Tetrahedron in Chemistry“: D. F. Larder, *J. Chem. Educ.* **1967**, 44, 661; d) „The Reception of J. H. van't Hoff's Theory of the Asymmetric Carbon Atom“: H. A. M. Snelders, *ibid.* **1974**, 51, 2.
- [3] Zur Chemie von Verbindungen mit hypervalentem Kohlenstoff vgl. a) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, L. D. Field, K. Wade, *Hypercarbon Chemistry*, Wiley, New York, **1987**; b) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Arvanaghi, F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7105; c) D. T. Clark, B. J. Cromarty, L. Colling, *ibid.* **1977**, 99, 8120; d) G. A. Olah, G. Klopman, R. H. Schlosberg, *ibid.* **1969**, 91, 3261; e) C. McDade, V. C. Gibson, B. D. Santarsiero, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1988**, 7, 1; f) T. Takahashi, K. Kasai, N. Suzuki, K. Nakajima, E. Negishi, *ibid.* **1994**, 13, 3413; g) W. Kaminsky, J. Kopf, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 629; h) F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *ibid.* **1989**, 101, 464 bzw. **1989**, 28, 463; i) F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *ibid.* **1988**, 100, 1602 bzw. **1988**, 27, 1544; j) H. Schmidbaur, F. P. Gabbai, A. Schier, J. Riede, *Organometallics* **1995**, 14, 4969; k) N. Dufour, A. Schier, H. Schmidbaur, *ibid.* **1993**, 12, 2408; l) H. Schmidbaur, B. Brachthäuser, O. Steigelmann, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1488; m) P. von R. Schleyer, E.-U. Würthwein, E. Kaufmann, T. Clark, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5930; n) M. N. Glukhovtsev, B. Ya. Simkin, V. I. Minkin, *J. Org. Chem. USSR* **1991**, 27, 1, zit. Lit.
- [4] a) R. Hoffmann, R. W. Alder, C. F. Wilcox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4992; b) R. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 28, 181.
- [5] Andere aktuelle Übersichtsartikel zu diesem Thema: a) G. Erker, *Comments Inorg. Chem.* **1992**, 13, 111; b) M. Albrecht, G. Erker, C. Krüger, *Synlett* **1993**, 441; c) G. Erker, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 1099; d) K. Sorger, P. von R. Schleyer, *J. Mol. Struct.* **1995**, 338, 317; e) W. Luef, R. Keese, *Adv. Strain Org. Chem.* **1993**, 3, 229; f) W. C. Agosta in *The Chemistry of Alkanes and Cycloalkanes* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1992**, S. 927.
- [6] a) M.-B. Krogh-Jespersen, J. Chandrasekhar, E.-U. Würthwein, J. B. Collins, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2263; b) H. J. Monkhorst, *Chem. Commun.* **1968**, 1111; c) J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5419; d) W. A. Lathan, W. J. Hehre, L. A. Curtiss, J. A. Pople, *ibid.* **1971**, 93, 6377; e) S. Durmaz, J. N. Murrell, J. B. Pedley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 933; f) R. A. Firestone, *ibid.* **1973**, 163; g) D. C. Crans, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7152; h) M. S. Gordon, M. W. Schmidt, *ibid.* **1993**, 115, 7486; i) S. M. Bachrach, A. Streitwieser, Jr., *ibid.* **1984**, 106, 5818; j) G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 111, 529; k) M. N. Glukhovtsev, B. Ya. Simkin, V. I. Minkin, T. V. Kirienkova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1991**, 319, 364; l) N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, Y.-D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1146; m) E. E. Bolton, W. D. Laidig, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *ibid.* **1994**, 116, 9602; n) P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 151; o) J. D. Watts, J. G. Stamper, *Tetrahedron* **1987**, 43, 1019; p) W. D. Laidig, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5972; q) K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, D. Poppinger, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, J. Chandrasekhar, *ibid.* **1979**, 101, 4843; r) W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 872; s) E. W. Nilssen, A. Skancke, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 116, 251; t) A. Maercker, M. Theis, *Top. Curr. Chem.* **1987**, 138, 1; zur Kristallstruktur von Dilithiomethan siehe u) G. D. Stucky, M. M. Eddy, W. H. Harrison, R. J. Lagow, H. Kawa, D. E. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2425; v) W. Uhl, M. Layh, W. Massa, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1511.
- [7] D. M. Golden, R. Walsh, S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4053.
- [8] M. J. M. Pepper, I. Shavitt, P. von R. Schleyer, M. N. Glukhovtsev, R. Janoschek, M. Quack, *J. Comput. Chem.* **1995**, 16, 207.
- [9] a) K. B. Wiberg, G. B. Ellison, J. J. Wendoloski, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1212; b) G. Scholz, R. Lück, L. Kolditz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 532, 57; c) V. I. Minkin, R. M. Minyaev, I. I. Zacharov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 213; d) H. J. Monkhorst, *Chem. Commun.* **1968**, 1111; e) M. N. Glukhovtsev, B. Ya. Simkin, V. I. Minkin, *J. Org. Chem. USSR* **1990**, 26, 1933; f) B. M. Gimarc, *Acc. Chem. Res.* **1974**, 7, 384.
- [10] a) D. Stahl, F. Maquin, T. Gäumann, H. Schwarz, P.-A. Carrupt, P. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5049; b) W. Koch, N. Heinrich, H. Schwarz, *ibid.* **1986**, 108, 5400; c) K. Lammertsma, P. von R. Schleyer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1321; d) siehe auch G. A. Olah, N. Hartz, G. Rasul, G. K. S. Prakash, M. Burkhardt, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3187.
- [11] a) M. W. Wong, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1155; b) J. A. Pople, B. Tidor, P. von R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 88, 533; c) J. B. Collins, P. von R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3436; d) G. A. Olah, G. Klopman, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, 11, 604.
- [12] A. Gunale, H. Pritzkow, W. Siebert, D. Steiner, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1111.
- [13] a) I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, M.-M. Rohmer, J. Devery, A. Gunale, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chemistry* **1997**, 2, 294; b) A. Gunale, H. Pritzkow, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, W. Siebert (Heidelberg), persönliche Mitteilung.
- [14] a) F. A. Cotton, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7886; b) F. A. Cotton, G. E. Lewis, G. N. Mott, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 560.
- [15] S. L. Buchwald, E. A. Lucas, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 397.
- [16] C. N. Pombaga, M. Bénard, I. Hyla-Kryspin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8259.
- [17] J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 260.
- [18] a) A. Streitwieser, S. M. Bachrach, A. Dorigo, P. von R. Schleyer in *Lithium Chemistry* (Hrsg.: A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1995**, S. 1; b) K. Sorger, P. von R. Schleyer, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1086.
- [19] D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3157.
- [20] a) H. Dietrich, W. Mahdi, W. Storck, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 349, 1; b) S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, A. van Heteren, J. A. Kanters, W. Bauer, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7802; c) siehe auch K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *ibid.* **1993**, 115, 11353; d) S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, A. J. M. Duisenberg, J. H. van Lenthe, *Organometallics* **1991**, 10, 1623.
- [21] a) K. Sorger, P. von R. Schleyer, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2279; b) K. Sorger, P. von R. Schleyer, R. Fleischer, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6924.
- [22] a) R. Keese, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1982**, 30, 844; b) J. F. Liebman, A. Greenberg, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 311; c) K. Krohn in *Organic Synthesis Highlights* (Hrsg.: J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-U. Reissig), VCH, Weinheim, **1991**, S. 371; d) K. Krohn, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1987**, 35, 264; e) W. Luef, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 543; f) R. Keese, A. Pfenniger, A. Roesle, *ibid.* **1979**, 62, 326; g) W. T. Hoeve, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 2925; h) W. T. Hoeve, H. Wynberg, *ibid.* **1980**, 45, 2930; i) V. Georgian, M. Saltzman, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4315; j) M. Venkatachalam, M. N. Deshpande, M. Jawdosiuk, G. Kubiak, S. Wehrli, J. M. Cook, U. Weiss, *Tetrahedron* **1986**, 42, 1597; k) W. G. Dauben, D. M. Walker, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 711; l) V. B. Rao, S. Wolff, W. C. Agosta, *Tetrahedron* **1986**, 42, 1549; m) K. E. Gilbert, J. E. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1593; n) B. Rao Venepalli, W. C. Agosta, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 399; o) D. Kuck, H. Bögge, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8107; p) D. Kuck, A. Schuster, R. A. Krause, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3472; q) D. Kuck, A. Schuster, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1192; r) L. A. Paquette, R. V. Williams, M. Vazeux, A. R. Beowne, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2194; s) D. Hirschi, W. Luef, P. Gerber, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 1897.
- [23] a) J. Chandrasekhar, E.-U. Würthwein, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron* **1981**, 37, 921; b) M. C. Böhm, R. Gleiter, P. Schang, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2575.
- [24] a) M. Luyten, R. Keese, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 390; b) M. Luyten, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 2242.
- [25] A. Pfenniger, A. Roesle, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 493.
- [26] a) J. E. Lyons, D. R. Rasmussen, M. P. McGrath, R. H. Nobes, L. Radom, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1667; b) M. P. McGrath, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3320; c) M. P. McGrath, L. Radom, H. F. Schaefer III, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4847.
- [27] P. G. Gassman, M. L. Greenlee, D. A. Dixon, S. Richtsmeier, J. Z. Gougoutas, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5865.
- [28] G. M. Smith, M. Sabat, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1854.
- [29] V. Lucchini, G. Modena, L. Pasquato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4527, zit. Lit.
- [30] Z. Rappoport, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1073.
- [31] a) M. N. Glukhovtsev, A. Pross, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5961; b) D. R. Kelsey, R. G. Bergman, *ibid.* **1971**, 93, 1953.
- [32] a) R. H. Cayton, S. T. Chacon, M. H. Chisholm, M. J. Hampden-Smith, J. C. Huffman, K. Folting, P. D. Ellis, B. A. Huggins, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1547; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1523; b) S. T. Chacon, M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, M. J. Hampden-Smith, *Organometallics* **1991**, 10, 3722; c) siehe auch R. H. Cayton, M. H. Chisholm, M. J. Hampden-Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4438.
- [33] a) F. A. Cotton, E. S. Shamshoum, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4662; b) *Polyhedron* **1985**, 4, 1727; c) F. A. Cotton, W. Schwotzer, E. S. Shamshoum, *Organometallics* **1985**, 4, 461.
- [34] a) P. Leoni, M. Pasquali, G. Pieri, A. Albinati, P. S. Pregosin, H. Rüegger, *Organometallics* **1995**, 14, 3143; b) S. Ogoshi, K. Tsutsumi, M. Ooi, H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10415.
- [35] H. J. Heeres, J. Nijhoff, J. H. Teuben, R. D. Rogers, *Organometallics* **1993**, 12, 2609.
- [36] W. J. Evans, R. A. Keyer, J. W. Ziller, *Organometallics* **1993**, 12, 2618.
- [37] U. Rosenthal, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 468, C4.
- [38] B. Hessen, J. Blenkins, J. H. Teuben, G. Helgesson, S. Jagner, *Organometallics* **1989**, 8, 830.
- [39] S. Pulst, P. Arndt, B. Heller, W. Baumann, R. Kempe, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1175; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1112.

- [40] a) V. W.-W. Yam, W. K.-M. Fung, K.-K. Cheung, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1100; b) S. De Angelis, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1092.
- [41] T. Beringhelli, G. Ciani, G. D'Alonso, A. Sironi, M. Freni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 978.
- [42] Y. Chi, P.-S. Cheng, H.-L. Wu, D.-K. Hwang, P.-C. Su, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1839.
- [43] W. J. Evans, T. P. Hanusa, J. H. Meadows, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* **1987**, *6*, 295.
- [44] a) G. Erker, W. Frömberg, K. Angermund, R. Schlund, C. Krüger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 372; b) R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, N. Niu, G. Erker, *Organometallics* **1993**, *12*, 3828; c) I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, C. Krüger, R. Zwitter, G. Erker, *ibid.* **1990**, *9*, 517, 524; d) U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1228; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1193; e) P. Arndt, C. Lefebvre, R. Kempe, A. Tillack, U. Rosenthal, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1281.
- [45] Zu quantenchemischen Untersuchungen am Zirconocenfragment siehe a) G. Erker, R. Zwitter, C. Krüger, R. Schlund, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, C15; b) G. Erker, R. Zwitter, I. Hyla-Kryspin, C. Krüger, R. Gleiter, *Organometallics* **1990**, *9*, 524; c) Lit. [44c].
- [46] a) M. Menzel, D. Steiner, H.-J. Winkler, D. Schwikart, S. Mehle, S. Fau, G. Frenking, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 368; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 327; theoretische Arbeiten: b) M. Kremp, R. Damrauer, C. H. DePuy, Y. Keheyan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3629; c) M. Bühl, J. Gauss, M. Hoffmann, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1993**, *115*, 12385.
- [47] a) W. A. Nugent, D. L. Thorn, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2788; b) zu den Schwierigkeiten einer Kraftfeldbeschreibung solcher Strukturen ohne eine Parametrisierung der Zr-Cp-Wechselwirkung siehe M. Nolte, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **1992**.
- [48] a) M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, 201; b) J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* **1986**, *5*, 1411; c) J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, M. R. Churchill, A. L. Rheingold, J. W. Ziller, *ibid.* **1984**, *3*, 1563; d) M. R. Churchill, J. W. Ziller, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 27.
- [49] M. A. G. M. Tinga, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1851.
- [50] a) G. Boche, C. Hilf, K. Harms, M. Marsch, J. C. W. Lohrenz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 509; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 487; b) siehe auch F. Bosold, P. Zulauf, M. Marsch, K. Harms, J. Lohrenz, G. Boche, *ibid.* **1991**, *103*, 1497 bzw. **1991**, *30*, 1455.
- [51] a) M. Albrecht, G. Erker, M. Nolte, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, C21; b) G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, S. Werner, P. Binger, F. Langhauser, *Organometallics* **1992**, *11*, 3517; c) G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, S. Werner, *ibid.* **1991**, *10*, 3791; d) G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, M. Nolte, S. Werner, *ibid.* **1993**, *12*, 4979; e) G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, S. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8531; f) G. Erker, M. Albrecht, S. Werner, M. Nolte, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1953; g) G. Erker, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 797; h) G. Erker, R. Zwitter, C. Krüger, R. Noe, S. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9620.
- [52] a) P. Binger, F. Sandmeyer, C. Krüger, *Organometallics* **1995**, *14*, 2969; b) P. Binger, F. Sandmeyer, C. Krüger, J. Kuhnigk, R. Goddard, G. Erker, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 197; c) P. Binger, F. Sandmeyer, C. Krüger, G. Erker, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4277; d) M. Albrecht, G. Erker, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [53] D. Röttger, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, S. J. Silverio, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10503.
- [54] a) C. Krüger, S. Werner, persönliche Mitteilung; b) S. Werner, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **1994**; c) C. Krüger, S. Werner, *Chem. Abstr.* **1994**, *120*, 134737a.
- [55] R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, S. Niu, G. Erker, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 754.
- [56] W. Bauer, F. Hampel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 903.
- [57] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729.
- [58] A. D. Horton, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 876.
- [59] a) G. Erker, D. Röttger, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1623; b) D. Röttger, G. Erker, R. Fröhlich, S. Kotila, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1; c) D. Röttger, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 221.
- [60] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1.
- [61] P. von R. Schleyer, A. I. Boldyrev, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1536.
- [62] a) P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 825; b) P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2773; c) G. Frenking, H. F. Schaefer, III, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *109*, 521.
- [63] A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 985.
- [64] a) C. Wiczorek, J. Allwohn, G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 398; b) M. Pilz, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *ibid.* **1990**, *102*, 436 bzw. **1990**, *29*, 399; c) A. Höfner, B. Ziegler, R. Hunold, P. Willershausen, W. Massa, A. Berndt, *ibid.* **1991**, *103*, 580 bzw. **1991**, *30*, 594.
- [65] D. Männig, H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, U. Wietelmann, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 998.
- [66] J. J. Schneider, C. Krüger, M. Nolte, I. Abraham, T. S. Ertel, H. Bertagnolli, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2537; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2435.
- [67] a) S. M. Aldoshin, O. A. D'yachenko, L. O. Atomovyan, A. N. Chekhlov, M. I. Al'yanov, *Koord. Khim.* **1980**, *6*, 936; b) Rechnungen zu lithiierten Silanen: J. Moc, Z. Latajka, J. M. Rudzinski, H. J. Ratajczak, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1989**, 131; zu planar tetrakoordinierten Metallatomen in Porphyrin- oder Phthalocyaninliganden siehe c) M. P. Byrn, C. J. Curtis, I. Goldberg, Y. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tendick, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6549; d) M. P. Byrn, C. J. Curtis, Y. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tendick, A. Terzis, C. E. Strouse, *ibid.* **1993**, *115*, 9480; e) J. Arnold, D. Y. Dawson, C. G. Hoffman, *ibid.* **1993**, *115*, 2707; f) J. Arnold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 976; g) H. Sugimoto, M. Mori, H. Masuda, T. Taga, *ibid.* **1986**, 962, zit. Lit.
- [68] a) F. A. Cotton, M. Shang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1584; b) J. A. Samuels, B. A. Vaartstra, J. C. Huffman, K. L. Trojan, W. E. Hatfield, K. G. Caulton, *ibid.* **1990**, *112*, 9623; c) V. S. Nair, K. S. Hagen, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 185; d) F. A. Cotton, M. Shang, *ibid.* **1990**, *29*, 2619; e) J. R. Rambo, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8027; f) zur planoiden Verzerrung siehe P. G. Willard, M. J. Hintze, *ibid.* **1987**, *109*, 5539; g) für eine quantenchemische Analyse siehe A. I. Boldyrev, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1991**, *113*, 9045.
- [69] P. Binger, F. Sandmeyer, C. Krüger, J. Kuhnigk, R. Goddard, G. Erker, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 197.
- [70] R. Gleiter, S. J. Silverio, P. Binger, F. Sandmeyer, G. Erker, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 775.
- [71] a) P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, T. Fischer, P. Hunt, M. Liddell, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9620; b) D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 498; c) D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2461; d) R. M. Minyaev, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1992**, *262*, 79; e) D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 338; f) D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339, zit. Lit.
- [72] a) A. J. Arduengo III, C. A. Stewart, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1215; b) A. J. Arduengo III, C. A. Stewart, F. Davidson, D. A. Dixon, J. Y. Becker, S. A. Culley, M. B. Mizen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 627; c) S. A. Culley, A. J. Arduengo III, *ibid.* **1984**, *106*, 1164; zu As-, Sb- und Sn-Systemen siehe d) S. A. Culley, A. J. Arduengo III, *ibid.* **1985**, *107*, 1089; e) C. A. Stewart, R. L. Harlow, A. J. Arduengo III, *ibid.* **1985**, *107*, 5543; f) A. J. Arduengo III, M. Lattman, H. von R. Dias, J. C. Calabrese, M. Kline, *ibid.* **1991**, *113*, 1799.
- [73] a) A. J. Arduengo III, C. A. Stewart, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 322; b) C. A. Stewart, A. J. Arduengo III, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3847; c) A. J. Arduengo III, H. von R. Dias, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7071; d) A. J. Arduengo III, H. von R. Dias, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4880; e) A. J. Arduengo III, M. Lattman, D. A. Dixon, J. C. Calabrese, *Heteroat. Chem.* **1991**, *2*, 395; f) A. J. Arduengo III, J. Becker, F. Davidson, M. Kline, *ibid.* **1993**, *4*, 213.
- [74] Zu den Reaktionen der Zr<sub>3</sub>-Komplexe siehe a) D. Röttger, J. Pflug, G. Erker, S. Kotila, R. Fröhlich, *Organometallics* **1996**, *15*, 1265; b) D. Röttger, G. Erker, R. Fröhlich, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1045.