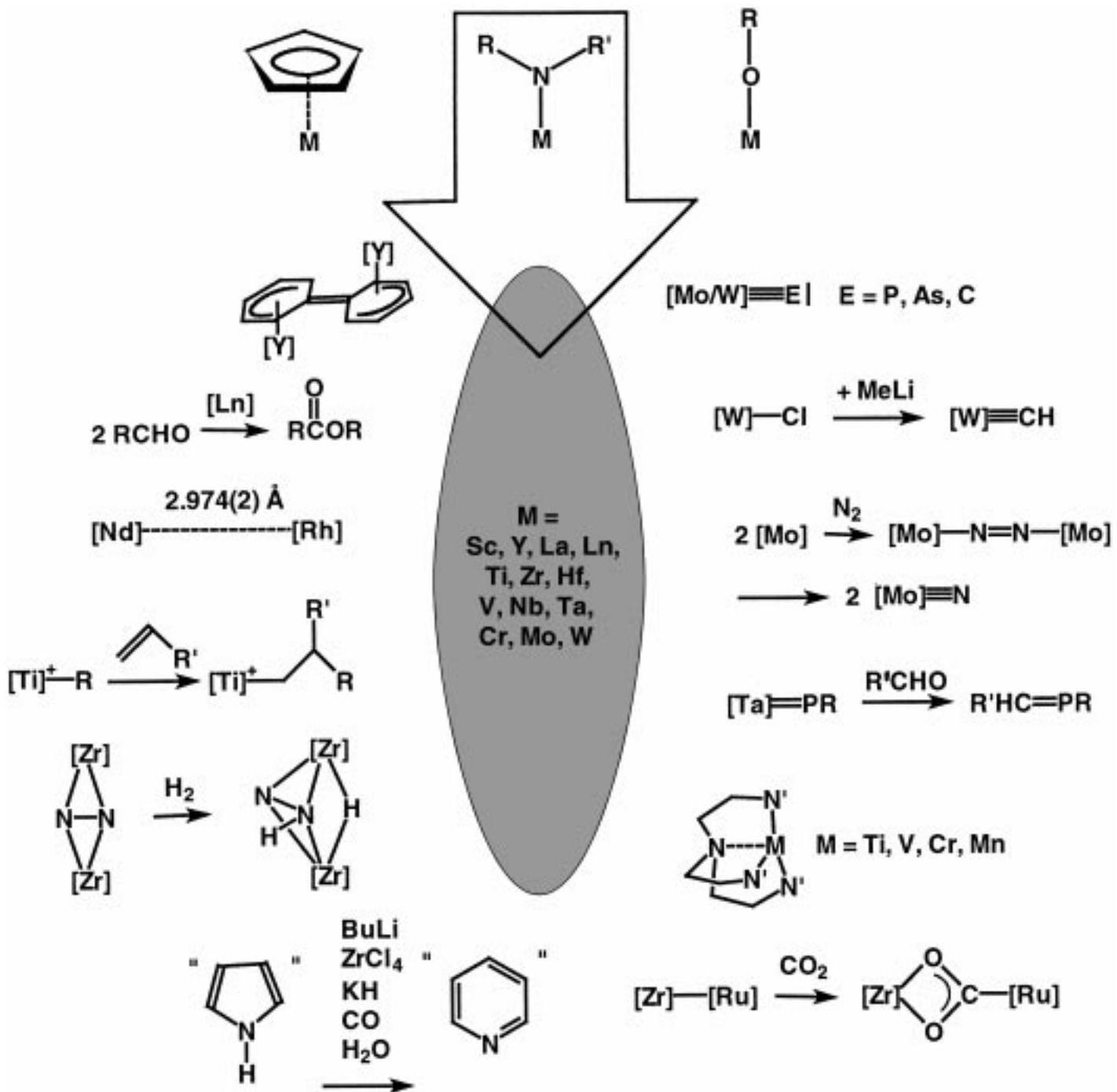


Amidometallchemie heute



Highlights der Renaissance der Amidometallchemie

Rhett Kempe*

Professor Dirk Walther zum 60. Geburtstag gewidmet

Vor über 30 Jahren begann man intensiv mit der Erkundung der Reaktivität der Amidometall-Bindung, vorwiegend im Vergleich zur Metall-Kohlenstoff-Bindung. Die Resultate dieser Untersuchungen waren eher ernüchternd. Die Amidometall-Bindung ist in Komplexen früher Übergangsmetalle kinetisch inert sowie thermodynamisch stabiler und damit synthetisch wesentlich weniger interessant als die entsprechende Metall-Kohlenstoff-Bindung. „Amidometallchemie heute“ heißt, den vermeintlichen Nachteil einer stabilen Amidometall-Bindung zu nutzen, um wohldefinierte Reaktionszentren an Übergangsmetallkomplexen zu bilden. Damit kann die Reaktivität der so entstandenen Verbindun-

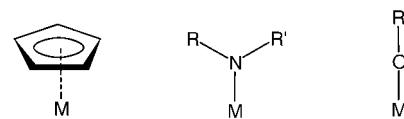
gen gezielt beeinflusst werden, um Anwendungen in Gebieten wie der Aktivierung kleiner, reaktionsträger Moleküle, der homogenen Katalyse oder der organischen Synthese zu ermöglichen. Einblicke in Mechanismen von Elementarreaktionen wie C-H-Aktivierungen, α -H-Eliminierungen oder die Spaltung der N-N-Dreifachbindung, Reaktionen von N_2 mit H_2 in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen, neue Wege in der Synthese von Makrocyclen, polare Metall-Metall-Bindungen und Komplexe mit ungewöhnlichen terminalen Liganden wie Phosphor-, Arsen- oder Kohlenstoffliganden sind neben interessanten Transfer- oder Polymerisationsreaktionen nur einige ausgewählte Beispiele,

die zeigen, was durch den Einsatz von Amidoliganden möglich wurde. Damit stehen neben dem Cyclopentadienyl-fragment, das die Chemie der frühen Übergangsmetalle als „Steuerligand“ Jahrzehntelang dominierte, Alternativen zur Verfügung, um gezielt Problemstellungen zu bearbeiten. Was uns die Amidoliganden an neuen Erkenntnissen in den letzten 5 bis 10 Jahren gebracht haben, kann als die Renaissance der Amidometallchemie oder als der Beginn einer „Postmetallocen-Ära“ bezeichnet werden.

Stichwörter: Metall-Metall-Wechselwirkungen • N-Liganden • Polymerisationen • Stickstoff-Fixierung • Stickstoffheterocyclen

1. Einleitung

In der Organometallchemie beschäftigt man sich intensiv mit der Beeinflussung der Reaktivität von Metall-Kohlenstoff-Bindungen durch Coliganden. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse finden vielfältige Anwendungen, beispielsweise in der homogenen Katalyse.^[1] Bei der Wahl der Coliganden spielen das Cyclopentadienyl(Cp)-Fragment als anionische und Phosphane als neutrale Donorfunktionen bisher die entscheidende Rolle.^[2] Neben diesen als klassisch anzusehenden Möglichkeiten zur Steuerung der Reaktivität von Komplexen gibt es seit Beginn der neunziger Jahre verstärkt Bestrebungen, neuartige Liganden zu entwickeln.^[3] Zur Stabilisierung früher, elektronenärmer Übergangsmetalle im mittleren bis hohen Oxidationszustand eignen sich neben den Cp- (Schema 1, links), auch Alkoxy- (Schema 1, rechts) oder



Schema 1. Die drei wichtigsten Ligandtypen zur Stabilisierung früher Übergangsmetalle im mittleren bis hohen Oxidationszustand (R = Alkyl, Aryl, Silyl).

Amidoliganden^[4] (Schema 1, Mitte). Von diesen beiden Alternativen ist der Amidoligand besonders interessant, denn er eröffnet aufgrund der zweifachen Substituierbarkeit am Donoratom bessere Möglichkeiten zum Ligand- und Komplexdesign.

Die Grundlagen der Amidometallchemie sind mit Namen wie Bürger, Wannagat, Bradley und Lappert in Verbindung zu bringen und wurden in den sechziger und siebziger Jahren gelegt. Gegenstand der Untersuchungen war vorwiegend das Erkunden der Reaktivität der Amidometall-Bindung im Vergleich zur Metall-Kohlenstoff-Bindung.^[4] Von Mitte der siebziger bis Ende der achtziger Jahre stagnierte das Interesse an Amidometallkomplexen und man beschäftigte sich intensiv mit den Metallocenen. Verbindungen mit vorwiegend η^5 -

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Kempe
Institut für Organische Katalyseforschung der Universität
Buchbinderstraße 5–6, 18055 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-4669385
E-mail: Rhett.Kempe@IfOK.Uni-Rostock.de

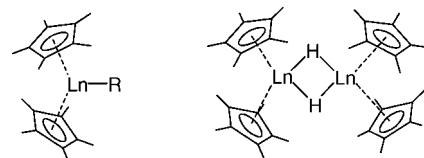
gebundenen Cp-Liganden sind seit ihrer Entdeckung^[5-7] vielfältig untersucht worden, wobei ab Mitte der siebziger Jahre Komplexe mit Metallen der Gruppe 4 ein besonderes Interesse erfahren. Dies war bedingt durch die Entdeckung ihrer hohen Olefinpolymerisationsaktivitäten in Kombination mit Methylaluminoxan (MAO),^[8, 9] die Stabilität der Ligand-Metall-Bindung und die zur Aktivierung kleiner Moleküle prädestinierten Grenzorbitale. Die Renaissance der Amido-metallchemie ist von Ende der achtziger bis Mitte der neunziger Jahre vorwiegend durch die Suche nach Analogien zwischen Cp- und Amidoliganden gekennzeichnet. Später hat man sich von dieser Verwandtschaft gelöst und die eigentlichen Vorteile der Amidoliganden, d.h. die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten zum Aufbau neuartiger Komplexverbindungen mit definierten Reaktionszentren, genutzt. Wenig Beachtung fanden bis heute die Amidokomplexe später Übergangsmetalle. Die Chemie dieser Verbindungen unterscheidet sich wegen der energetisch ungünstigen Kombination „weicher“ Metalle mit den „harten“ Amidoliganden^[10] drastisch von der Chemie der Amidokomplexe früher Übergangsmetalle.

Zusammenfassende Arbeiten über die Chemie der Amido-komplexe früher Übergangsmetalle lassen sich in zwei Kategorien unterteilen. Zum einen liegen „Querschnitts-werke“ vor, Veröffentlichungen in denen verschiedene Amidoliganden beschrieben werden,^[4] und zum anderen „amido-ligandorientierte“ Publikationen, in denen die Chemie nur eines speziellen Ligandtyps diskutiert wird. Eine zusammenfassende Darstellung der Amidometallchemie war bis 1981 wegen der überschaubaren Anzahl von Arbeiten sinnvoll und realisierbar.^[4] Ab 1990 beschränkte man sich vorwiegend auf einzelne Ligandtypen.^[11-23] Die Vielfalt der verwendeten Amidoliganden erschwert eine erschöpfende „Querschnitts-diskussion“, da nicht alle Verbindungen berücksichtigt werden können. Eine derartige Betrachtung ist aber als Pendant zu den „ligandorientierten“ Übersichtsartikeln wünschenswert, um die Bedeutung der Amidometallchemie zu unterstreichen. Eine Beschränkung auf Highlights erscheint zweckmäßig, da so Trendarbeiten diskutiert werden können, sich die Zusammenfassung aber in überschaubaren Grenzen hält.

2. Scandium, Yttrium und Lanthanoide

2.1. Die Chemie Cp-freier Organolanthanoide

Die Amidochemie der Ln-Metalle ist von der Analogie zur Metallocenchemie stark beeinflusst. Die Faszination der Cp-Ligand-stabilisierten Lanthanoidkomplexe resultiert aus den Möglichkeiten, homogenkatalytische Prozesse unter C-H-, C-C- und C-X-Bindungsknüpfung zu ermöglichen.^[24] Als Prækatalysatoren oder auch als stöchiometrisch eingesetzte Reagentien kommen hierbei hochreaktive Alkyl- und Hydridspezies zum Einsatz (Schema 2).



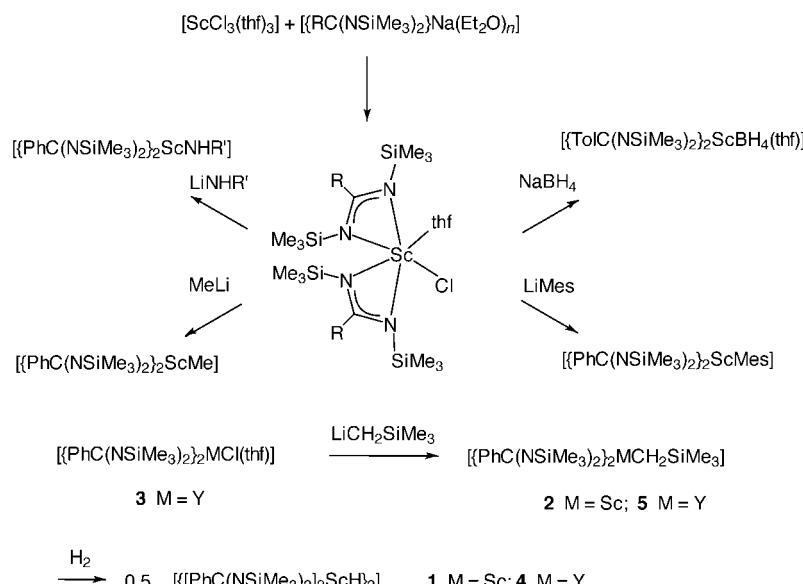
Schema 2. Lanthanocenkatalysatoren für C-C-, C-H- und C-X-Verknüpfungen (R = Alkyl, X = Heteroatom).

Typische Beispiele für katalytische Anwendungen sind die Polymerisation,^[25, 26] die Hydrierung,^[26, 27] die Hydroborierung,^[28] die Hydrosilylierung^[29] und die Hydroaminierung/Cyclisierung^[30] von Olefinen. Analoge Katalysen sind auch für Alkine beschrieben (Oligomerisierung,^[31, 32] Hydrierung^[32] und Hydroaminierung/Cyclisierung^[33]). Mit dem Ziel, neue und möglichst aktiver Katalysatoren zu entwickeln, sind Cp-freie Ligandsysteme populär geworden. Der Austausch der Cp-Liganden gegen Alkoxy- oder Amido-funktionalitäten sollte beispielsweise zu besseren Olefinpolymerisationskatalysatoren führen. Der Kettenabbruch durch β -Wasserstoff-transfer kann an elektronenärmeren Metallzentren besser unterdrückt werden, weil Alkylkomplexe derartiger Metalle thermodynamisch stabiler sind.^[34] Außer Alkoxyliganden eignen sich Amidoliganden besonders gut, da sie der Forderung nach einer effektiven sterischen Abschirmung hinreichend nachkommen. Bekannte Beispiele sind die silylsubstituierten Benzamidinatliganden mit ersten Arbeiten von

Rhett Kempe, geboren 1964 in Dresden, studierte an der Universität Leipzig Chemie und erhielt 1989 sein Diplom im Arbeitskreis von Prof. J. Sieler. Ein sich anschließendes Forschungsstudium ermöglichte Arbeitsaufenthalte am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung bei Prof. H.-G. von Schnering und an der Friedrich-Schiller-Universität Jena bei Prof. D. Walther. 1992 folgte die Promotion über Mechanismen Nickelkomplex-katalysierter Reaktionen an der Universität Leipzig. Während eines Aufenthalts als Postdoc am Massachusetts Institute of Technology (1992/1993) bei Prof. R. R. Schrock als DAAD-Stipendiat interessierte er sich für die N_2 -Aktivierung. Nach einem Forschungsaufenthalt am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (1993/1994) bei Prof. C. Krüger begann er 1994 mit der Habilitation in der von Prof. U. Rosenthal geleiteten Arbeitsgruppe „Komplexbekatalyse“ der Max-Planck-Gesellschaft. Die Habilitation über Aminopyridinatliganden, Komplexe früher Übergangsmetalle und deren Anwendung als Homogenkatalysatoren an der Universität Rostock erfolgte 1998. Momentan arbeitet er im Institut für Organische Katalyseforschung Rostock als Themenleiter. Sein Forschungsinteresse umfasst die Entwicklung neuartiger Katalysatoren und ist an der Schnittstelle zwischen Koordinationschemie und homogener Katalyse angesiedelt. Er ist Autor von über 140 Publikationen und wurde 1998 mit dem Karl-Winnacker-Stipendium ausgezeichnet.

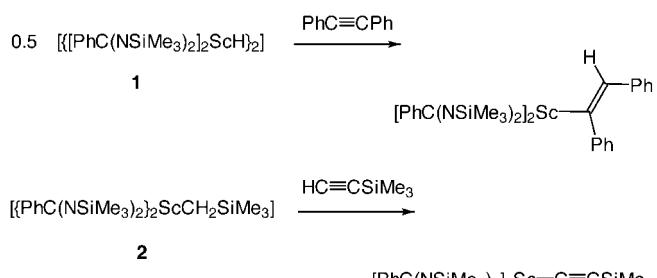


Dehnicke et al.^[35] sowie Roesky et al.^[36] Die Grundlagen der Lanthanoidchemie wurden hauptsächlich von Edelmann et al. entwickelt.^[13, 37] Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass derartige Liganden im Falle von f-Element-Zentralionen dem Cp-Liganden sterisch äquivalent sind.^[13, 38] Umfassende spektroskopische Messungen an Tris(benzamidinato)- und Tris(cyclopentadienyl)lanthanoidkomplexen belegen auch eine elektronische Äquivalenz, falls das Ln-Zentralatom eine niedrige Elektronenaffinität aufweist.^[39] Darauf basierend und wegen der guten Zugänglichkeit der silylsubstituierten Benzamidinoliganden wurden die aus der Metallocenchemie als hochreaktiv bekannten Alkyl- und Hydridspezies synthetisiert. Die präparative Herangehensweise ist der Metallocenchemie entlehnt^[24] und erstmals von Teuben et al. erfolgreich für Yttrium praktiziert worden.^[40] Entsprechende Scandiumkomplexe sind gemäß Schema 3 zugänglich und wurden von Arnold et al. beschrieben.^[41]



Schema 3. Benzamidinatoscandiumkomplexe ($R = \text{Ph, Tol (H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{)}$; $R' = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; Mes = Mesityl = $2,4,6\text{-}(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_2$).

1 reagiert bei Raumtemperatur nicht mit Ethylen oder Propylen. Bei 60°C wird Ethylen nur sehr schlecht polymerisiert. Die Umsetzung von **1** mit internen Alkinen wie $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ liefert das Monoinsertionsprodukt (Schema 4). Die Verbindung **2** reagiert mit terminalen Alkinen unter σ -Bindungsmetathese zum σ -Alkinylkomplex.^[41]

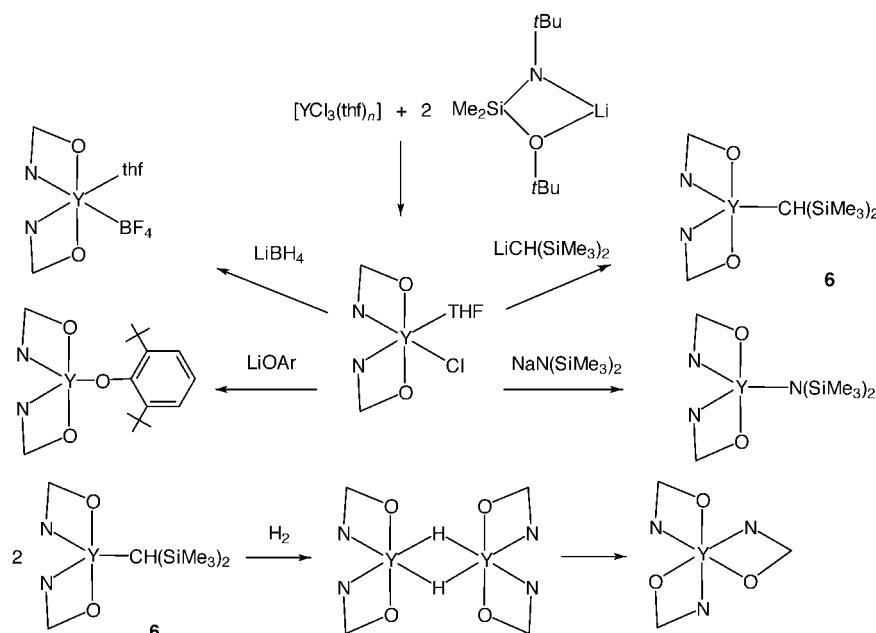


Schema 4. Umsetzungen von Benzamidinatoscandiumkomplexen mit terminalen Alkinen.

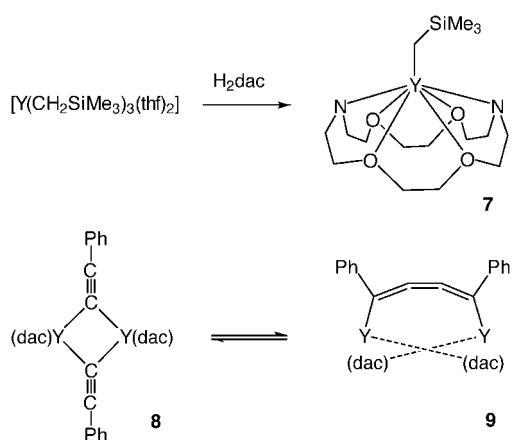
Umfangreichere Studien zur Reaktivität von **3**^[42] belegen die Analogie zur Chemie des Scandiums (Schema 3). Überraschend ist die Umsetzung von **3** mit LiAlH_4 . Hierbei kommt es nicht zur Bildung eines Aluminatkomplexes, sondern zur Ligandübertragung vom Yttrium- auf das Aluminiumzentrum. Die Aktivität von **4** bei der Ethylenpolymerisation ist als niedrig einzustufen.^[84] Bei 55°C werden nur $4 \text{ kg}_{\text{PE}} \text{ mol}_{\text{Kat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ produziert. **4** reagiert nicht mit Propylen und 1-Hexen.^[43] Als ein Grund für die niedrigen Polymerisationsaktivitäten wird der stark ionische Charakter des Zentralatoms der Benzamidinoyttriumkomplexe diskutiert. **4** und **5** katalysieren die Hydroborierung von Olefinen mit Catecholboran. Die Aktivitäten betragen nur rund 5 bis 10% bezogen auf die Aktivität von $[\text{Cp}_2^*\text{LaCH}(\text{SiMe}_3)_2]$ (dem besten Lanthanoidkatalysator;^[28] $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$), sind aber höher als die von $[\text{Cp}_2^*\text{YCH}_2\text{SiMe}_3]$.^[44] Als Problem werden Katalysatordesaktivierungen durch Reaktion mit dem Catecholboran diskutiert. Setzt man **4** terminalen Alkinen im Überschuss aus, kommt es im Falle von $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($R = i\text{Bu, Ph}$) zur selektiven Dimerisierung unter Bildung des Kopf-Schwanz-Verknüpfungsproduktes $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{C}\equiv\text{CR}$ mit einer Umsatzfrequenz (turnover frequency, TOF) von 35 h^{-1} .^[40] Im Falle von $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$ entsteht ausschließlich das Kopf-Kopf-Verknüpfungsprodukt. Demgegenüber katalysieren die Verbindungen $[\text{Cp}_2^*\text{YR}]$ ($R = \text{H, CH}_2\text{SiMe}_3$) die Bildung von Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Produkten nicht selektiv, aber mit höherer Aktivität. Eine ähnliche Alternative zum Cp-Liganden sind Alkoxy-silylamidoliganden wie *N,O*-Bis(*tert*-butyl)(alkoxydimethylsilyl)amid ('NO'; Schema 5).^[45]

Außer einem Alkylkomplex können auch Alkoxy-, Borhydrido- und Amido-Verbindungen in guten Ausbeuten hergestellt werden. Die Isolierung eines Hydridokomplexes gelingt nicht, da es zu Ligandumverteilungen kommt und ein Tris(alkoxy-silylamido)-Komplex entsteht (Schema 5, unten). Der sterische Anspruch des *tert*-Butyl-substituierten Liganden ist nicht groß genug, um einen Hydrido-Alkoxy-silylamid-Austausch zu unterbinden. Stöchiometrische Umsetzungen von **6** mit Pyridinderivaten führen zu η^2 -Pyridyl- und η^2 - α -Picolylkomplexen,^[46] deren Reaktivität der analoger permethylierter Yttrocene entspricht.

Reaktive neutrale Monoalkylanthaniodkomplexe können auch durch zweifach deprotoniertes 4,13-Diaza-[18]krone-6^[47] stabilisiert werden (Schema 6, oben). **7** ist im Festkörper stabil, zersetzt sich jedoch in Lösung bei Raumtemperatur.^[48] Ungewöhnlich ist die Umsetzung von **7** mit Phenylacetylen (Schema 6, unten), bei der es zu einem Farbumschlag nach Dunkelblau kommt. NMR-Untersuchungen ergaben ein Gleichgewicht von zwei Verbindungen, **8** (farblos) und **9** (blau-violett). Das Gleichgewicht (und damit die Farbe) lässt sich durch Temperaturänderung reversibel verschieben.^[49] Die Brückenfunktion des 4,13-Diaza-[18]krone-6-Dianion-(dac)-Liganden scheint bei der Stabilisierung von **9** keine Rolle zu spielen, denn analoge reversible Kupplungen wurden



Schema 5. Alkoxy silylamido yttriumkomplexe.



Schema 6. Alkaneliminierung zur Synthese von dac-Yttriumkomplexen (oben) und im Gleichgewicht vorliegende Phenylacetylenkomplexe (unten).

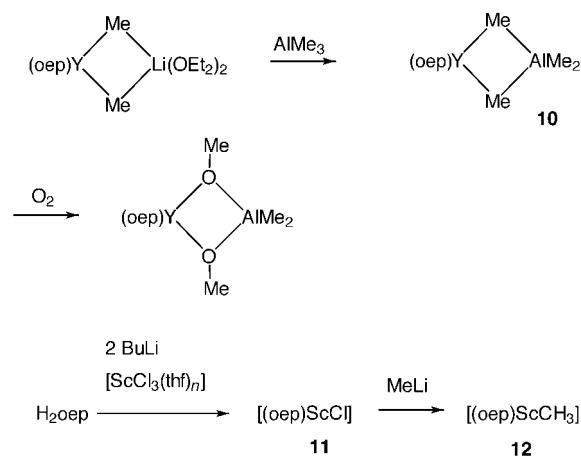
auch für Metallocene beschrieben.^[31b, 50] Bisalkylkomplexe können durch entsprechende Monoazakronenether (Aza-[18]krone-6) stabilisiert werden.^[51]

Über Metalloporphyrine der Lanthanoide wurde erstmalig Anfang der siebziger Jahre von Buchler et al.^[52] sowie von Horrocks et al.^[53] berichtet. Der Einstieg in die Organometallchemie erfolgte 20 Jahre später. So reagieren Metallorganyle MR_3 ($R = CH(SiMe_3)_2$; $M = Y, Lu$) mit Octaethylporphyrin (H_2oep) durch Alkaneliminierung zu Monoalkylverbindungen. Die Protonolyse mit sterisch anspruchsvollen Alkoholen, terminalen Alkinen oder Wasser führt zu monomeren Alkoxy-, aber dimeren Alkinyl- bzw. Hydroxykomplexen.^[54]

Die Umsetzung der Yttrium-Alkoxyverbindung mit $MeLi$ liefert einen Dimethyllytratkomplex, der mit $AlMe_3$ zu **10** reagiert (Schema 7, oben). Diese Verbindung geht mit einem Äquivalent O_2 eine interessante selektive Reaktion unter Bildung eines Bisalkoxykomplexes ein. Die Verbindung **11**

kann in über 90 % Ausbeute durch Salzmetathese gewonnen werden, und der Chloroligand kann effizient in Umsetzungen mit Lithiumalkylen, -amiden und -alkoxyverbindungen substituiert werden (Schema 7, unten). Das CH_3 -Signal im 1H -NMR-Spektrum von **12** erscheint stark hochfeldverschoben (-5 ppm). **12** reagiert mit CO_2 oder Aceton unter Einschub einer Carbonylfunktion in die Scandium-Methyl-Bindung.^[55]

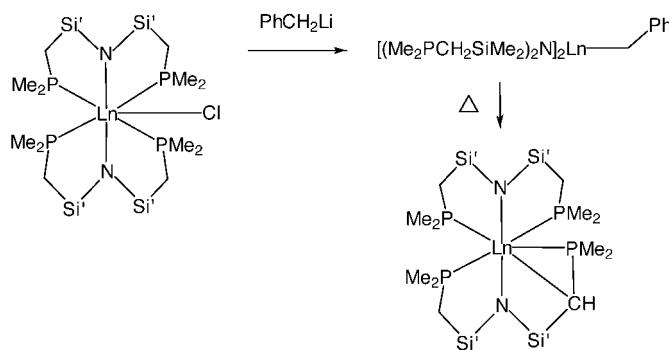
Ein Vergleich der Reaktivität der Amidolanthanoidkomplexe untereinander ist kompliziert, da nur vereinzelt über einander entsprechende Reaktionen berichtet wurde. Nur mit wenigen Liganden ist überhaupt die Synthese stabiler Hydridokomplexe möglich. Am intensivsten wurden bisher Komplexe der silylsubstituierten Benzamidinate untersucht, die allerdings bei katalytischen Anwendungen bisher schlechter abschneiden als entsprechende Metallocene.

Schema 7. Selektive O_2 -Insertion in **10** sowie Bildung von **12**.

2.2. Phosphanlanthanoidkomplexe

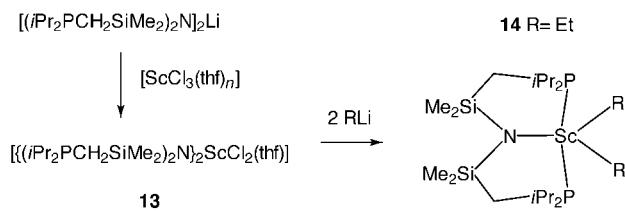
Die Synthese von Amidophospholanthanoidkomplexen ist durch die Verwendung der von Fryzuk et al. entwickelten Amidophosphan-Hybridliganden möglich.^[11, 12] Bisligandkomplexe sind in Abhängigkeit vom Lanthanoidion durch Umsetzung der lithiierten Ligandvorstufen oder der Kaliumsalze mit $LnCl_3$ zugänglich.^[56] Alkylierungen mit $LiCH_2Ph$ führen zu instabilen Komplexen, die bei $50^\circ C$ unter Cyclometallierung des Liganden Toluol eliminieren (Schema 8).^[57]

Besonders interessant sind Monoligandkomplexe, da hier prinzipiell zwei Chloroliganden für Funktionalisierungen zur Verfügung stehen. Derartige Verbindungen sind für Yttrium^[58] und Scandium^[59] beschrieben. Mono(amidophosphan)scandiumkomplexe wurden intensiv bearbeitet, wobei sich *iPr*-Substituenten am Phosphoratom bewährten.^[59] Die Umsetzung von $(iPr_2PCH_2SiMe_2)_2NLi$ ($(^3P_2N')Li$) mit



Schema 8. Cyclometallierung von Amidophosphoranliganden ($\text{Ln} = \text{Y, La, Ce, Lu}$).

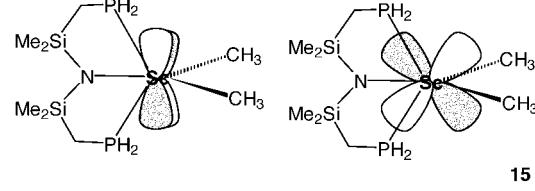
$[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ führt in hoher Ausbeute zu **13** (Schema 9). Essentiell ist hier die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel. **13** reagiert mit Lithiumalkylen LiR ($\text{R} = \text{Me, Et, CH}_2\text{SiMe}_3$) zu den entsprechenden Bisalkylkomplexen.



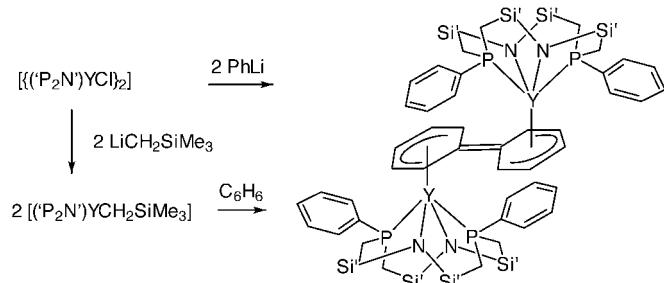
Schema 9. Durch Amidophosphoranliganden stabilisierte Bisalkylscandiumkomplexe ($\text{R} = \text{Me, Et, CH}_2\text{SiMe}_3$).

Analoge Reaktionen mit Organozinkverbindungen oder Grignard-Reagentien versagen. Salzfreie Bisalkylkomplexe konnten bis dahin nur durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Substituenten hergestellt werden.^[60] Umfangreiche NMR-spektroskopische Untersuchungen und die Kristallstrukturanalyse ergaben, dass keine agostischen Wechselwirkungen mit dem extrem elektronenarmen Scandiumion vorliegen. Rein formal kann man hier von 12-Elektronen-Komplexen sprechen. Bemerkenswert ist auch, dass die Bisalkylverbindungen nicht als „at“-Komplexe vorliegen. Eher ernüchternd sind die Umsetzungen von **14** mit H_2 , Ethylen, CO und CO_2 . Ethylen wird langsam polymerisiert, während die Reaktionen mit H_2 , CO und CO_2 unter Ligandabspaltung zu nicht genauer definierten Produkten führen. Dass keine agostischen Wechselwirkungen und keine stabilen Produkte bei den Umsetzungen mit H_2 , CO und CO_2 beobachtet wurden, kann mit der Elektronenstruktur von **15** erklärt werden. Das LUMO und das LUMO + 1 sind d-Orbitale mit π -Symmetrie (a_2 und b_1), die nicht in der Lage sind, Elektronendichte von Molekülen wie CO aufzunehmen (Schema 10). Dagegen bieten die LUMOs von $[\text{Cp}_2^*\text{ScCH}_3]$ ($1a_1$ und b_2) ideale Voraussetzungen für Wechselwirkungen mit elektronenreichen Liganden oder Ligandfragmenten.^[61]

Vollkommen andere Grenzorbitale weisen Komplexe mit Diamidodiphosphoranliganden auf.^[102] Bemerkenswert ist die Reaktivität solcher Alkylyttriumkomplexe gegenüber Benzol, denn es kommt zur C-C-Bindungsknüpfung und zur Bildung von intensiv farbigen (dunkelblauen) Arenkomplexen (Schema 11).^[62] Solche Arenkomplexe sind für Yttrium



Schema 10. LUMOs von $[(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{N}]_2\text{ScMe}_2$ (a_2 und b_1).



Schema 11. Arenytriumkomplexe durch Phenylkupplung ($\text{Si}' = \text{Me}_2\text{Si}$).

untypisch, bekannt sind vorwiegend σ -Arylverbindungen.^[24] Ein Vergleich mit Arenchromkomplexen, die als Produkte der Hein-Reaktion bekannt sind, bietet sich hier an.^[63]

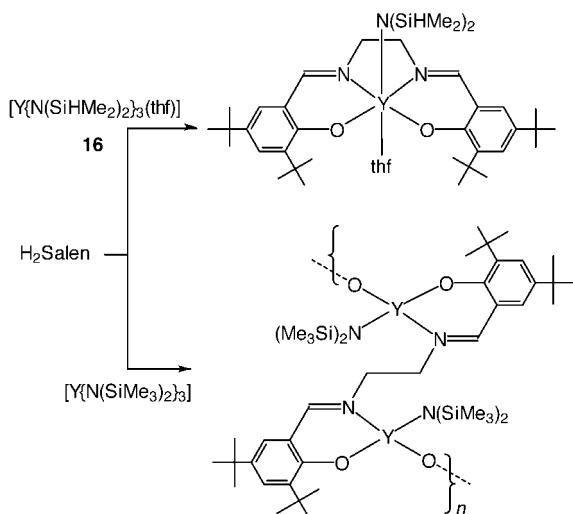
2.3. Neue Anwendungen der klassischen Amineliminierung

Amineliminierungen sind seit den Anfängen der Amidometallchemie als elegante Synthesevariante zur Herstellung von Verbindungen der Gruppe 4 bekannt.^[4] Besonders nützliche Ausgangsverbindungen sind gemischte Dimethylamido-Chloro-Komplexe der Metalle dieser Triade.^[64] Entsprechende Alkylamide der Elemente der Gruppe 3 sowie der Lanthanoide gibt es nicht.^[65] Interessante Perspektiven für diese Metalle ergeben sich aus der Anwendung von Silylamiden. Entscheidend scheint hierbei die Wahl eines geeigneten Ausgangskomplexes zu sein. So führt die Umsetzung von **16** mit Bis(salicylidien)ethylendiamin (H_2Salen)^[66] zu einem einkernigen Komplex, der in Hexan gut löslich ist. Verwendet man $[\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ entstehen in THF unlösliche Oligomere (Schema 12).^[67]

Analog ist eine effiziente Herstellung von *ansa*-Yttrocenkomplexen^[68] und Sulfonamidkomplexen^[69] möglich. Auch hier werden bei Verwendung von **16** als Ausgangsverbindung Oligomere gebildet.

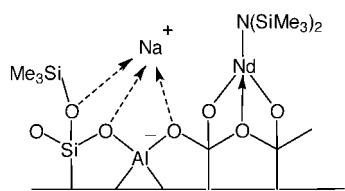
Homoleptische, dreiwertige Selenate und Tellurate des Lanthans und des Cers sind durch Amineliminierung präparativ gut zugänglich.^[70] Die Verbindungen liegen in Toluol sowie Hexan als dreifach koordinierte, einkernige Komplexe vor, was durch mehrdimensionale $^{77}\text{Se}^{1}\text{H}$ -NMR-Spektren belegt wird. Bedeutung haben solche Chalkogenate als Vorstufen zur Herstellung von Halbleitermaterialien auf Lanthanoid-Chalkogenid-Basis.^[71]

Interessante Anwendungen in der Katalyse verspricht die Immobilisierung von Amidolanthanoidkomplexen auf Oberflächen mesoporöser Silicate.^[72] Amineliminierungen von



Schema 12. Amineliminierung zur Herstellung von Salenytrumkomplexen.

Lanthanoidsilylamiden mit dehydratisiertem MCM-41^[73] führen zu immobilisierten Lanthanoidkomplexen (Schema 13). Diese sind bemerkenswerte Präkatalysatoren bei Danishefsky-Hetero-Diels-Alder-Reaktionen.^[74]

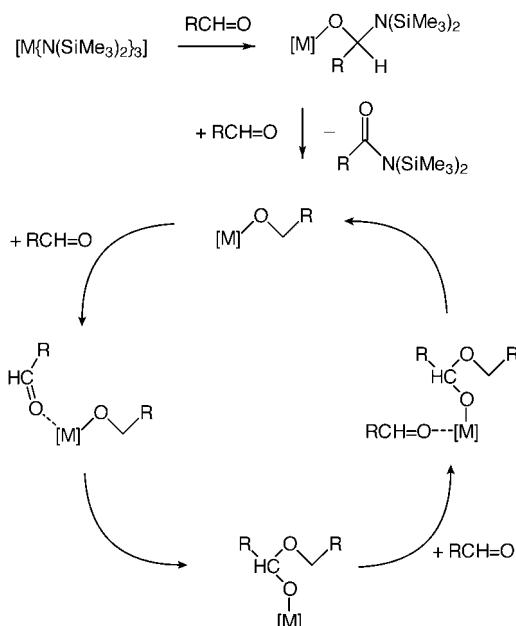


Schema 13. Immobilisierung von Lanthanoidkomplexen durch Amineliminierung auf MCM-41.

Die leichte Eliminierung eines Amins ist auch der Grund für die extrem hohe katalytische Aktivität von $[M\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ ($M = Sc, Y$ und Ln) bei der Tischtschenko-Reaktion (oder Claisen-Tischtschenko-Reaktion).^[76] Als intrinsisch aktive Spezies werden hier Alkoxykomplexe diskutiert, die sich aus der Katalysatorvorstufe durch Amineliminierung bilden (Schema 14). Setzt man Alkoxylanthanoidkomplexe oder entsprechende Aluminiumverbindungen als Präkatalysatoren ein, werden keine bzw. nur sehr geringe Aktivitäten beobachtet.^[75]

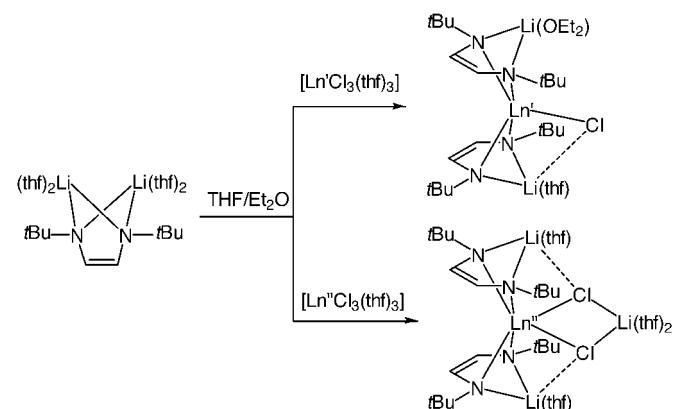
2.4. Struktur und Reaktivität von „at“-Komplexen

In der Organometallchemie der Lanthanoide verwendet man vorwiegend sterisch anspruchsvolle, anionische Liganden, um den Anforderungen dieser großen, elektropositiven Metalle gerecht zu werden.^[24] Die Komplexchemie unter Verwendung von Liganden mit geringem Raumbedarf ist unterentwickelt, denn hierbei entstehen bevorzugt Verbindungen mit Salzkoordination oder „at“-Komplexe.^[65] Dass „at“-Komplexe nicht als nutzlose Nebenprodukte aufzufassen sind, sondern beispielsweise interessante Eigenschaften in der enantioselektiven Katalyse aufweisen wurde mit den von Shibasaki et al. entwickelten Alkoxykomplexen gezeigt.^[77]



Schema 14. Mechanismusvorschlag zur Lanthanoidkomplex-katalysierten Tischtschenko-Reaktion.

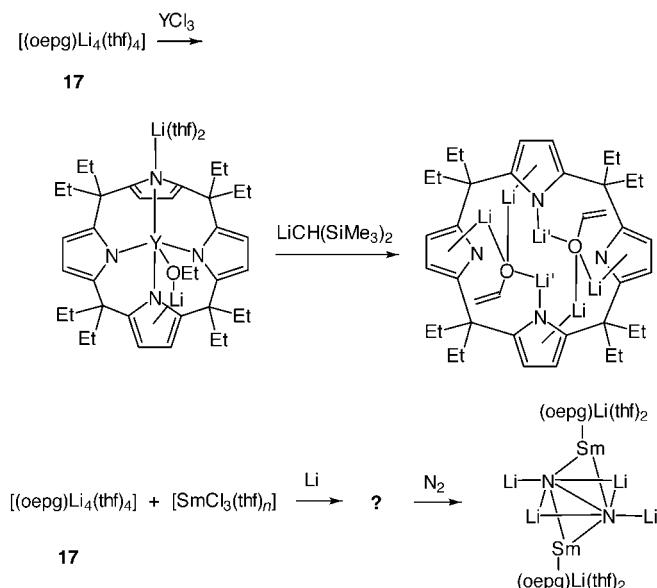
Die Umsetzung von zweifach lithiierten Diazadienen mit Lanthanoidtrichloriden führt zu strukturchemisch interessanten „at“-Komplexen (Schema 15).^[78] Das Synthesepotential



Schema 15. Lanthanoid-„at“-Komplexe mit Diazadienliganden ($Ln' = Y, Lu$; $Ln'' = Sm$).

derartiger Verbindungen erscheint groß, denn die Halogenatome sollten leicht durch organische Reste substituierbar sein. Auch die Herstellung von neuartigen Multimetallkomplexen könnte durch den Austausch des Lithiums gegen andere Metalle ermöglicht werden. Bemerkenswert sind Umsetzungen der „at“-Komplexe mit $[CpZrCl_3]$ und $[Cp^*ZrCl_2]$. Hierbei entstehen durch Ligandübertragung in glatter Reaktion gemischte Cp -Diazadien-Zirconiumkomplexe.^[78]

Lanthanoidkomplexe mit makrocyclischen Porphyrinogenliganden^[15, 16] weisen neben einer interessanten Strukturchemie ein einzigartiges Reaktionsverhalten auf. So reagiert **17** mit YCl_3 in THF zu einem Yttrat-Lithiummethanolat-Komplex (Schema 16, oben), wobei das Ethanolat aus THF gebildet wird.^[79] Durch Zugabe von Lithiumalkylen kommt es zur

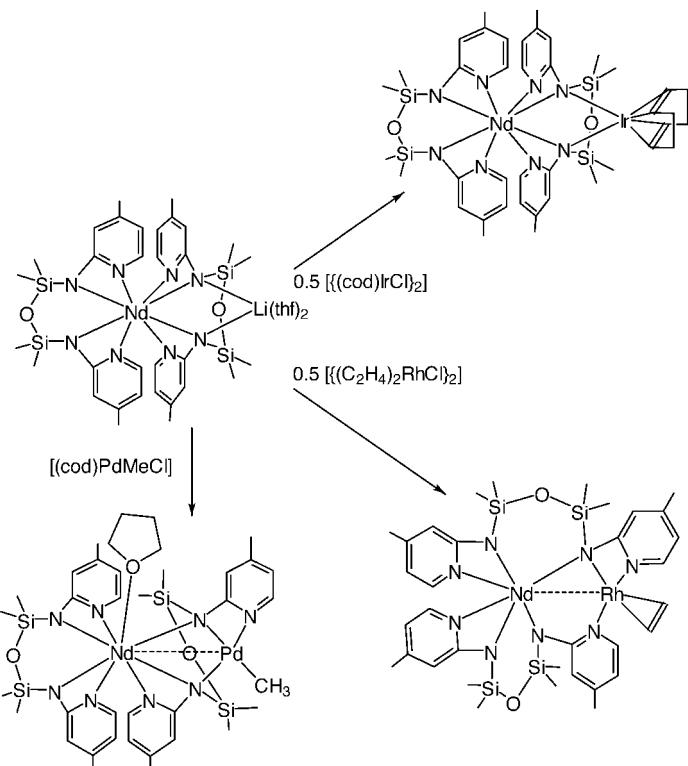


Schema 16. Lanthanoid-„at“-Komplexe mit oepg-Liganden ($\text{Li}' = \text{Li}(\text{thf})$).

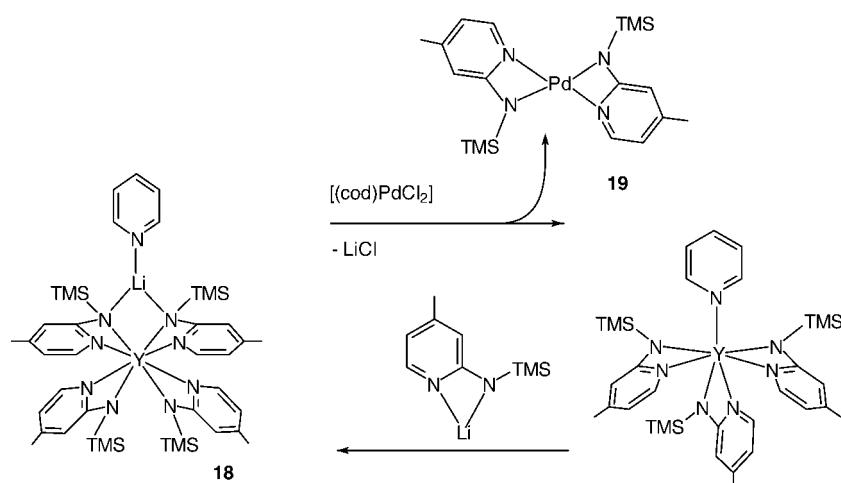
Fragmentierung eines weiteren THF-Moleküls und unter „Verlust“ des Yttrium-Zentralions zur Bildung eines diliithiierten Bisenolatsalzes. Die Umsetzung von **17** mit $[\text{SmCl}_3(\text{thf})_3]$ in THF führt zu einer goldgelben Lösung, die nach Zugabe von elementarem Lithium dunkelgrün wird (Schema 16, unten). Dabei lässt sich eine grüne, kristalline Substanz isolieren, die extrem luftruhig ist und leicht Lösungsmittel verliert. Die Reaktion dieses „grünen Komplexes“ mit N_2 führt zu einer interessanten Distickstoffverbindung.^[80] Der N-N-Abstand des komplexierten Stickstoffs beträgt $1.525(4)$ Å, was mit einer N-N-Einfachbindung übereinstimmt. Das bedeutet, es hat eine Vier-Elektronen-Reduktion stattgefunden. Samarium liegt formal als Sm^{III} vor, das magnetische Moment für den gesamten Komplex beträgt $2.72 \mu_{\text{B}}$.

Umsetzungen lithierter, silylsubstituierter Aminopyridine mit YCl_3 führen auch zu „at“-Komplexen wie z.B. **18** (Schema 17). Solche Verbindungen sind reaktiv genug, um

mit Halogeniden später Übergangsmetalle in einer Salzelimierung zu reagieren. Ligandübertragungen ermöglichen so die Synthese des ersten homoleptischen Amidopalladiumkomplexes **19**.^[81] Bemerkenswert ist die Effizienzsteigerung durch eine cyclische oder katalytische Reaktionsführung in Hexan (Schema 17). Das hier dokumentierte Syntheseprinzip ist eine neue Variante zur Herstellung von Amidokomplexen später Übergangsmetalle, wobei man Heterozweikernverbindungen als Zwischenstufen der Ligand-Transferreaktionen ansehen kann. Durch den Einsatz von Bisaminopyridinoliganden kann der Ligandtransfer verhindert werden und neuartige Zweikernkomplexe sind nach diesem Verfahren zugänglich (Schema 18).^[82]



Schema 18. Heterozweikernkomplexe mit Bisaminopyridinoliganden.



Schema 17. Yttrat-vermittelter Aminopyridin-Ligandtransfer. cod = 1,5-Cyclooctadien; TMS = Me_3Si .

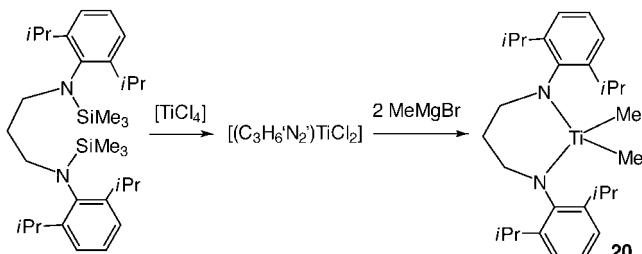
Somit können räumliche Voraussetzungen für eine Metall-Metall-Kommunikation zwischen Lanthanoiden und Metallen der Platingruppe geschaffen werden.

3. Titan, Zirconium und Hafnium

3.1. „Lebende“ Olefinpolymerisation

Anders als in der Amidochemie der Lanthanoide betont man in der Chemie der Gruppe 4 nicht die Analogie zu den Metallocenen, lässt sich aber von ihr erfolgreich leiten, wie beispielsweise bei der Entwicklung von Olefinpolymerisationskatalysatoren auf der Basis von Amidokomplexen.

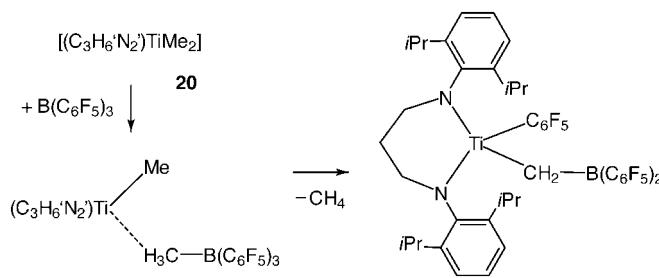
Sterisch anspruchsvolle Bis(amido)-Chelatliganden, deren Dichlorotitankomplexe in guten Ausbeuten durch Me_3SiCl -Eliminierung zugänglich sind (Schema 19), weisen sehr hohe Aktivitäten in der Polymerisation von 1-Hexen auf, wenn sie durch Lewis-saure Cokatalysatoren aktiviert werden.^[83]



Schema 19. Bis(amido)-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen 2,6-Diisopropylarylsubstituenten.

Auch die Aktivität von **20** nach Aktivierung mit MAO bei 68°C in reinem Hexen (Polymerisationszeit 0.5 min) erscheint außergewöhnlich im Vergleich zu bisher beschriebenen Cp-freien, homogenen Katalysatorsystemen mit Metallen dieser Triade.^[84, 85] Deutlich kleiner ist sie, wenn man bei Raumtemperatur arbeitet. Wird in Gegenwart von Toluol als Lösungsmittel polymerisiert, fällt die Aktivität drastisch ab, was durch eine π -Koordination des Lösungsmittels erklärt wird.^[85] Die enge Molekulargewichtsverteilung deutet auf das Vorliegen einer einheitlichen aktiven Katalysatorspezies. Besonders interessant ist der Befund, dass in den NMR-Spektren der Polymere keine Signale für Olefinprotonen entdeckt wurden. Dies bedeutet, dass die Kettenübertragung auf das Aluminiumzentrum und nicht die β -Wasserstoffübertragung der vorherrschende Kettenabbruch ist. Verzichtet man auf Aluminiumalkyl-Cokatalysatoren, kann der Kettenabbruch verhindert werden, was zu einer „lebenden“ Olefinpolymerisation führt. Solche Polymerisationen sind besonders interessant, denn sie ermöglichen die Synthese von Polymeren mit definierten Blockstrukturen.^[86] Von Katalysatorsystemen, die Olefine „lebend“ polymerisieren, wurde nur selten berichtet.^[25g, 87, 88]

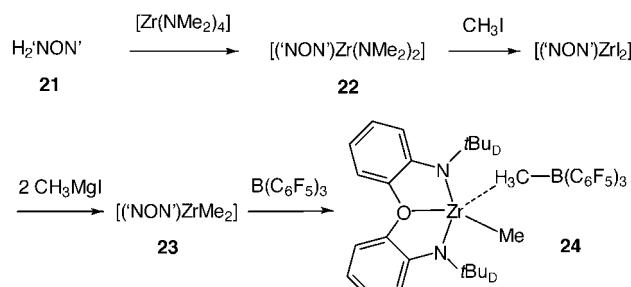
20 und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in äquimolaren Verhältnis katalysieren die „lebende“, aspezifische Polymerisation von α -Olefinen bei Raumtemperatur, was durch einen linearen Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht M_n und der Zeit belegt wurde.^[89] Setzt man **20** im stöchiometrischen Verhältnis mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Pentan um (Schema 20), kommt es zur Methaneliminierung und der Bildung eines polymerisationsinaktiven



Schema 20. Katalysator-Desaktivierungsschritte des Systems $[(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2)\text{TiMe}_2]$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Arylkomplexes, der Hinweise auf mögliche Katalysator-Desaktivierungsschritte gibt.^[90] Untersuchungen zum Mechanismus der α -Olefininsertion (1,2- oder 2,1-Einschub) unter Verwendung von **20** ($\text{Me} = {}^{13}\text{CH}_3$), $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und 10 Äquivalenten 1-Hexen sowie durch Quenchen des nichtmarkierten Systems mit I_2 gaben Hinweise auf eine bevorzugte 1,2-Insertion. Dabei wurden die entstandenen Polymere ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch mit Modellsubstanzen wie 3-Methylhexan und 2-Iodobutan bzw. 1-Iodo-2-methylpropan verglichen.^[91]

Arbeiten von Schrock et al.^[92] belegen, dass nicht nur das von McConville et al.^[89] entwickelte System höhere Olefine „lebend“ polymerisiert. Die Umsetzung der dreizähnigen Diamidoligandvorstufe **21** mit $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]$ führt durch Amineliminierung zu **22** (Schema 21). Anschließend kann mit



Schema 21. Partielle Abstraktion einer Methylgruppe durch $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in $[(\text{NON})\text{Zr}]$ -Komplexen.

CH_3I „iodiert“ und durch Reaktion mit zwei Äquivalenten CH_3MgI alkyliert werden. Setzt man **23** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ um, entsteht der kationische Zirconiumkomplex **24**, der Ethylen polymerisiert. Die Kristallstrukturanalyse von **24** ergab einen Anion-Kation-Abstand von $2.487(12)$ Å, der damit ungefähr 0.1 Å kürzer ist als der in Strukturen ähnlicher Metallocene.

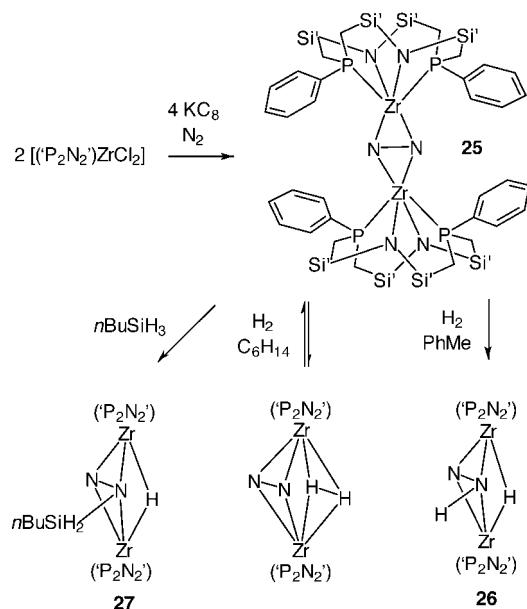
Eine mögliche Begründung kann die geringere räumliche Abschirmung des ‘NON’-Liganden ($\text{NON}' = \text{O}[2\text{-}\{\text{C}(\text{CH}_3)\text{-}(\text{CD}_3)_2\}\text{NC}_6\text{H}_4\text{]}_2$ -Dianion; $t\text{Bu}_D = \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CD}_3)_2$) sein. Die Reaktion von **23** mit $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ führt zu einem kationischen Zirconiumkomplex, der außer Ethylen auch 1-Hexen polymerisiert. Ein linearer Zusammenhang zwischen dem Katalysator-1-Hexen-Verhältnis und dem mittleren Molekulargewicht ($M_w/M_n < 1.1$) belegt den „lebenden“ Charakter der 1-Hexenpolymerisation. NMR-Untersuchungen ergeben eine bevorzugte 1,2-Insertion für das $[(\text{NON})\text{ZrR}]^+$ -Ion.^[93]

Anders als die Metallocene der Gruppe 4 scheinen Amidoliganden die β -Eliminierung als Kettenabbruch effektiver zu unterbinden. Dadurch können Olefine „lebend“ und effizient polymerisiert werden. Bei der vielfältigen Auswahl an Amidoliganden ergeben sich hier neben Polymermodifikationen, wie sie mit Metallocenen realisiert werden konnten,^[94] zusätzlich Möglichkeiten, unterschiedliche Polymerblöcke mit definierter Länge zu synthetisieren. Amidometallkomplexe, die α -Olefine „lebend“ und isotaktisch polymerisieren können, wurden noch nicht beschrieben, obwohl Diamine mit einem C_2 -symmetrischen Rückgrat in reicher Auswahl kommerziell angeboten werden.

3.2. Reaktionen von komplexgebundenem Distickstoff mit Wasserstoff

„The fixation of dinitrogen is one of the great discoveries awaiting the ingenuity of chemists.“ Dieser Ausspruch von William Crookes (1898)^[95] unterstreicht die Bedeutung des kurz darauf entdeckten Haber-Bosch-Prozesses zur Herstellung von Ammoniak aus N_2 und H_2 . Während die Koordinationschemie des reaktionsträgen Distickstoffs intensiv untersucht wurde,^[96] ist über die Reaktion beider Moleküle (H_2 und N_2) miteinander in der Koordinationssphäre eines Metallkomplexes wenig bekannt.

Die Verwendung von makrocyclischen Diamidodiphosphoranliganden ermöglicht eine detaillierte Untersuchung der Reaktionen von komplexgebundenem Distickstoff mit Wasserstoff.^[97] Bisher wurde bei Umsetzungen von N_2 -Komplexen mit Wasserstoff vorwiegend die Substitution des gebundenen Stickstoffmoleküls beobachtet,^[98–100] beispielsweise reagiert $[(Cp^*_2ZrN_2)_2(\mu\text{-}N_2)]$ mit H_2 irreversibel zu $[(Cp^*_2ZrH_2)_2]$.^[100] Amidophosphoran-stabilisierte^[14] Zirconiumkomplexe eignen sich hervorragend, um Stickstoff zu aktivieren. Außergewöhnlich ist hierbei der $\mu\text{-}\eta^2$ -Bindungsmodus der N_2 -Liganden (*side-on*-Koordination).^[101] Analog hierzu führt auch die Verwendung von makrocyclischen Diamidodiphosphoranliganden^[102] zu einem Zirconiumkomplex mit *side-on*-gebundenem Distickstoff (**25**, Schema 22).



Schema 22. Reaktionen von komplexiertem N_2 mit H_2 ($\text{Si}' = \text{Me}_2\text{Si}$).

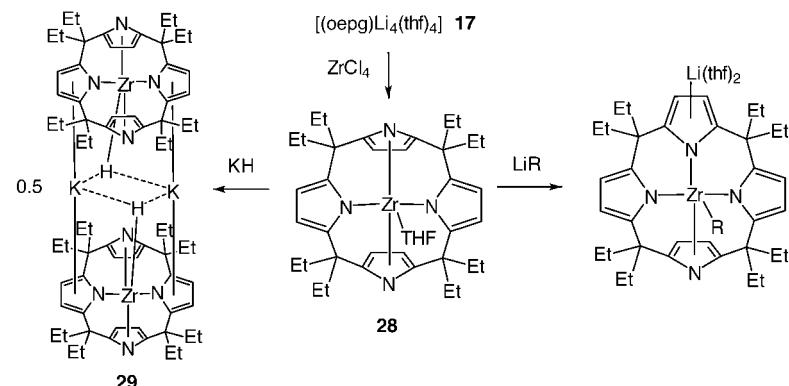
Die Kristallstrukturanalyse von **25** ergab einen N-N-Abstand von $1.43(1)$ Å, ähnlich dem des Hydrazins (1.47 Å).^[103] Das Vorliegen eines vierfach deprotonierten Hydrazinliganden ist auch in Einklang mit der Vier-Elektronen-Reduktion, die bei der Herstellung von **25** stattgefunden hat. Setzt man den dunkelblauen Komplex **25** in Toluol mit H_2 um, kommt es zu einem Farbwechsel nach Gelborange. Umfangreichen NMR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge

entsteht hierbei in Lösung **26**. Die Umkristallisation von **26** aus Hexan gab eine Verbindung, deren Struktur mit diesen NMR-Daten nicht übereinstimmt, aber nach der Kristallstrukturanalyse ein $(\mu\text{-}\eta^2\text{-}N_2)(\mu\text{-}\eta^2\text{-}H_2)$ -Komplex ist (Schema 22). Die Umsetzung von **25** mit *n*-Butylsilan führt zu **27**, einer Verbindung analog zu dem in Lösung detektierten Komplex **26**. Die Ähnlichkeit des Reaktionsverhaltens der H-H- und der Si-H-Bindung könnte bei der Erklärung dieser Analogie hilfreich sein.^[104]

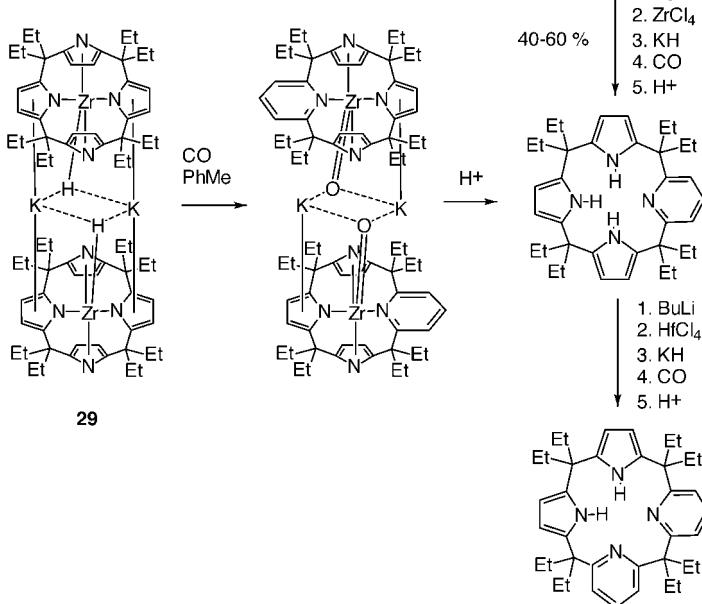
3.3. Modifikation an und mit Porphyrinogenliganden

Interessant sind chemische Modifikationen von Porphyrinogenen durch den kombinierten Einsatz von Metallen der Gruppe 4 und von Alkalimetallen. Dabei sind neuartige Makrocyclen, deren Herstellung mit klassischen organischen Methoden bisher nicht möglich war, präparativ sehr effizient zugänglich. Porphyrinogene sind Ausgangs- sowie Zwischenprodukte bei der chemischen und biochemischen Synthese von Porphyrinen, denn sie werden spontan unter H_2 -Eliminierung zum entsprechenden Porphyrin oxidiert, wenn sich in den *meso*-Positionen H-Atome befinden.^[105] Stabile Porphyrinogene erhält man durch Dialkylsubstitution, wie von Baeyer 1886 gezeigt wurde.^[106] Die Umsetzung von **17** mit $ZrCl_4$ führt zu **28** (Schema 23).^[107]

Der $(\sigma, \sigma, \eta^5, \eta^5)$ -Bindungsmodus des oepg-Liganden (oepg = Octaethylporphyrinogen-Tetraanion) ist im Falle des Zirconiums gegenüber dem $(\sigma, \sigma, \sigma, \sigma)$ -Bindungsmodus energetisch nur wenig begünstigt.^[108] **28** scheint eine unreaktive Verbindung zu sein, da sie koordinativ und elektronisch gesättigt ist. Bei Umsetzungen mit Ketonen kommt es jedoch zur Zirconium-unterstützten Spaltung des Porphyrinogengerüsts.^[109] Setzt man **28** mit LiR ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl, Allyl}$) oder KH um, entstehen hochreaktive Alkyl- bzw. Hydridodimetallkomplexe (Schema 23). Die Reaktivität dieser Verbindungs-klasse zeigt sich bei Einschubreaktionen in die Dimetall-aktivierte Alkyl- bzw. Hydridfunktion (Schema 24). So werden terminale Olefine, Isocyanide und Alkine insertiert.^[110] Besonders interessant ist die CO-Einschubreaktion mit **29**.^[111] Rein formal kommt es hier zur Umwandlung eines Pyrrolringes des oepg-Liganden zu einem Pyridinfragment und damit zur Bildung des nächst höheren Homologen.^[112] Durch



Schema 23. Aktivierung von KH und Lithiumalkylen an (oepg)Zr-Komplexen ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl, Allyl}$).



Schema 24. Selektive und sequenzielle Ringmodifikationen an oepg-Liganden.

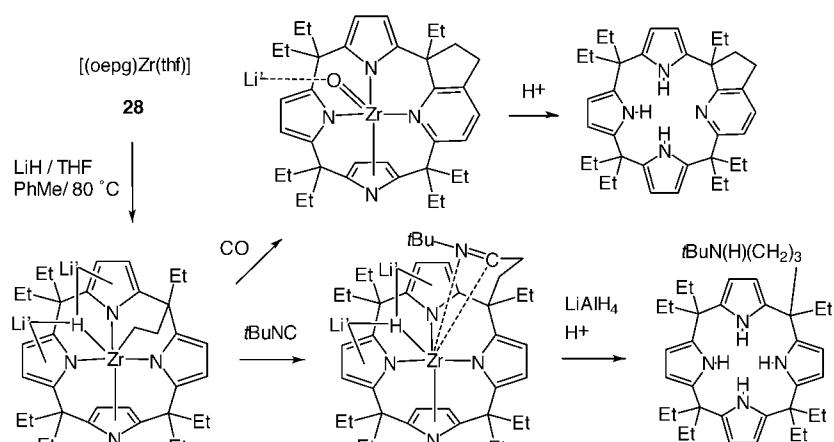
Hydrolyse kann der modifizierte Ligand anschließend abgespalten werden. Setzt man **30** in analoger Sequenz mit vier Äquivalenten BuLi, ZrCl₄, KH und CO um, erhält man nach hydrolytischer Aufarbeitung den einfach pyridinmodifizierten, protonierten oepg-Liganden. Die Ausbeute der Gesamtreaktion beträgt 40–60 %. Eine analoge, anschließende Transformation (BuLi, HfCl₄, KH, CO, Hydrolyse) führt zum zweifach pyridinmodifizierten, protonierten oepg-Liganden (Schema 24).

Diese Modifikationen des Porphyrinogenes sind nicht nur eine chemische Kuriösität, sondern sie eignen sich auch zur effizienten Herstellung von neuartigen, makrocyclischen Verbindungen und eröffnen so den Weg zu künstlichen Porphyrinen. Neben der Abwandlung des Ringsystems der oepg-Liganden kann auch selektiv die Ligandenperipherie, konkret ein Ethylsubstituent, verändert werden. Durch eine Kombination von Transformationen wird das Ringsystem und die Ligandumgebung umgewandelt.^[113] Die Reaktion von **28** mit LiH in Gegenwart von einem Äquivalent THF in Toluol bei 80 °C führt in Analogie zur Umsetzung von **29** zur Bildung eines Zirconium-Lithium-Hydridokomplexes (Schema 25), der unter H₂-Eliminierung und durch C-H-Aktivierung eine Ethylgruppe der oepg-Ligandenperipherie koordiniert.

Eine Funktionalisierung der Ligandumgebung gelingt durch Isocyanidinsertion. Das dabei gebildete Imin koordiniert das Zirconiumzentrum und kann mit LiAlH₄ zum Amin reduziert werden. Nach hydrolytischer Aufarbeitung liegt dann ein an einem Ethylsubstituenten modifizierter Makrocyclus vor. Eine Umwandlung sowohl der Ligandumgebung

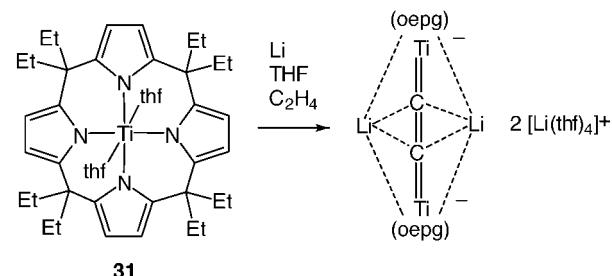
als auch des Heterocyclensystems gelingt in analoger Weise durch CO-Einschub und anschließende hydrolytische Aufarbeitung (Schema 25). Der Erfolg der ungewöhnlichen Transformation wird von zwei wichtigen Eigenschaften der oepg-Komplexe mitbestimmt. Erstens können derartige Verbindungen Kationen in der elektronenreichen Ligandperipherie koordinieren, um so als Carrier reaktiver Organometallgruppierungen zu fungieren. Hier muss auf den erheblichen Unterschied der π -Bindungsstärke von Pyrroleinheiten in Porphyrinogenen und den weniger basischen Porphyrinen hingewiesen werden, für die eine π -Komplexierung von Alkalimetallionen untypisch ist. Zweitens sind die oepg-Liganden sehr flexibel und ermöglichen somit die C-H-Bindungsaktivierung der Ligandumgebung.

Neben Modifikationen der Liganden der oepg-Komplexe können solche Zirconiumverbindungen auch als inerte organische Matrix fungieren. So ist der Einschluss von Li₄H₄ und Li₂O durch π -Pyrrolkomplexierung der Lithiumionen mit [(oepg)Zr]-Fragmenten möglich. Dabei entstehen bemerkenswerte Sandwichstrukturen.^[114] Der Zirconiumkomplex macht so die ionischen Verbindungen in einer unpolaren organischen Phase „löslich“. Eine interessante Reaktion zur Olefinaktivierung ist die Reduktion von **31** mit Lithium in



Schema 25. Modifikationen am Ringsystem und/oder der oepg-Ligandperipherie (Li' = Li(thf)).

Gegenwart von Ethylen (Schema 26).^[115] Bemerkenswert ist, dass sich, trotz der drastischen Bedingungen, der oepg-Ligand inert verhält. **31** liegt im Unterschied zu **28** als ($\sigma,\sigma,\sigma,\sigma$)-Komplex vor und ist durch zwei zusätzliche THF-Liganden koordinativ abgesättigt. Das Reduktionsprodukt ist ein Di-

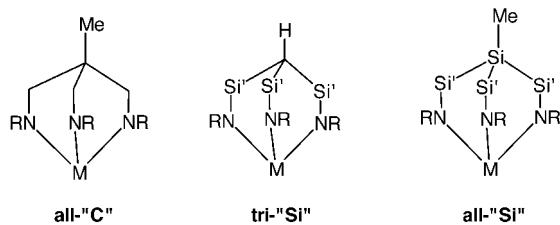


Schema 26. Ein Dititanacumulen aus Ethylen.

metallacumulen.^[116] Metallcarbidkomplexe mit einer C₂-Brücke sind selten und wurden bisher vorwiegend aus Acetylen synthetisiert.^[117]

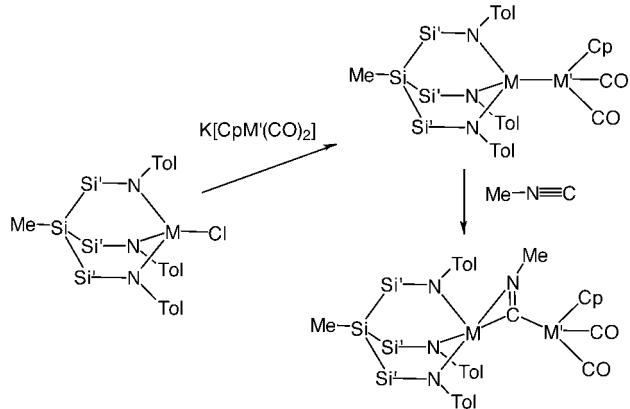
3.4. Polare Metall-Metall-Bindungen

Systematische Untersuchungen zur Reaktivität polarer Metall-Metall-Bindungen zwischen Metallen der Gruppe 4 und späten Übergangsmetallen waren lange Zeit durch die intrinsische Instabilität derartiger Verbindungen eingeschränkt.^[118] Außerdem machte die Vielzahl von unterschiedlichen Liganden an den frühen Übergangsmetallen einen Vergleich der Reaktivität solcher Systeme unmöglich.^[119] Als Konsequenz daraus zielten Arbeiten von Gade et al. auf die Entwicklung eines Ligandsystems ab, das die Selbstzersetzung der zweikernigen Verbindungen verhindert.^[120] Damit kann die Metall-Metall-Bindung kinetisch stabilisiert werden, um ihre Reaktivität gegenüber vielfältigen Substraten gezielt zu untersuchen. Schlüsselschritt hierbei ist eine neue Klasse von tripodalen, trianionischen Liganden (Schema 27). Durch Variation des Substituenten R kann die Stabilität der Ligand-Metall-Bindungen und der sterische Schutz der Reaktionszentren variiert werden. Die variable Geometrie des Ligandrückgrates, all-„C“,^[120, 121] tri-„Si“^[122, 123] und all-„Si“^[123, 124] ermöglicht es, optimal auf die unterschiedliche Größe der Metallzentren der Titantriade zu reagieren.



Schema 27. Tripodale Trisamidoliganden mit variablem Rückgrat (M = Metall der Gruppe 4; R = Silyl, Aryl, Alkyl; Si' = Me₂Si).

Die Umsetzungen der durch solche Tripodliganden stabilisierten Monochlorokomplexe des Titans, Zirkoniums und Hafniums mit K[(C₅H₅)M'(CO)₂] (M' = Fe, Ru) lieferten Heterozweikernkomplexe mit unverbrückten Metall-Metall-Bindungen (Schema 28).^[125] Diese Zweikernverbindungen

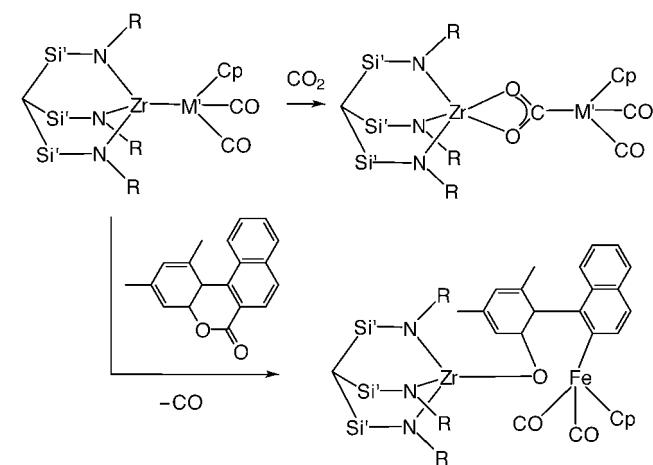


Schema 28. Insertion von Methylisocyanid in polare Metall-Metall-Bindungen (M = Ti, Zr, Hf; M' = Fe, Ru; Si' = Me₂Si).

reagieren beispielsweise mit Methylisocyanid unter Insertion und sind Beispiele für eine Dimetallvariante der α -Addition.^[126]

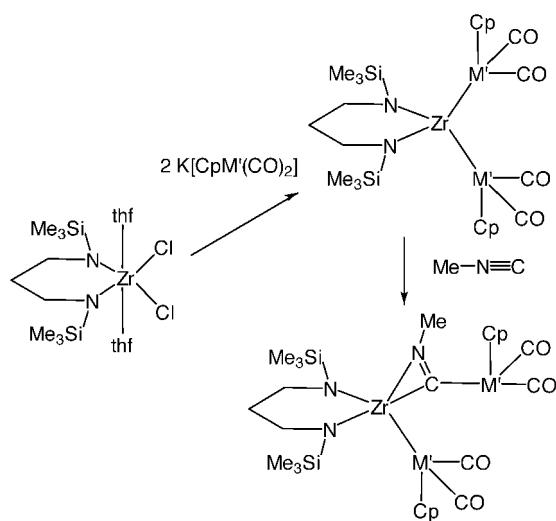
Die allgemeine Anwendbarkeit des Konzepts der Stabilisierung von Bindungen zwischen Metallen der Gruppe 4 und späten Übergangsmetallen durch den Einsatz von mehrzähnigen Amidoliganden wurde auch durch die Synthese stabiler Ti-Co-Komplexe gezeigt.^[127] Die Natur von Metall-Metall-Bindungen zwischen Metallen der Titantriade und späten Übergangsmetallen ist primär als klassische σ -Bindung aufzufassen. Fenske-Hall-Rechnungen am System [HC(CH₂NH)₃TiFe(CO)₂Cp] deuten allerdings auch auf π -Donor-Acceptor-Wechselwirkungen,^[128] die zur Stabilisierung der Metall-Metall-Bindung beitragen. Dieser partielle Mehrfachbindungscharakter ist stärker ausgeprägt als in entsprechenden Sn-Fe-Bindungen und wird durch energetisch tiefliegende π -Acceptororbitale am Titanzentrum begünstigt. Zusätzliche π -Bindungsanteile sind in Übereinstimmung mit einer eingeschränkten Rotation beider Komplexfragmente um den Vektor der Metall-Metall-Bindung.^[125] Rotationsbarrieren können jedoch auch von sterischen Wechselwirkungen der Ligandperipherien diktiert werden. Eine qualitativ hochwertige Beschreibung der Bindungspolarität in unverbrückten Ti-Co- sowie Zr-Co-Dimetallkomplexen^[129] gelingt durch die Bader-Analyse der Elektronendichte (Baders AIM)^[130] und Elektronenlokalisierungsfunktionen (ELFs).^[131] Die hohen Partialladungen der Komplexfragmente betonen dabei den stark polaren Charakter der Ti-Co-Bindung. Durch die Verwendung von polycyclischen Amidoliganden sind die Dimetallkomplexe nicht nur kinetisch inert, sondern auch thermodynamisch stabiler.

Eine interessante Dimetallaktivierung (Schema 29, oben) von reaktionsträgen Verbindungen findet bei der Umsetzung von Zr-M'-Dimetallkomplexen (M' = Fe, Ru) mit Heteroalalenen wie beispielsweise Kohlendioxid statt.^[132] Sowohl der Bindungsmodus als auch die Diemetallaktivierung sind ungewöhnlich für Kohlendioxid.^[133] Die Umsetzung von Zr-Fe-Dimetallkomplexen mit Lactonen führt zur Ringöffnung mit anschließender Decarbonylierung, wobei das Lacton von beiden Metallzentren simultan und damit kooperativ aktiviert wird (Schema 29, unten).^[134]



Schema 29. Kooperative Reaktivität von Heterozweikernkomplexen (M' = Fe, Ru; R = C₆H₄F; Si' = Me₂Si).

Verwendet man Bis(amido)-Chelatliganden anstelle der Tripodliganden, so ergibt sich die Möglichkeit, die beiden verbleibenden Chloroliganden zur Herstellung dreikerniger Komplexe zu nutzen (Schema 30).^[135] Analoge metallocenstabilisierte Verbindungen^[119b,c] sind extrem instabil, beispiels-



Schema 30. Heterodreikernkomplexe und selektive Insertion von Methylisocyanid ($M' = \text{Fe, Ru}$).

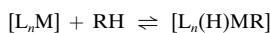
weise treten Reaktionen mit den Cp-Liganden des Zirconiumfragments auf. Die beiden $[\text{M}'(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]$ -Einheiten ($M' = \text{Fe, Ru}$) können auch nacheinander eingeführt werden. Allerdings gelingt es nicht, durch Verwendung unterschiedlicher Kaliumsalze gemischte Zr-Fe-Ru-Komplexe herzustellen. Eine selektive Umsetzung mit einem Äquivalent Methylisocyanid ist möglich.

Unverbrückte polare Metall-Metall-Bindungen lassen sich durch geeignete Amidoliganden kinetisch und thermodynamisch stabilisieren und ermöglichen somit Einblicke in die Reaktivität solcher Verbindungen und in die einzelnen Schritte einer kooperativen Aktivierung.

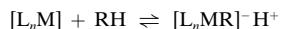
3.5. C-H-Aktivierung an d^0 -Metallzentren

Die C-H-Aktivierung an d^0 -Metallzentren kann man sehr gut an Komplexen des Typs $[(t\text{Bu}_3\text{SiNH})_3\text{MR}]$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr}; \text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) untersuchen, da diese Komplexe Kohlenwasserstoffe reversibel eliminieren.^[136] Die durch Übergangsmetallkomplexe vermittelte C-H-Aktivierung ist eines der faszinierendsten Teilgebiete der Organometallchemie.^[137, 138] Zahlreiche elektronisch ungesättigte Metallkomplexe können die C-H-Bindung auf unterschiedliche Art und Weise aktivieren:

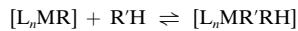
1) Oxidative Addition an ein spätes Übergangsmetall^[139, 140]



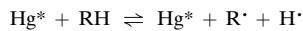
2) Heterolytische Aktivierung durch späte Übergangsmetalle in polaren Medien^[141–143]



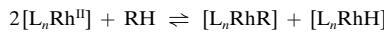
3) σ -Bindungsmetathese (frühe^[25a, 144, 145] und späte Übergangsmetallkomplexe^[146])



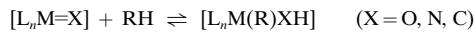
4) Homolytische Spaltung durch UV-angeregte Quecksilberatome (Hg^*)^[147]



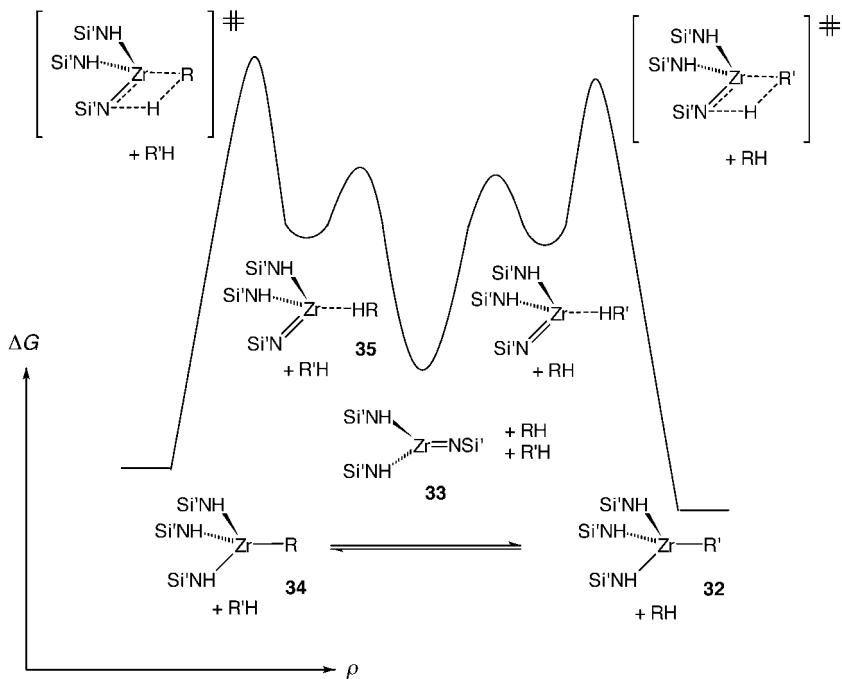
5) Aktivierung an Porphyrin-Rh^{II}-Komplexen^[148]



6) 1,2-Addition an $\text{M}=\text{X}$ -Systeme ($\text{X} = \text{O, NR}^{[149]}$ $\text{NR}^{[136, 150]}$ und $\text{CRR}'^{[151]}$)



Die hier aufgeführten Möglichkeiten zur C-H-Aktivierung kann man prinzipiell noch in radikalisch ablaufende Mechanismen ohne intermediäre R-H-Bindung und konzertierte Prozesse mit einer solchen Wechselwirkung unterteilen. Zur letztgenannten Kategorie gehört auch die Aktivierung von C-H-Bindungen an Imido- d^0 -Metallkomplexen (Schema 31).^[152] Verbindungen des Typs **34** können auf drei Wegen hergestellt werden: durch Salzeliminierungen unter Verwendung von Lithiumalkylen oder Grignard-Reagentien, durch die Addition von ungesättigten Substraten an das Metallhydrid und durch C-H-Bindungsaktivierungen. Im Falle der C-H-Aktivierung wird durch thermische 1,2-R'H-Eliminierung



Schema 31. C-H-Aktivierung durch reversible 1,2-R-H-Eliminierung ausgehend von $[(t\text{Bu}_3\text{SiNH})_3\text{ZrR}]$ ($\text{Si}' = t\text{Bu}_3\text{Si}; \text{R} = \text{Alkyl}$).

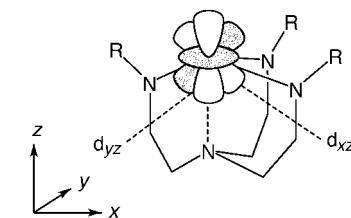
rung das Intermediat **33** aus **32** gebildet und die sich anschließende 1,2-RH-Addition liefert **34**. Kinetische Untersuchungen zur 1,2-RH-Eliminierung und -Addition ermöglichen Einblicke in den Mechanismus dieser C-H-Aktivierungen (Schema 31). Die Isolierung und Charakterisierung des THF-Komplexes von **33** bestätigt die Existenz eines solchen Intermediats. Untersuchungen mit deuterierten Verbindungen (primärer kinetischer Isotopeneffekt) ergaben Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten der 1,2-RH- und der 1,2-RD-Eliminierung, aus denen ein fast linearer H-Atom-Transfer^[153] und ein konzertierter C-H-Bindungsbildungs-/N-H-Bindungsbruch-Prozess unter Bildung eines viergliedrigen Übergangszustandes folgt. Durch Messung des sekundären kinetischen Isotopeneffektes wird die Existenz eines viergliedrigen Übergangszustandes mit einer gering deformierten Methylgruppierung bestätigt. Ein linearer Zusammenhang zwischen ΔG° des 1,2-RH-Eliminierungsschrittes und den RH-Protonenaffinitäten belegt die Existenz von **35** als Intermediat des Eliminierungs- und Aktivierungsschrittes. Betrachtet man die Bindung eines Alkans oder Arens an ein d⁰-Zentrum in Analogie zur Deprotonierung einer RH-Einheit, ist eine derartige Korrelation auch zu erwarten. Die berechnete Gesamtenergie des hypothetischen Moleküls $[(\text{H}_2\text{N})_2\text{HN}=\text{Zr}(\eta^2\text{-CH}_4)]$ bezogen auf die von $[(\text{H}_2\text{N})_2\text{Zr}=\text{NH}] + \text{CH}_4$ spiegelt einen beträchtlichen Energiegewinn durch die Methankoordination wider.^[154] Interessant ist auch der Vergleich mit d⁸-Systemen, wo Alkankomplexe als Intermediate der Aktivierung von C-H-Bindungen diskutiert werden.^[155] Ein solches Zwischenprodukt konnte direkt nachgewiesen werden.^[156] Der Ablauf der 1,2-RH-Eliminierung und -Aktivierung ist in Schema 31 zusammengefasst. Gegenwärtige Untersuchungen zur C-H-Bindungsaktivierung in homogenen Systemen sind vielseitig ausgerichtet.^[157] Um eine anwendungsorientierte Nutzung der C-H-Bindungsaktivierungen zu ermöglichen, müssen katalytische Prozessführungen mit der Funktionalisierung von Substraten gekoppelt sein. Die radikalische Oxidation von Kohlenwasserstoffen ist hierbei die bedeutendste Anwendung, wobei die Selektivität der Transformationen ein Problem bildet. Die von Wolczanski et al. publizierten Ergebnisse^[152] ermöglichen Einblicke in mechanistische Details. Über Untersuchungen zur Selektivität von C-H-Aktivierungen an Titan-d⁰-Komplexen wurde bereits berichtet, wobei man Alkoxyliganden zur Stabilisierung des hohen Oxidationszustandes verwendete.^[158]

4. Vanadium, Niob und Tantal

4.1. Substrataktivierung an „halbnackten“ Komplexen

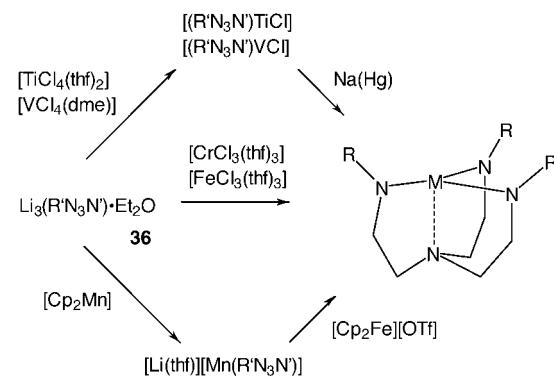
Trisamidoaminliganden^[17, 18] koordinieren Übergangsmetalle vierzählig, wobei es zur Bildung eines sterisch abgeschirmten C₃-symmetrischen Reaktionszentrums kommt, in dem prinzipiell drei Orbitale zur Substrataktivierung zur Verfügung stehen (Schema 32). Zwei davon können als π -Orbitale (d_{xy} und d_{yz}) und eines kann als σ -Orbital (d_{z²}) aufgefasst werden.^[18]

In trigonal-monopyramidalen M^{III}-Komplexen des Typs $[(t\text{BuMe}_2\text{Si}^*\text{N}_3\text{N}^*)\text{M}]$ (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe; tBuMe₂Si^{*}N₃N^{*} =



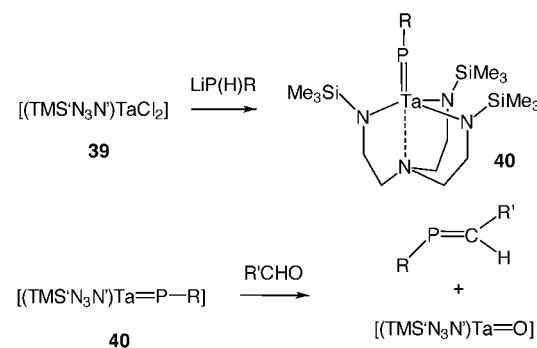
Schema 32. Orbitalverhältnisse des Trisamidoamin-Komplexfragments.

$[(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}](\text{H}_3\text{C})_2\text{SiN}(\text{CH}_2)_2\text{}_3\text{N}$ -Trianion), die gemäß Schema 33 synthetisiert werden können, ist diese „reaktive Tasche“ leer, und man kann so „halbnackte“ Übergangsmetallkomplexe stabilisieren.^[159] Bemerkenswert ist der Befund, dass die direkte Salzmetathesereaktion zwischen **36** und



Schema 33. Synthese von „halbnackten“ Übergangsmetallkomplexen (R = tBuMe₂Si, M = Ti (**37**), V, Cr, Mn; R = Me₃Si, M = V (**38**)). R'N₃N' = [RN(CH₂)₂]₃N-Trianion; dme = 1,2-Dimethoxyethan; Tf = F₃CSO₂.

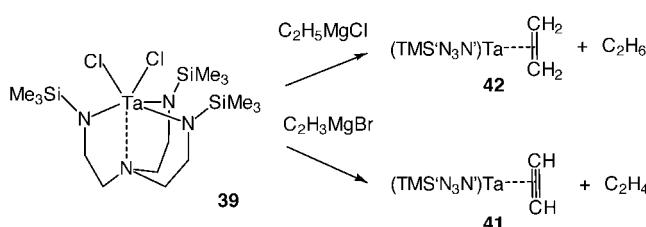
VCl₃- sowie TiCl₃-Addukten nicht zum gewünschten Endprodukt führt. Der Titankomplex **37** bindet CO reversibel, was für d¹-Komplexe ungewöhnlich ist.^[160] Die reaktive Tasche des verwendeten Komplexes **38** ist für die oxidative Addition von Substraten prädestiniert. So reagiert **38** mit Aziridinen, Iminen sowie Aziden zu Imidokomplexen und mit Propylenoxid, elementarem Selen sowie Schwefel und TePMe₃ zu den entsprechenden Chalkogenidkomplexen $[(\text{TMS}'\text{N}_3\text{N}')\text{V}=\text{X}]$ ($\text{TMS}'\text{N}_3\text{N}' = [(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiN}(\text{CH}_2)_2\text{}_3\text{N}$ -Trianion; X = O, S, Se, Te).^[161] Analoge Tantalverbindungen können durch Umsetzungen von **39** mit einem Äquivalent $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiELi}(\text{thf})_2]$ (E = Se, Te) erhalten werden (Schema 34).^[162] Zurzeit besteht im Hinblick auf die Herstellung



Schema 34. Phosphinidentantal(v)-Komplexe als Phospha-Wittig-Reagenzien (R = Ph, tBu; R' = tBu).

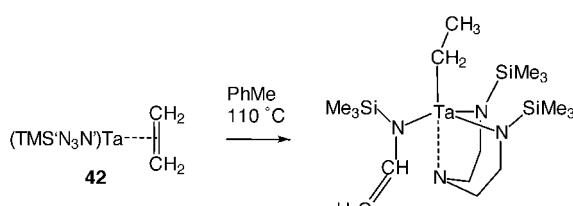
von Dünnschichthalbleitern ein großes Interesse an terminalen Chalkogeniden, besonders an solchen der höheren Homologen.^[163] Die Umsetzung von **39** mit LiPFR liefert Phosphanidentantal(v)-Komplexe wie **40** (R = Ph, Cyclohexyl (Cy), *t*Bu), die mit Aldehyden glatt unter Bildung von Phosphaalkenen reagieren (Schema 34).

Phosphaalkene,^[164] die entweder durch Konjugation^[165] oder durch sterisch anspruchsvolle Substituenten^[166] stabilisiert werden, können durch Silylgruppenwanderung^[165] oder Dehydrohalogenierung^[166] hergestellt werden. Am Komplexfragment gebundene Phosphaalkene sind durch Phospha-Wittig-Reaktionen zugänglich.^[167] In Schema 34 ist ein neuer Weg zur Herstellung von Phosphaalkenen skizziert. Interessant ist die Möglichkeit, den Substituenten R zu modifizieren.^[168] Im ersten Schritt wird hier in Gegenwart von Lithium im Überschuss „[(TMS'N₃N')Ta=PLi]“ gebildet, was sich bei tiefen Temperaturen selektiv mit R'X (X = Cl, Br; R' = Me, *n*Bu, SiMe₃, SiMe₃Ph) umsetzen lässt. Die Reaktionen von **39** mit Lithiumalkylen sowie Grignard-Reagentien verlaufen ungewöhnlich.^[169] Im Falle von MeLi kann ein Bisalkylkomplex isoliert werden und die Umsetzung mit C₆H₅CH₂MgCl liefert einen Alkyldenkomplex durch α -Eliminierung.^[170] Analog geben Lithiumamide glatt den entsprechenden Imidokomplex. Ethyl- und Vinyl-Grignard-Reagentien reagieren mit **39** zum Ethylen- bzw. Acetylenkomplex (Schema 35). Dabei wird Ethan bzw. Ethylen eliminiert.



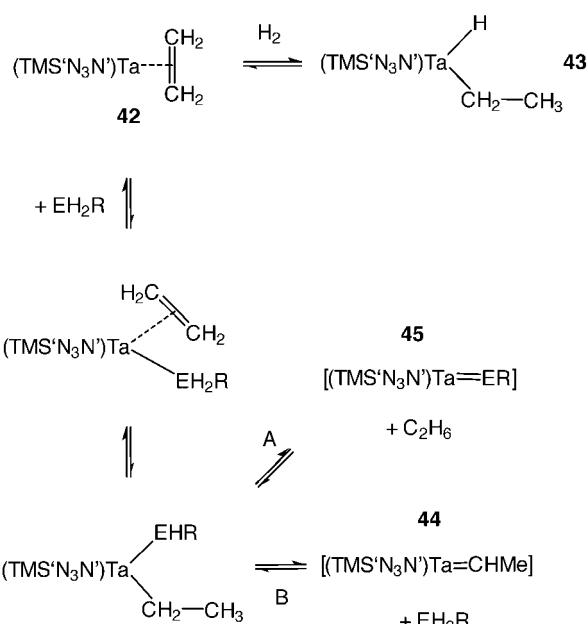
Schema 35. Ethylen- und Acetylentantalkomplexe durch Ethylen- bzw. Acetyleneliminierung.

Anders als **41**, das sehr stabil und unreaktiv ist, wandelt sich **42** in Lösung (Toluol) bei Raumtemperatur gemäß einer Reaktion erster Ordnung durch Ligandzersetzung um (Schema 36). Bemerkenswert ist hierbei, dass es nicht zum Si-N-Bindungsbruch kommt. **42** ist eine exzellente Ausgangsver-



Schema 36. Mögliche Reaktion von Trisamidoaminliganden.

bindung zur Bildung eines reaktiven [(TMS'N₃N')Ta]-Komplexfragments und reagiert beispielsweise reversibel mit Wasserstoff zu **43** (Schema 37). Eine katalytische Menge an Phenylphosphan wandelt **42** in **44** um, eine stöchiometrische



Schema 37. Vorgeschlagener Mechanismus der Umsetzung von $[(\text{TMS}'\text{N}_3\text{N}')\text{Ta}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ mit EH_2R ($\text{E} = \text{N, P, As}$).

Menge Anilin gibt den entsprechenden Imidokomplex und Trimethylsilylarsin einen instabilen Arsinidenkomplex analog zu **45**. Der Mechanismus der Umsetzungen von **42** mit Aminen, Phosphanen und Arsenen ist in Schema 37 zusammengefasst. Für $\text{E} = \text{P}$ tritt der Reaktionsweg A nicht auf, und es genügt eine katalytische Menge an Phosphan, um selektiv zum Carbenkomplex zu kommen. Ist $\text{E} = \text{N}$ oder As , so wird der Reaktionsweg A bevorzugt.

Ähnliche Imido-, Phosphaniden- und Arsinidenkomplexe wurden von Wolczanski et al. unter Verwendung des Tri(siloxo)tantalkomplexrumpfes beschrieben.^[171]

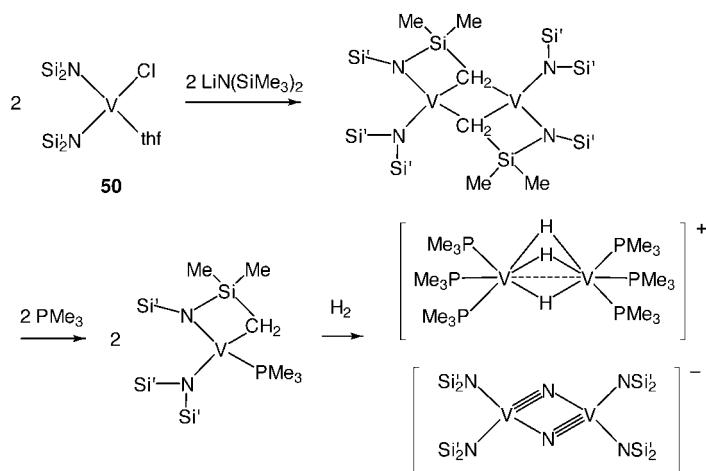
4.2. Zur Chemie von Komplexen niedervalenten Vanadiums

Disproportionierungs- und Elektronentransferreaktionen sind die am häufigsten beobachteten Reaktionswege, wenn Komplexverbindungen, deren Metalle sich in instabilen Oxidationszuständen befinden, zerfallen. Eine mögliche Strategie, um ungewollte Disproportionierungsreaktionen zu verhindern, ist das Einbetten des Metallzentrums in eine inerte organische Matrix. So sollten nur wenige Möglichkeiten offen bleiben, das molekulare Ensemble umzuorganisieren und dabei den Oxidationszustand zu modifizieren. Diese Herangehensweise ist biologischen Systemen entlehnt und wurde in der Vergangenheit angewendet, um Übergangsmetallkomplexe von Metallen in ungewöhnlichen Oxidationszuständen zu isolieren.^[172] Zur Stabilisierung von Komplexen niedervalenten Vanadiums eignen sich sterisch anspruchsvolle, einzähnige Silyl- oder Alkylamide sowie zweizähnige Liganden wie Amidinate. Die Reaktivität von Vanadium(II)-Amidinatokomplexen ist nur schlecht verstanden, da kleinste Änderungen des sterischen Anspruchs dieser Liganden die

Bevorzugung unterschiedlicher Reaktionskanäle zur Folge hat. Ein faszinierendes Gebiet ist die Chemie von Vanadium(II)-Komplexen, da solche Verbindungen N_2 fixieren können^[173] und kurze V-V-Dreifachbindungen aufweisen.^[174] Vanadiumkomplexe interessieren auch als Olefinpolymerisationskatalysatoren.^[84] Die Produkte der Umsetzungen von **46** und **47** mit $[(\text{tmida})\text{VCl}_2]$ ($\text{tmida} = N,N,N',N'$ -Tetramethyl-ethylendiamin) sowie $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ unterscheiden drastisch voneinander (Schema 38), obwohl sich die beiden Liganden sterisch nur geringfügig unterscheiden.^[175]

Reduziert man statt **48** den analogen Komplex **49** mit NaHBET_3 in Toluol, kommt es zur Bildung eines Distickstoffkomplexes (Schema 38).^[176] Vanadium(III)-Alkyl- und -Allylkomplexe sind durch Umsetzung von **49** mit Alkyl- oder Allyl-Grignard-Reagentien in guten Ausbeuten erhältlich^[177] und zeichnen sich durch eine außergewöhnliche thermische Stabilität aus.

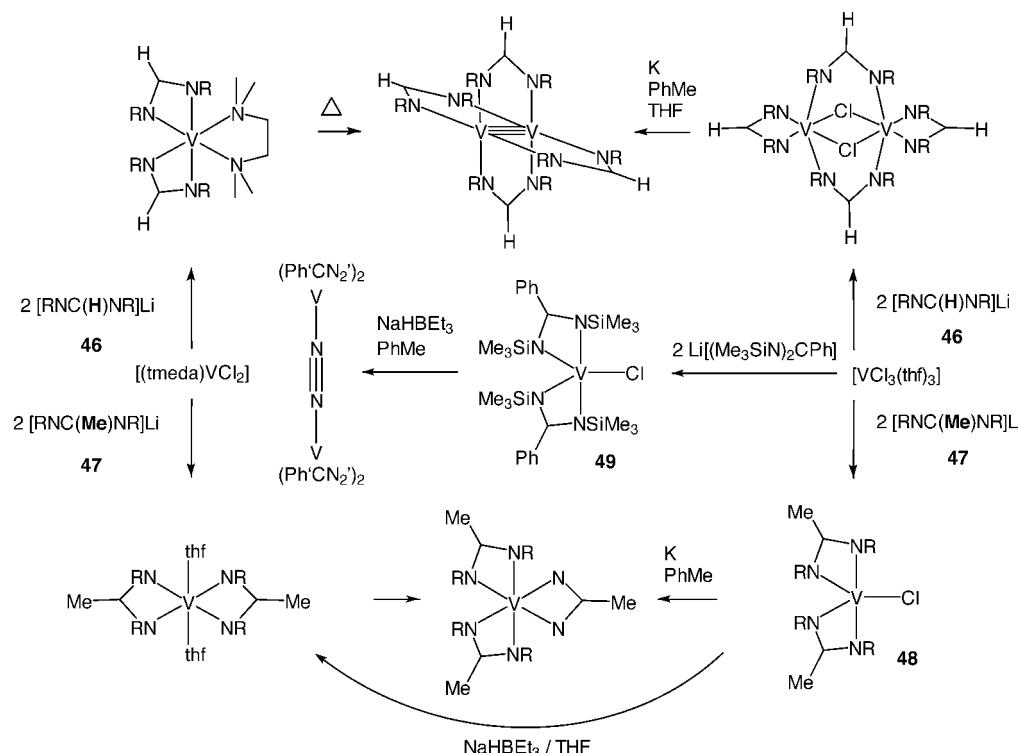
Der klassische Bis(trimethylsilyl)amidoligand, der von Bradley et al. in die Vanadiumchemie eingeführt wurde,^[178] verhält sich nicht inert und neigt zur σ -Bindungsmetathese unter Bildung eines Vanadacyclobutans (Schema 39, oben).^[179] Diese V-C-Bindung ist sehr reaktiv.^[180] So werden beispielsweise Isocyanide,^[181] CO und Alkine aktiviert bzw. insertiert^[179, 182] und die partielle Hydrierung von Pyridin wird vermittelt.^[182] Besonders bemerkenswert ist die Reaktion des Vanadacyclobutans mit H_2 in Gegenwart von PMe_3 (Schema 39, unten).^[183] Die Hydridoeinheit wird wahrscheinlich durch Hydrogenolyse sowohl der V- CH_2 - als auch der V-N(SiMe_3)₂-Bindung gebildet. Dafür spricht, dass $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ als Nebenprodukt auftritt. Silane werden nicht gebildet, was die Vermutung stützt, dass die Nitridoliganden des Anions aus molekularem Stickstoff stammen, der bei der Hydrierung



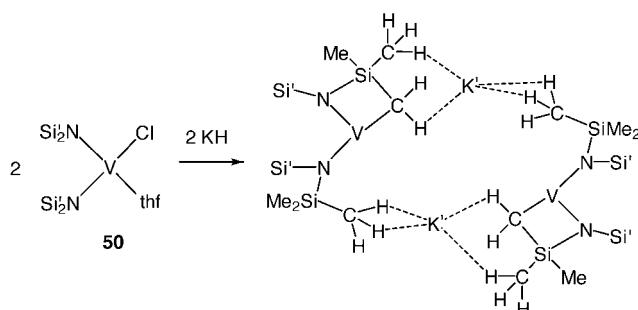
Schema 39. Reaktivität von Silylamidovanadium(III)-Komplexen ($\text{Si}' = \text{SiMe}_3$).

zugegen ist. Die Isolierung eines Distickstoffintermediats gelang allerdings nicht. Analoge Experimente ohne N_2 ergaben lediglich pyrophore Öle, deren Charakterisierung aufgrund des Paramagnetismus dieser Verbindungen Schwierigkeiten bereitete. Ausgehend von **50**^[184] lässt sich durch Umsetzung mit MgMe_2 der entsprechende Alkylkomplex synthetisieren,^[185] dessen Reaktivität systematisch und ausführlich untersucht wurde.^[185, 186] Interessant ist die Reaktion von **50** mit KH , wobei es durch agostische C-H...Kalium-Wechselwirkungen unter Bildung einer V_2K_2 -Anordnung zur supramolekularen Organisation kommt (Schema 40).^[187]

Bei der Verwendung von Aryl- und Alkylamidoliganden anstelle des $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Anions wird ein Vanadium- N_2 -Kom-

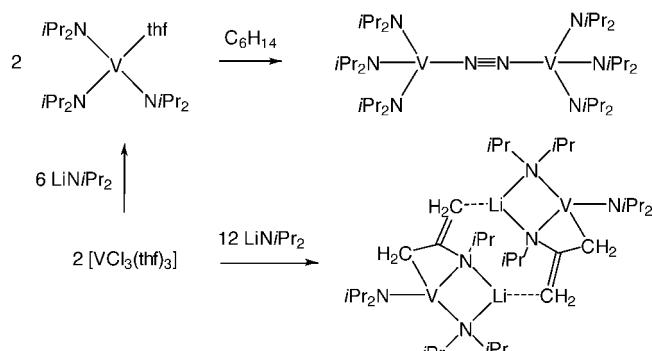


Schema 38. Reaktivität von Amidinatovanadiumkomplexen in Abhängigkeit von kleinsten Ligandenvariationen.



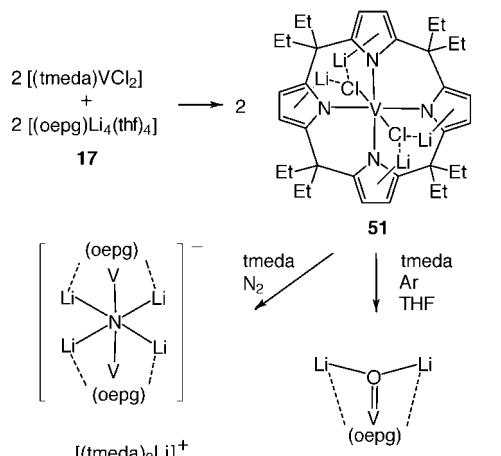
Schema 40. Supramolekulare Organisation durch agostische C-H...Kaliump-Wechselwirkungen ($\text{Si}' = \text{SiMe}_3$; $\text{K}' = \text{K}(\text{thf})_2$).

plex isoliert (Schema 41).^[188] Ein isostruktureller Nb-Distickstoffkomplex kann durch Cy_2N -Liganden stabilisiert werden.^[189] Setzt man bei der Umsetzung von $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ mit LiNiPr_2 das lithiierte Amin im Überschuss (sechs Äquivalente) ein, kommt es zur C-H-Aktivierung des Amidoliganden und zur Bildung eines Vanadatkomplexes (Schema 41).



Schema 41. Reaktivität von Alkylamidovanadium(III)-Komplexen.

Bei der Reaktion von **17** mit $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ in Toluol (Raumtemperatur) bildet sich ein Inolatkomplex, wobei THF fragmentiert und C_2H_6 eliminiert wird.^[190] Die Umsetzung von **17** mit $[(\text{tmeda})\text{VCl}_2]$ liefert den hochreaktiven Komplex **51** (Schema 42),^[191] in dem das Vanadiumzentrum ideal oktaed-



Schema 42. Reaktivität von oepg-Vanadiumkomplexen.

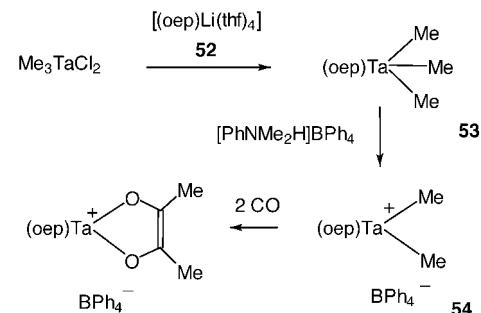
risch von vier N- und zwei Cl-Atomen umgeben ist. **51** reagiert in Gegenwart von tmeda mit N_2 zum Nitridocluster und mit THF unter Ausschluss von Distickstoff zum terminalen Oxokomplex.

Generell kann man sagen, dass Amidokomplexe des niedervalenten Vanadiums sehr reaktiv sind, sich die Amidoliganden selten inert verhalten und die vielfältigen Aktivierungsreaktionen derzeit wenig verstanden sind. Eines der Hauptprobleme scheint der häufig auftretende Paramagnetismus zu sein, der gezielte Untersuchungen der Komplexverbindungen in Lösung sehr kompliziert gestaltet.

4.3. Verbindungen mit Metallen im hohen Oxidationszustand und die Analogie zur Gruppe 4

Anders als bei Vanadium beobachtet man bei den höheren Homologen dieser Triade die Tendenz, dass der höhere Oxidationszustand stabiler ist. Niob- und Tantalverbindungen fristen im Vergleich zu Metallkomplexen der Gruppe 4 ein Schattendasein. Bemerkenswert ist der erste Ditantalkomplex mit einer Ta-Ta-Bindung, die nicht durch weitere Brückenliganden stabilisiert ist.^[192] Bei der Umsetzung von TaCl_5 mit vier Äquivalenten LiNCy_2 entsteht ein Homodimetallkomplex mit einer unverbrückten Ta-Ta-Bindung. Der Metall-Metall-Abstand beträgt $2.8484(7)$ Å.

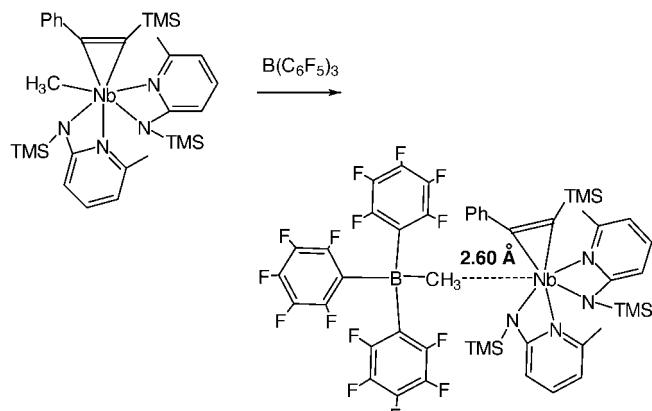
Einen effizienten Einstieg in die Tantal-Porphyrinchemie ermöglicht Me_3TaCl_2 , das mit **52** zu **53** reagiert (Schema 43).^[193] Salzeliminierungsroute unter Verwendung von



Schema 43. CO-Insertion und -Kupplung an kationischen Tantalkomplexen.

TaCl_5 versagen dagegen. **53** kann mit $[\text{PhNMe}_2\text{H}] \text{BPh}_4$ zu **54** umgesetzt werden, das als ein Porphyrinanalogen zu Schrocks Dimethyltantalocen-Kation^[194] aufgefasst werden kann. **54** reagiert nicht mit Ethylen, Aceton oder CO_2 , jedoch glatt mit CO zum Endiolatkomplex. Benzamidinatantalkomplexe sind auf analogem Wege zugänglich.^[195] Ausgangsverbindung der Wahl ist wieder Me_3TaCl_2 .

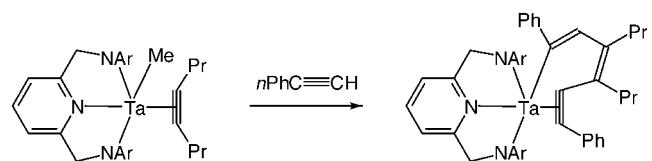
Umsetzungen mit Olefinen oder gar deren Polymerisation gelingt trotz einer Analogie zu kationischen Metallocenen der Gruppe 4 nicht. Essentiell scheint hierfür die partielle Abstraktion einer Methylgruppe zu sein, die unter Verwendung von Aminopyridinoliganden und Alkinniobkomplexen gelingt (Schema 44).^[196] Solche Verbindungen polymerisieren Ethylen als „Einkomponentensystem“ und dimerisieren hö-



Schema 44. Partielle Abstraktion einer Methylgruppe in Aminopyridin(TMS-Ap)-Alkinkomplexen des Niobs zur Bildung ethylenpolymerisationsaktiver Systeme.

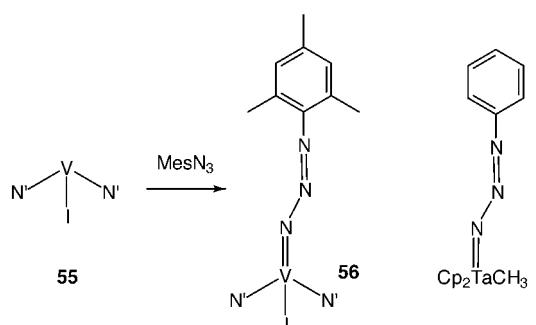
here Olefine selektiv, beispielsweise 1-Buten zu 2-Ethylhexen in Gegenwart von MAO.

Alkintantalkomplexe mit Pyridin-Diamido-Liganden sind geeignete Modellsysteme, um den Mechanismus der Koordinationspolymerisation von Alkinen zu untersuchen, weil es hier zu einer sukzessiven Alkininsertion und -verknüpfung innerhalb der Koordinationssphäre des Tantals kommt (Schema 45).^[197]



Schema 45. Sequentielle Alkininsertion und -verknüpfung ($\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$).

Eine der Standardreaktionen zur Herstellung von Imido-komplexen ist die Umsetzung eines organischen Azids mit einem Metallkomplex, der zur Zwei-Elektronen-Oxidation befähigt ist.^[198] Obwohl Organoazidkomplexe als Intermedia-te solcher Reaktionen angenommen wurden, konnte bisher keiner vollständig charakterisiert werden.^[199] Die Isolierung einer derartigen Verbindung (**56**) gelingt durch den Einsatz des Amido-Iodid-Vanadiumkomplexes **55** und Mesitylazid bei tiefen Temperaturen (Schema 46).^[200] Das so entstandene,



Schema 46. Diazaenylimidokomplexe ($\text{N}' = \text{N}[\text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3][3,5\text{-}(\text{F},\text{Me})\text{C}_6\text{H}_3]$).

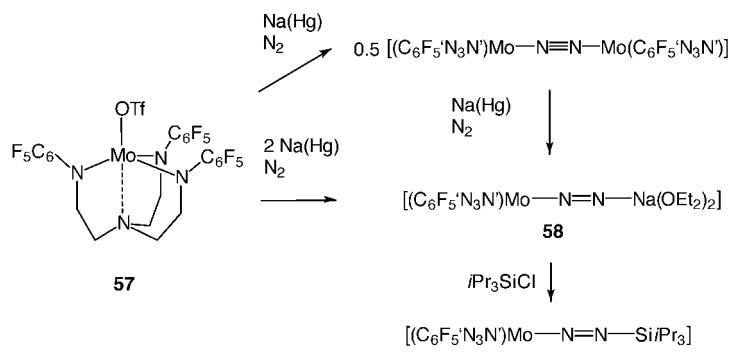
komplexgebundene MesN_3 kann als ein Diazaenylimidoligand aufgefasst werden (Schema 46, links). **56** eliminiert bei Temperaturen oberhalb von 50°C N_2 und wandelt sich zum entsprechenden Mesitylimidokomplex um. Gleichzeitig wurde die Stabilisierung eines solchen Intermediats unter Verwendung des $[\text{Cp}_2\text{TaCH}_3]$ -Komplexfragments publiziert (Schema 46, rechts).^[201]

Von Arnold et al. wurde eine Vielzahl von gemischten Chalkogenid-Chalkogenolat-Verbindungen des Vanadiums hergestellt und umfassend strukturell sowie spektroskopisch charakterisiert. Beachtenswert ist die Systematik der chemischen Verschiebungen in den ^{51}V -NMR-Spektren derartiger Amidokomplexe,^[202] die beispielsweise eine Quantifizierung elektronischer Unterschiede zwischen terminalen Oxo-, Seleeno- und Telluroliganden ermöglicht.

5. Chrom, Molybdän und Wolfram

5.1. Die Spaltung der N-N-Dreifachbindung

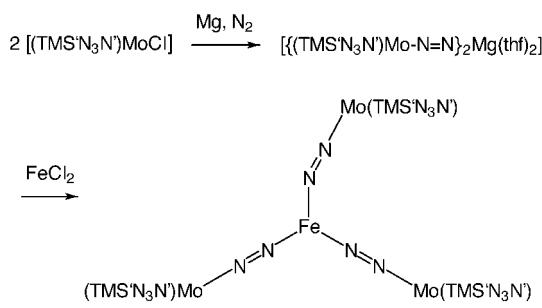
Trisamidoaminkomplexe vom Typ $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{N}_3\text{N}')\text{MCl}]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$; $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}_3\text{N}' = [\text{F}_5\text{C}_6\text{N}(\text{CH}_2)_2]_3\text{N}$ -Trianion) sind in guten Ausbeuten durch Salzeliminierung zugänglich, wobei Et_3N als Base fungiert.^[203] Die Reaktion des entsprechenden Molybdänkomplexes mit TMSOTf liefert **57**, dessen Reduktion mit einem oder zwei Äquivalenten $\text{Na}(\text{Hg})$ in Gegenwart von N_2 zu Distickstoffkomplexen führt (Schema 47). Bemerkenswert



Schema 47. Zweikernige und partiell reduzierte Distickstoffkomplexe.

ist hierbei, dass man N_2 schrittweise aktivieren und anschlie-ßend teilweise reduzieren kann. Ähnliche, partiell reduzierte Distickstoffliganden wurden bereits für Vanadiumkomplexe beschrieben.^[204] Die Umsetzung von **58** mit $i\text{Pr}_3\text{SiCl}$ gibt **59** und unterstreicht den nucleophilen Charakter des β -Stickstoffatoms von **58** sowie die Stabilität des $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{N}_3\text{N}')\text{Mo}(\text{N}_2)]$ -Fragments. Interessant ist hier ein Ver-gleich mit dem Nitrogenasezentrum von *Azotobacter vine-landii*. Dessen Kristallstrukturanalyse^[205] ermöglichte erst-malig detaillierte Einblicke in den Aufbau derartiger Enzyme und warf die Frage auf, ob die Distickstoffaktivierung am Fe- oder am Mo-Zentrum stattfindet.^[206] Molybdän ist hierbei von drei Schwefelatomen, einem N-Donor, dem Histidinrest und Homocitrat koordiniert. Als Hauptargument gegen eine Aktivierung am oktaedrisch koordinierten Mo-Zentrum wird

dessen koordinative Sättigung diskutiert. Eine Ligandabspaltung beispielsweise durch Protonierungs- oder Elektronen-transferprozesse muss jedoch in Betracht gezogen werden. Fasst man die Umgebung des Molybdänatoms im Nitrogen-asezentrum als eine Kombination aus drei anionischen Sulfidfunktionen und einem N-Donor auf, ergeben sich Parallelen zum $[(C_6F_5'N_3N')Mo]$ -Fragment, das durch drei anionische Amido- und eine N-Donorfunktion stabilisiert wird. Daraus lässt sich die Hypothese ableiten, dass die $[(.,S_3N^{\bullet-})Mo^{III}]$ -Einheit des Enzyms durch Homocitrat-Abspaltung analog zum $[(C_6F_5'N_3N')Mo]$ -Fragment N_2 aktivieren könnte. Im letztgenannten Fall wurde nicht Homocitrat, sondern der anionische Triflatligand reduktiv entfernt. Die Frage, ob N_2 im $[(C_6F_5'N_3N')Mo]$ -System durch ein d^3 - oder ein d^4 -Zentrum fixiert wird, kann jedoch nicht sicher beantwortet werden. Eine Aktivierung am Molybdän(III)-Fragment erscheint dennoch plausibel, da bei der Umsetzung von $[MoCl_3(thf)_3]$ mit „ $Li_3(tBuMe_2SiNCH_2CH_2)_3N$ “ in Gegenwart von N_2 ein Distickstoffkomplex entsteht.^[207] Interessant im Hinblick auf Analogien zu Fe-Mo-Nitrogenasezentren sind auch Heterozweikernkomplexe mit einem Distickstoffliganden als Brücke zwischen dem Eisen- und dem Molybdänzentrum. Eine strukturell interessante Verbindung dieser Art entsteht durch eine ungewöhnliche Salzeliminierung (Schema 48).^[208] Darauf hinaus wurde auch über Synthese und Struktur eines Uran-Molybdän-Distickstoffkomplexes berichtet.^[209]



Schema 48. Ein ungewöhnlicher Fe-Mo-Distickstoffkomplex.

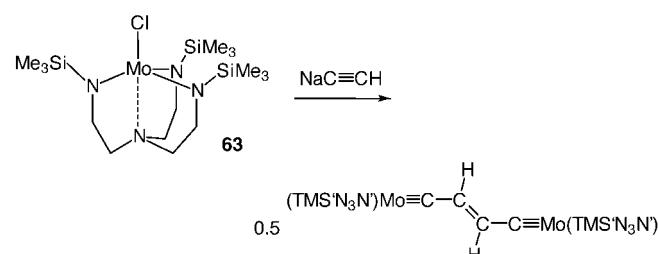
Die Aktivierung und die partielle Reduktion von N_2 gelingt am $[(C_6F_5'N_3N')Mo]$ -Komplexfragment, eine Spaltung der N-N-Dreifachbindung jedoch nicht.^[210] Hierzu eignet sich **60** (Schema 49).^[211] Setzt man **60** bei $-35^{\circ}C$ einer N_2 -Atmosphäre aus, bildet sich der violette Distickstoffkomplex **61**, welcher sich mit einer Halbwertszeit von 35 min bei $30^{\circ}C$ in zwei Äquivalente des Nitridokomplexes **62** umwandelt.^[212] Die gleiche Umsetzung in einer $^{15}N_2$ -Atmosphäre liefert isotopenmarkiertes **62**, was die Herkunft des Nitridoliganden beweist. Die thermodynamische Triebkraft der Distickstoffspaltung ist die Bildung eines Nitridokomplexes, denn die

Metall-Stickstoff-Dreifachbindung ist eine der stabilsten Metall-Ligand-Bindungen überhaupt.^[213] Eine umfangreiche strukturelle Charakterisierung des violetten, paramagnetischen Intermediats **61** und des analogen $^{15}N_2$ -Komplexes durch EXAFS-Messungen^[214] sowie Raman-Spektroskopie und die kinetischen Daten der Umwandlung zum entsprechenden Nitridokomplex ermöglichen einen detaillierten Einblick in den Ablauf der N-N-Bindungsspaltung.^[215] Die Umwandlung von **61** in zwei Äquivalente **62** verläuft gemäß einer Reaktion erster Ordnung. Die Daten des kinetischen Isotopeneffektes der Bindungsspaltung ($^{14}N/^{15}N$) belegen, dass die N-N-Bindungsspaltung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Raman-spektroskopischen Untersuchungen ergaben eine Bindungsordnung von zwei für den N_2 -Liganden in **61** und die EXAFS-Messungen eine lineare Mo=N=N-Mo-Anordnung. Amidomolybdänkomplexe sind geeignete Systeme, um Elementarschritte der biologischen Stickstoffaktivierung auf molekularer Ebene zu modellieren. Es konnte gezeigt werden, dass die N-N-Bindungsspaltung nicht über N-H-Verbindungen als Zwischenstufen ablaufen muss.

5.2. Spontane α -Eliminierungen zur Bildung von Carbinkomplexen

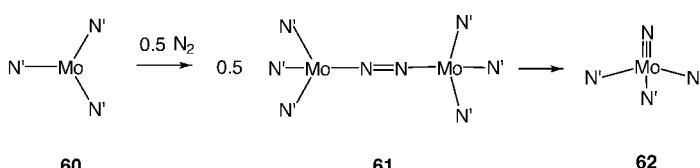
Die klassische Reaktion einer kinetisch labilen Metall-Kohlenstoff-Bindung ist die β -H-Eliminierung unter Bildung eines Hydridokomplexes, wobei das entsprechende Olefin freigesetzt wird. Parallel dazu kann es zur α -H-Eliminierung unter Bildung von Carben- oder Carbinkomplexen kommen, was aus der Chemie der Metalle der Gruppen 5 und 6 bekannt ist. Bei Alkylmolybdänkomplexen, die durch TMS'N₃N'-Liganden stabilisiert werden, kann man sowohl α - als auch β -H-Eliminierungen beobachten.^[216]

Die Umsetzungen von **63** mit MeLi sowie LiC≡CR (R = Me, Ph, SiMe₃) liefern paramagnetische d^2 -Molybdän-Methyl- bzw. Alkinylkomplexe, die Reaktion mit NaC≡CH führt jedoch zu einem diamagnetischen d^0 -Molybdän-Acetylenkupplungsprodukt (Schema 50).^[207] Eine solche Verknüpfung



Schema 50. Alkinkupplung durch die Bildung von Carbinkomplexen.

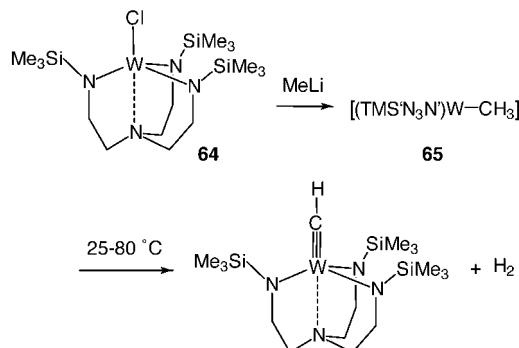
ähnelt Acetonitrilkupplungen an d^2 -Tantal- und -Niob-Zentren.^[217] Sie belegt die hohe Oxidationstendenz des $[(TMS'N_3N')Mo]^{+}$ -Fragments. Paramagnetische Molybdänkomplexe des Typs $[(TMS'N_3N')MoR]$ (R = Alkyl) sind sowohl zur α - als auch zur β -Eliminierung befähigt, wenn entsprechende H-Atome vorhanden sind. Im Falle von R = Cyclopentyl kommt es durch β -Eliminierung zur Bildung des



Schema 49. Die Spaltung der N-N-Dreifachbindung durch Mo^{III}-Komplexe (N' = Ar(tBu_D)N).

Hydrido-Cyclopenten-Komplexe und durch α -Eliminierung entsteht die Hydrido-Cyclopentyliden-Verbindung, wobei der erstgenannte Prozess mehr als sechs Größenordnungen langsamer verläuft als die Bildung des Carbenkomplexes.^[216]

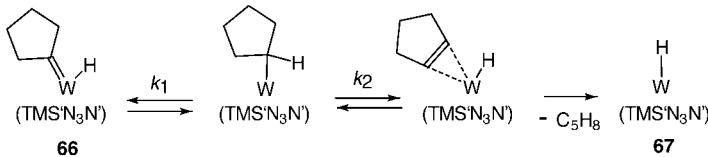
Signifikant stärker als Molybdänalkylverbindungen neigen entsprechende Wolframkomplexe zur α -Eliminierung. So entstehen durch α,α -Eliminierungen Carbinkomplexe.^[218] **64** reagiert mit MeLi zum Alkylkomplex **65**, der sich im Temperaturbereich von 25 bis 80 °C unter H₂-Abspaltung in den entsprechenden Methylidinkomplex umwandelt (Schema 51).^[219] Analog dazu ergeben die Umsetzungen von **64** mit



Schema 51. Spontane α,α -Eliminierung.

LiCH₂R Carbinkomplexe vom Typ $[(\text{TMS}'\text{N}_3\text{N}')\text{W}\equiv\text{CR}]$ (R = Me, Pr, CMe₃, SiMe₃). Aufgrund der sterischen Abschirmung durch die drei Me₃Si-Gruppen wird hier ein unimolekularer Prozess angenommen, der über einen Carben-Hydrido-Komplex als Zwischenstufe abläuft. Generell kann durch derartige Dehydrierungen von Alkylgruppen erklärt werden, wie sich die katalytisch aktive Spezies in klassischen Olefin- und Alkin-Metathese-Systemen bildet. Analog zu der in Schema 51 beschriebenen Reaktion ist die Umsetzung von $[(\text{PMe}_3)_4\text{WCl}_2]$ mit AlMe₃, die zu *trans*-[Cl(PMe₃)₄W=CH] führt.^[220]

Die Reaktionen eines Polyhydridorheniumkomplexes^[221] und einer Allylmolybdänverbindung^[222] sind nur entfernt verwandt. Setzt man **64** mit Cyclopentyllithium um, ist die α,α -Eliminierung blockiert und die Reaktion bleibt auf der Stufe des Carben-Hydrido-Komplexes **66** stehen (Schema 52).^[223] Dieser ist instabil und wandelt sich in die



Schema 52. α - versus β -Eliminierung.

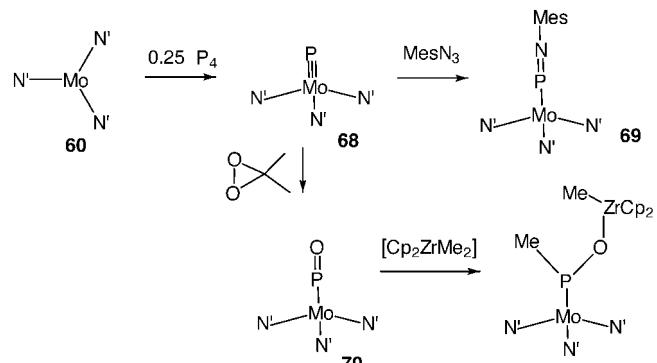
paramagnetische Verbindung **67** um, wobei Cyclopenten abgespalten wird. Die Umsetzung von **64** mit α -Deuteriocyclopentyllithium bei tiefen Temperaturen liefert das kinetisch bevorzugte Zwischenprodukt **66** mit einem „Deuteridoligan den“, was belegt, dass in diesem System unter den angegebenen Bedingungen die α -Abspaltung schneller als die β -Eliminierung abläuft.^[224] Bei Temperaturen oberhalb 0 °C

beginnt das D-Atom zum Cyclopentylidenliganden zu wandern, zuerst in die β - und anschließend in die γ -Position. Nach der Cyclopentenabspaltung und der Bildung des thermodynamisch stabilen Endproduktes **67** findet eine statistische Deuterierung des Cyclopentens statt. Schema 52 fasst die vorliegenden Gleichgewichte zusammen. Dabei gilt $k_1 > k_2$. Dass die α -Eliminierung^[225] gegenüber der β -H-Atom-Abspaltung bevorzugt ist, ist ein Sachverhalt, der häufiger vorzukommen scheint als angenommen, jedoch schwer nachzuweisen ist.

5.3. Komplexe mit Phosphor und Arsen als terminalen Liganden

Zweifach oder dreifach verbrückende P₁-Liganden in zwei oder dreikernigen Metallkomplexen sind gut bekannt.^[226] Ein nichtverbrückender, terminaler P₁-Ligand (Phosphidoligand) wurde erst 1995, gleichzeitig von Cummins et al.^[227] sowie Schrock et al.,^[228] beschrieben.^[229] Zehn Jahre zuvor diskutierte man erstmals die Existenz von M≡P-Spezies.^[230] Die Tendenz der Verbindung **60**, mit N₂^[212] oder N₂O^[211] durch N-N-Bindungsspaltung zum Nitridokomplex zu reagieren, und die Affinität des $[(\text{TMS}'\text{N}_3\text{N}')\text{W}]$ -Fragments zur spontanen Bildung von Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindungen^[219, 223] deuten an, dass beide Systeme zur Stabilisierung eines terminalen P₁-Liganden prädestiniert sind.

In Analogie zur Distickstoffspaltung reagiert **60** glatt mit 0.25 Äquivalenten P₄ zu **68** (Schema 53). Der Mo-P-Abstand beträgt 2.119(4) Å. Die Derivatisierung von **68** mit Mesylazid führt zum diamagnetischen Komplex **69** (Schema 53). Setzt man **68** mit elementarem Schwefel um, kann ein

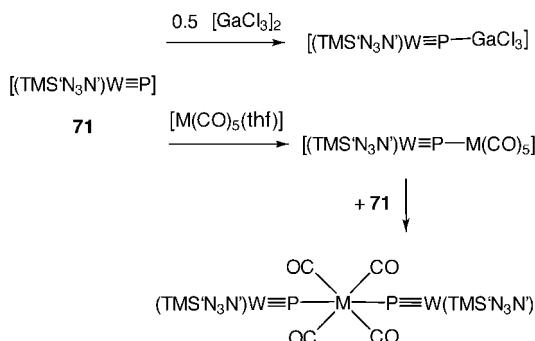


Schema 53. Herstellung und Reaktivität von Phosphidomolybdänkomplexen (N' = Ar(*t*Bu₂)N).

Phosphormonosulfidkomplex isoliert werden. Analog hierzu verläuft die Reaktion mit Dimethyldioxiran, die den entsprechenden Phosphormonoxidkomplex liefert. **70** reagiert mit [Cp₂ZrMe₂] unter Methyltransfer zum Zirconoxan (Schema 53). Die Metall-Phosphor-Dreifachbindung lässt sich auch am $[(\text{TMS}'\text{N}_3\text{N}')\text{M}]$ -Fragment stabilisieren.^[228] So reagieren **60** und **64** mit einem Äquivalent LiP(H)Ph zur Zwischenstufe $[(\text{TMS}'\text{N}_3\text{N}')\text{M}-\text{P}(\text{H})\text{Ph}]$ (M = W, Mo) und mit einem zweiten Äquivalent zu $[(\text{TMS}'\text{N}_3\text{N}')\text{M}\equiv\text{P}]$ (W-P 2.162(4) Å). Die

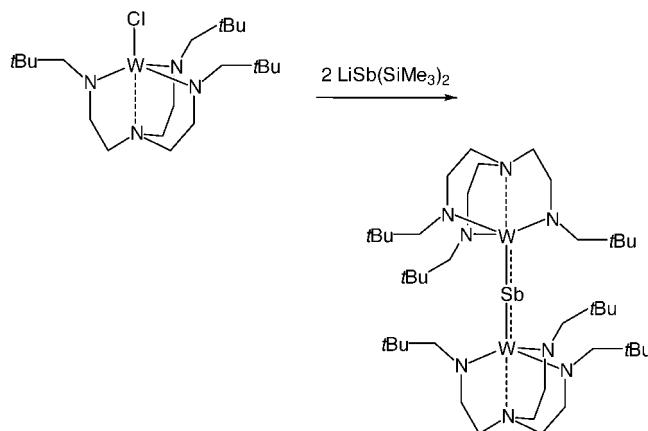
Reaktion läuft mit dem Wolframkomplex signifikant schneller ab.^[231]

Die Umsetzung von **71** mit $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ ($\text{M} = \text{Cr, W}$) führt zu strukturell interessanten Homo- bzw. Heterodimetallkomplexen^[232] und mit $[\text{GaCl}_3]_2$ zu einem Ga-P-Addukt^[233] (Schema 54). Durch die Verwendung von $\text{LiAs}(\text{H})\text{Ph}$ erhält man Verbindungen des Typs $[(\text{TMS}'\text{N}_3\text{N}')\text{M}\equiv\text{As}]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$).^[232, 234] Der W-As-Abstand beträgt hierbei $2.2903(11)$ Å. Das $[(\text{TMS}'\text{N}_3\text{N}')\text{W}]$ -Fragment lässt sich nicht zur Herstel-



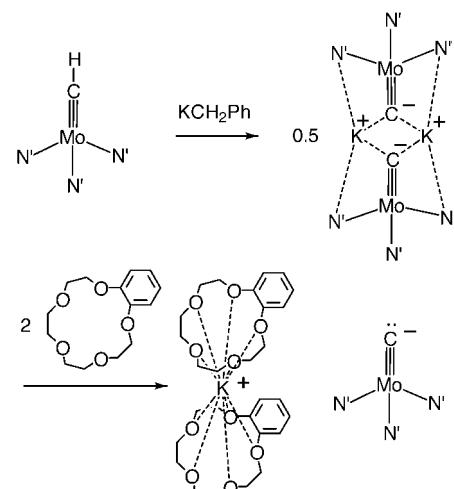
Schema 54. Phosphidokomplexe als „Neutralliganden“ ($\text{M} = \text{Cr, W}$).

lung eines Antimonido- oder Bismuthidokomplexes verwenden, da der sterische Anspruch des $\text{TMS}'\text{N}_3\text{N}'$ -Liganden zu groß ist, um eine Substitution des Chloroliganden zu ermöglichen. Verwendet man das $\text{R}'\text{N}_3\text{N}'$ -Anion ($\text{R}' = \text{Neopentyl}$) als Ligand, wird eine Verbindung isoliert, in der ein Antimonatom als symmetrische Brücke zwischen zwei Wolframzentren fungiert (Schema 55).^[235]



Schema 55. Antimon als Brückenligand.

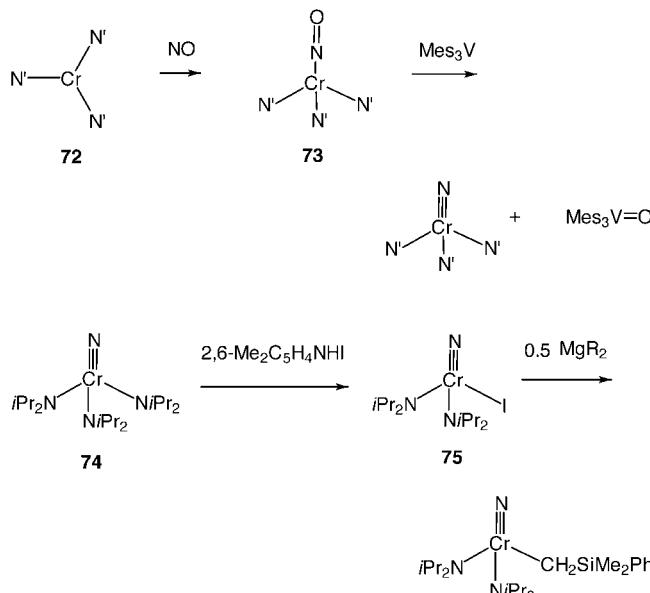
Der Einsatz von mehrzähnigen Amidoliganden ermöglichte erstmals die Synthese von stabilen Phosphido- und Arsenidokomplexen. Nicht nur Metalle der Gruppe 15 können terminale Liganden sein, sondern auch Kohlenstoff, was zu terminalen Carbiden führt.^[236] Zur Synthese solcher Spezies eignen sich *tert*-Butylanilidoliganden wie das $\text{Ar}(\text{tBu}_D)\text{N}$ -Anion ($\text{Ar}(\text{tBu}_D)\text{N} = [3,5-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3][(\text{H}_3\text{C})(\text{D}_3\text{C})_2\text{C}]_2\text{N}$ -Anion; $\text{tBu}_D = \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CD}_3)_2$; Schema 56).



Schema 56. Kohlenstoff als terminaler Ligand ($\text{N}' = \text{Ar}(\text{tBu}_D)\text{N}$).

5.4. Ungewöhnliche Transferreaktionen zwischen Metallkomplexen

Intermetall-Atomtransferreaktionen wurden bisher intensiv am Beispiel des Stickstoffatomtransfers untersucht.^[237] Das Synthesepotential solcher Reaktionen erscheint groß, wenn man Parallelen zur organischen Chemie betrachtet. Der Atomtransfer zwischen unterschiedlichen Metallkomplexen ist eine exzellente Methode, um Nitridochromkomplexe herzustellen.^[238] Die Umsetzung von beispielsweise **72** mit NO führt zu **73** (Schema 57, oben), einer Verbindung, die dann mit Mes_3V durch Sauerstofftransfer zum Nitridokomplex umgesetzt wird, wobei $[\text{Mes}_3\text{V}=\text{O}]$ entsteht. Eine N-O-Bindungsspaltung durch zwei Metallzentren ist ungewöhnlich^[239] und als Inversion der Oxidation eines terminalen Nitridokomplexes zur Nitrosylverbindung aufzufassen.^[240] **74** entsteht analog und reagiert mit 2,6-Lutidiniumiodid zu **75**,



Schema 57. N-O-Bindungsspaltung durch zwei Metallzentren ($\text{N}' = \text{Ar}(\text{tBu}_D)\text{N}, \text{iPr}_2\text{N}; \text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$).

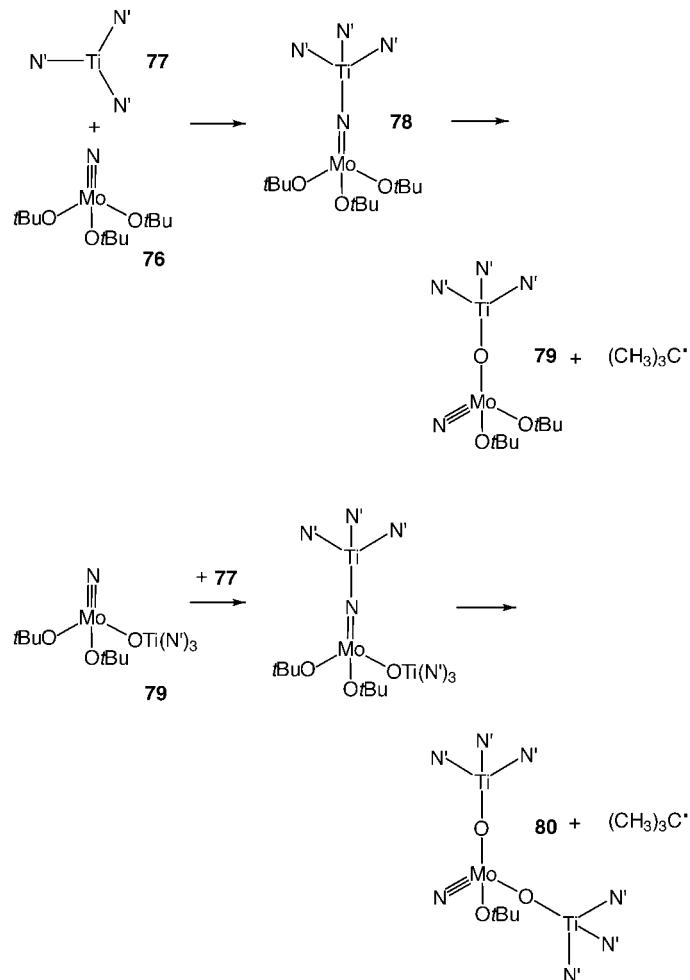
das mit 0.5 Äquivalenten $Mg(CH_2SiMe_2Ph)_2$ alkyliert werden kann (Schema 57, unten).^[241]

Ein Stickstoffatomtransfer und die Spaltung der Distickstoffdreifachbindung wird im System $[N'_3Mo]/[O'_3Mo]/N_2$ ($N' = Ar(tBu_D)N$; $O' = tBuO$) beobachtet.^[242] Die Reaktion von $[O'_3Mo \equiv N]$ mit $[N'_3Mo]$ in einer N_2 -freien Atmosphäre liefert quantitativ $[O'_3Mo \equiv MoO'_3]$ und $[N'_3Mo \equiv N]$. Daraus ergibt sich, dass der Nitridoligandentransfer irreversibel vom Alkoxy- zum Amidosystem erfolgt. Die analoge Reaktion in einer $^{15}N_2$ -Atmosphäre führt quantitativ zu einer 1:1-Mischung aus $[N'_3Mo \equiv ^{14/15}N]$ und $[O'_3Mo \equiv ^{14/15}N]$, wobei die Anreicherung beider ^{15}N -Isotopomere ungefähr 40% beträgt. Das bedeutet, dass im vorliegenden System das $[O'_3Mo]$ -Fragment an der N_2 -Aktivierung und der N-N-Bindungsspalzung unter Bildung eines Nitridokomplexes beteiligt ist. Da der Nitridoligand irreversibel vom Alkoxykomplex auf $[N'_3Mo]$ übertragen wird, kann das Isotopomer $[O'_3Mo \equiv ^{15}N]$ nur durch $^{15}N_2$ -Aktivierung entstanden sein. Da die Reaktion von $[MoCl_3(\text{thf})_3]$ mit drei Äquivalenten $LiOtBu$ in N_2 -Gegenwart quantitativ $[O'_3Mo \equiv MoO'_3]$ liefert, ist das System „ $[O'_3Mo]$ “ allein nicht in der Lage, N_2 zu aktivieren. Eine Zwischenstufe $[N'_3MoN \equiv NMoO'_3]$ ist anzunehmen. Diese zerfällt in $[O'_3Mo \equiv N]$ und $[N'_3Mo \equiv N]$, wobei anschließend $[O'_3Mo \equiv N]$ den Nitridoliganden auf $[N'_3Mo]$ überträgt. Modellverbindungen für solche N- und P-Atom-Übertragungsreaktionen wurden beschrieben.^[243] Eine neuartige Transferreaktion, ist der Aufbau von Mo-Ti- μ -Oxokomplexen durch radikalischen, homolytischen C-O-Bindungsbruch in Alkoxyliganden. Rein formal wird hierbei in der Peripherie eines $[Mo \equiv O]$ - oder eines $[Mo \equiv N]$ -Fragments ein Alkyrradikal, beispielsweise das tBu -Radikal, durch ein Titankomplex-Radikal substituiert (Schema 58).^[244]

Die Umsetzung von **76** mit **77** führt im ersten Schritt zu dem bei Temperaturen unter $-30^\circ C$ stabilen μ -Nitridokomplex **78**, der gemäß einer Reaktion erster Ordnung zu **79** unter Freisetzung eines tBu -Radikals isomerisiert (Schema 58). Die erneute Zugabe von **77** führt zu **80** und Zerfallsprodukten des tBu -Radikals, wobei wiederum ein μ -N-Intermediat beobachtet werden kann. Die Reaktion mit einem weiteren Äquivalent **77** führt nicht zu einer erneuten Substitution, denn das System ist sterisch „überlastet“. Eine ähnliche Reaktionssequenz tritt auf, wenn man anstelle von **76** die Verbindung $[(tBuO)_2Mo(O)]$ einsetzt. Analoge Umsetzungen zwischen $[(iPrO)_3V \equiv O]$ und **77** bleiben auf der Stufe des μ -Oxokomplexes stehen.^[245]

6. Schlussbemerkungen

Amidoliganden haben die Chemie der frühen Übergangsmetalle besonders in den letzten sieben Jahren extrem bereichert und damit die Fixierung auf die Cyclopentadienylliganden als Einheiten zur Steuerung der Reaktivität solcher Komplexe beendet. Die eigentlichen Vorteile der Amidoliganden sind die vielfältigen Variationsmöglichkeiten zum Aufbau von Komplexverbindungen mit wohldefinierten Reaktionszentren. Die Fokussierung auf die Konstruktion eines Cp -Äquivalents brachte nur wenige Impulse. Neben Untersuchungen von Reaktionsmechanismen sind die bedeu-



Schema 58. Mo-Ti- μ -Oxokomplexe durch radikalische C-O-Bindungsspaltung.

tendsten Fortschritte der Amidometallchemie bei der Aktivierung und Stabilisierung ungewöhnlicher Spezies und Moleküle gemacht worden. Hier stellt sich für die Zukunft die Frage nach stöchiometrischen Folgereaktionen oder gar katalytischen Anwendungen.

Wenig Beachtung fanden bisher Amidokomplexe später Übergangsmetalle. Der „harte“ Amidoligand passt nicht zu den „weichen“ Metallen dieser Triaden, weshalb es nur sehr wenige derartige Verbindungen gibt. Die Reaktivität der M-N-Bindung dieser Metalle sollte sich drastisch von der der frühen Übergangsmetalle unterscheiden. Inerte Komplexfragmente kann man deshalb wahrscheinlich nicht erhalten, vielleicht aber „reaktive Amidoliganden“, die zum Einschub ungesättigter Substrate in der Lage sind. C-N-Verknüpfungen gehören zu den wichtigsten Reaktionen überhaupt.

Mehrzählige Liganden spielen in der supramolekularen Chemie eine wichtige Rolle. Über die diesbezügliche Verwendung von Amidoliganden wurde bisher wenig berichtet. Könnten die vielen Möglichkeiten zum Aufbau polyfunktioneller Liganden nicht auch dort genutzt werden, beispielsweise zur Herstellung von mikroporösen metallorganischen Materialien und Zeolithanaloga (Zeotypen)? Anionische Liganden sollten der Gerüststruktur eine größere Stabilität verleihen als neutrale Donorfunktionen.

7. Alphabetisches Verzeichnis der Abkürzungen der verwendeten Amidoliganden

Abkürzung	Bedeutung
Ar(<i>t</i> Bu ₂)N	[3,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃][(H ₃ C)(D ₃ C) ₂ C]N-Anion
<i>t</i> BuMe ₂ Si ⁺ N ₃ N ⁻	[(H ₃ C) ₃ C](H ₃ C) ₂ SiN(CH ₂) ₂]N-Trianion
C ₃ H ₆ ⁺ N ₂ ⁻	CH ₂ (CH ₂ N-2,6- <i>i</i> Pr ₂ C ₆ H ₃) ₂ -Dianion
C ₆ F ₅ ⁺ N ₃ N ⁻	[F ₅ C ₆ N(CH ₂) ₂]N-Trianion
dac	4,13-Diaza-[18]kron-6-Dianion
‘NO’	<i>N</i> , <i>O</i> -Bis(<i>tert</i> -butyl)(alkoxydimethylsilyl)-amid
‘NON’	O[2-{C(CH ₃)(CD ₃) ₂ }NC ₆ H ₄] ₂ -Dianion
oep	Octaethylporphyrin-Dianion
oepg	Octaethylporphyrinogen-Tetraanion
Ph ⁺ CN ₂ ⁻	Bis(trimethylsilyl)benzamidinato-Anion
‘P ₂ N’	(<i>i</i> Pr ₂ PCH ₂ SiMe ₂) ₂ N-Anion
‘P ₂ N ₂ ’	PhP[CH ₂ Si(CH ₃) ₂ NSi(CH ₃) ₂ CH ₂] ₂ PPh-Dianion
TMS-Ap	deprotoniertes <i>N</i> -Trimethylsilyl-4-methyl-2-aminopyridin
TMS ⁺ N ₃ N ⁻	[(H ₃ C) ₃ SiN(CH ₂) ₂]N-Trianion

Ich danke Prof. Uwe Rosenthal, der Max-Planck-Gesellschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Karl-Winnacker-Stiftung und der Bayer AG für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Eingegangen am 19. April 1999 [A 338]

- [1] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [2] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallic Chemistry*, Teubner, Stuttgart, **1993**.
- [3] A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 517–547; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 497–527.
- [4] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Norwood, Chichester, Großbritannien, **1980**.
- [5] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039.
- [6] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125–2126.
- [7] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **1952**, *7*, 377–379.
- [8] A. Andersen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 689–690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 630–631.
- [9] H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396–402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 390–396.
- [10] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539; b) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581–586; c) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 643–648.
- [11] M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, D. J. Berg, S. J. Rettig, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 845–850.
- [12] M. D. Fryzuk, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 2839–2845.
- [13] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 403–481.
- [14] H. Brand, J. Arnold, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 137–168.
- [15] C. Floriani, *Chem. Commun.* **1996**, 1257–1263.
- [16] C. Floriani, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1–8.
- [17] J. G. Verkade, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 483–489.
- [18] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 9–16.
- [19] R. R. Schrock, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 2197–2203.
- [20] C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **1998**, 1777–1786.
- [21] C. C. Cummins, *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 685–836.
- [22] K. Dehnicke, *Chem. Ztg.* **1990**, *114*, 295–304.
- [23] J. Barker, M. Killner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219–300.
- [24] a) H. Schumann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 475–493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 474–492; b) W. J. Evans, *Adv. Organomet.* **1985**, *24*, 131–177; c) W. J. Evans, *Polyhedron* **1987**, *6*, 803–835; d) R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn, H. Schumann in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Hrsg.: R. B. King), Wiley, New York, **1994**; e) C. J. Schaverien, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 283–362; f) H. Schumann, J. A. Meese-Märktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865–986.
- [25] a) M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203–219; b) K. H. Den Haan, Y. Wielstra, J. H. Teuben, *Organometallics* **1987**, *6*, 2053–2059; c) H. J. Heeres, J. Renkema, M. Booij, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1988**, *7*, 2495–2502; d) W. J. Evans, L. R. Chamberlain, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6423–6432; e) P. L. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 276–277; f) P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6491–6493; g) B. J. Burger, M. E. Thompson, W. D. Cotter, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1566–1577.
- [26] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8111–8118.
- [27] G. A. Molander, J. O. Hoberg, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3266–3268.
- [28] K. N. Harrison, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9220–9221.
- [29] T. Sakakura, H.-J. Lautenschlager, M. Tanaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, *40*–42.
- [30] M. R. Gagne, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275–294.
- [31] a) H. J. Heeres, A. Heeres, J. H. Teuben, *Organometallics* **1990**, *9*, 1508–1509; b) H. J. Heeres, J. H. Teuben, *Organometallics* **1991**, *10*, 1980–1986.
- [32] M. St. Clair, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1991**, *10*, 525–527.
- [33] Y. Li, P.-F. Fu, T. J. Marks, *Organometallics* **1994**, *13*, 439–440.
- [34] a) J. W. Bruno, H. A. Stecher, L. R. Morss, D. C. Sonnenberger, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7275–7280; b) J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1988**, *7*, 926–928.
- [35] D. Fenske, E. Hartmann, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1611–1615.
- [36] H. W. Roesky, B. Meller, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, U. Scholz, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1403–1406.
- [37] a) F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2647–2669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2466–2488; b) F. T. Edelmann, *J. Alloys Compd.* **1994**, *207/208*, 182–188.
- [38] a) M. Wedler, H. W. Roesky, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, C1–C3; b) M. Wedler, M. Noltemeyer, U. Pieper, H. G. Schmidt, D. Stalke, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 941–943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 894–896; c) M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 21–45; d) M. Wedler, F. Knösel, U. Pieper, D. Stalke, F. T. Edelmann, H.-D. Amberger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2171–2181.
- [39] C. Hagen, H. Reddmann, H.-D. Amberger, F. T. Edelmann, U. Pegelow, G. V. Shalimoff, N. M. Edelstein, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 69–78.
- [40] R. Duchateau, C. T. van Wee, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4931–4932.
- [41] J. R. Hagadorn, J. Arnold, *Organometallics* **1996**, *15*, 984–991.
- [42] R. Duchateau, C. T. van Wee, A. Meetsma, P. T. van Duijnen, J. H. Teuben, *Organometallics* **1996**, *15*, 2279–2290.
- [43] R. Duchateau, C. T. van Wee, J. H. Teuben, *Organometallics* **1996**, *15*, 2291–2302.
- [44] E. A. Bijpost, R. Duchateau, J. H. Teuben, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *95*, 121–128.
- [45] R. Duchateau, T. Tuinstra, E. A. C. Brussee, A. Meetsma, P. T. van Duijnen, J. H. Teuben, *Organometallics* **1997**, *16*, 3511–3522.
- [46] R. Duchateau, E. A. C. Brussee, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1997**, *16*, 5506–5516.
- [47] L. Lee, D. J. Berg, G. W. Bushnell, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5302–5308.
- [48] L. Lee, D. J. Berg, G. W. Bushnell, *Organometallics* **1995**, *14*, 8–10.
- [49] L. Lee, D. J. Berg, G. W. Bushnell, *Organometallics* **1995**, *14*, 5021–5023.
- [50] H. J. Heeres, J. Nijhoff, J. H. Teuben, R. D. Rogers, *Organometallics* **1993**, *12*, 2609–2617.

- [51] L. Lee, D. J. Berg, F. W. Einstein, R. J. Batchelor, *Organometallics* **1997**, *16*, 1819–1821.
- [52] J. W. Buchler, G. Eikelmann, L. Puppe, K. Rohbock, H. H. Schneehage, D. Weck, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *745*, 135–151.
- [53] C.-P. Wong, W. D. Horrocks, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2637–2640.
- [54] a) C. J. Schaverien, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 458–460; b) C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4968–4978.
- [55] a) J. Arnold, C. G. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8620–8621; b) J. Arnold, C. G. Hoffman, D. Y. Dawson, F. J. Hollander, *Organometallics* **1993**, *12*, 3645–3654.
- [56] a) M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8263–8265; b) M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1088–1090.
- [57] M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *Organometallics* **1991**, *10*, 2026–2036.
- [58] M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *Organometallics* **1992**, *11*, 2967–2969.
- [59] M. D. Fryzuk, G. Giesbrecht, S. J. Rettig, *Organometallics* **1996**, *15*, 3329–3336.
- [60] H. van der Heijden, C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Organometallics* **1989**, *8*, 255–258.
- [61] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**.
- [62] M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9071–9072.
- [63] H. Zeiss, *Organometallic Chemistry*, ACS Monograph Series, American Chemical Society, Washington DC, USA, **1960**.
- [64] a) E. Benzing, W. Kornicker, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2263–2267; b) S. Brenner, R. Kempe, P. Arndt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 2021–2024.
- [65] W. J. Evans, R. Anwander, R. J. Doedens, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1725–1728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1641–1643.
- [66] E. N. Jacobsen, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon, Oxford, **1995**.
- [67] O. Runte, T. Priermeier, R. Anwander, *Chem. Commun.* **1996**, 1385–1386.
- [68] W. A. Herrmann, J. Eppinger, M. Spiegler, O. Runte, R. Anwander, *Organometallics* **1997**, *16*, 1813–1815.
- [69] H. W. Görlicher, M. Spiegler, R. Anwander, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1009–1014.
- [70] a) D. R. Cary, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2520–2521; b) D. R. Cary, G. E. Ball, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3492–3501.
- [71] *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Hrsg.: K. A. Gschneider, L. Eyring), North-Holland, Amsterdam, **1978**.
- [72] a) R. Anwander, R. Roesky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 137–138; b) R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstenberger, E. Herdtweck, M. Spiegler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 847–858.
- [73] a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712; b) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843; c) J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 59–82; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 56–77.
- [74] G. Gerstenberger, C. Palm, R. Anwander, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 997–1005.
- [75] H. Berberich, P. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1618–1620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1569–1571.
- [76] a) L. Claisen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 646–650; b) W. Tischtschenko, *Chem. Zentralbl.* **1906**, *77*(I), 1309.
- [77] a) H. Sasai, T. Arai, Y. Satow, K. N. Houk, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6194–6198; b) T. Arai, Y. M. A. Yamada, N. Yamamoto, H. Sasai, M. Shibasaki, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1369–1372.
- [78] H. Görls, B. Neumüller, A. Scholz, J. Scholz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 732–735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 673–676.
- [79] J. Jubb, S. Gambarotta, R. Duchateau, J. H. Teuben, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2641–2642.
- [80] J. Jubb, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4477–4478.
- [81] A. Spannenberg, P. Arndt, R. Kempe, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 824–827; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 832–835.
- [82] A. Spannenberg, M. Oberthür, H. Noss, A. Tillack, P. Arndt, R. Kempe, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2190–2192; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2079–2082.
- [83] J. D. Scollard, D. H. McConville, N. C. Payne, J. J. Vittal, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5241–5242.
- [84] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448–468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428–447.
- [85] a) A. D. Horton, J. Dewith, *Chem. Commun.* **1996**, 1375–1376; b) A. D. Horton, J. Dewith, A. J. van der Linden, H. van de Weg, *Organometallics* **1996**, *15*, 2672–2674.
- [86] G. Odian, *Principles of Polymerization*, Wiley, New York, **1981**.
- [87] a) Y. Doi, S. Ueki, T. Keij, *Macromolecules* **1979**, *12*, 814–819; b) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepson, H. Schuhmann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091–8103; c) L. Wang, R. S. Lu, R. Bau, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6999–7000; d) K. Mashima, S. Fujikawa, Y. Tanaka, H. Urata, T. Oshiki, E. Tanaka, A. Nakamura, *Organometallics* **1995**, *14*, 2633–2640; e) G. Bhandari, Y. Kim, J. M. McFarland, A. L. Rheingold, K. H. Theopolis, *Organometallics* **1995**, *14*, 738–745.
- [88] C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664–11665; M. Brookhart, J. M. Desimone, B. E. Grant, M. J. Tanner, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5378–5380.
- [89] J. D. Scollard, D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10008–10009.
- [90] J. D. Scollard, D. H. McConville, S. J. Rettig, *Organometallics* **1997**, *16*, 1810–1812.
- [91] J. D. Scollard, D. H. McConville, J. J. Vittal, N. C. Payne, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 201–214.
- [92] R. Baumann, D. William, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3830–3831.
- [93] R. Baumann, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 69–75.
- [94] a) H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170; b) M. Aulbach, F. Küber, *Chem. Unserer Zeit* **1994**, *28*, 197–208; c) P. C. Möhring, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 1–29.
- [95] W. Crookes, *The Report of the 68th Meeting of the British Association for the Advancement of Science (Bristol)*, John Murray, London, **1898**.
- [96] a) J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 589–625; b) P. Pelikan, R. Boca, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *55*, 55–112; c) G. J. Leigh, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 177–182; d) M. Hidai, Y. Mizobe, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1115–1133.
- [97] M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, V. G. Young, *Science* **1997**, *275*, 1445–1447.
- [98] a) M. Hidai, K. Tominari, Y. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 110–114; b) T. A. George, R. C. Tisdale, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2909–2912.
- [99] Ein gemischter Distickstoff-Hydrido-Tantalkomplex wurde beschrieben: M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11024–11025.
- [100] J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2716–2724.
- [101] a) M. D. Fryzuk, M. Mylvaganam, J. D. Cohen, T. M. Loehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9529–9534; b) M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, M. Mylvaganam, D. H. McConville, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2782–2792; c) J. D. Cohen, M. D. Fryzuk, T. M. Loehr, M. Mylvaganam, S. Rettig, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 112–119.
- [102] a) M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, *Chem. Commun.* **1996**, 2783–2784; b) M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, *Organometallics* **1998**, *17*, 846–853.
- [103] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkins Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [104] a) X.-L. Luo, G. J. Kubas, J. C. Bryan, C. J. Burns, C. J. Unkefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10312–10313; b) X.-L. Luo, G. J. Kubas, C. J. Burns, J. C. Bryan, C. J. Unkefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1159–1160; c) J. J. Schneider, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1133–1139; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1068–1076.
- [105] T. Mashiko, D. Dolphin in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**.
- [106] A. Baeyer, *Chem. Ber.* **1886**, *19*, 2184–2185.

- [107] D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 790–792.
- [108] A. Rosa, G. Ricciardi, M. Rosi, A. Sgamellotti, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3759–3766.
- [109] G. Solari, E. Solari, G. Lemercier, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2691–2695.
- [110] a) D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7025–7026; b) D. Jacoby, S. Isoz, C. Floriani, K. Schenk, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1995**, *14*, 4816–4824.
- [111] a) D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3595–3802; b) D. Jacoby, S. Isoz, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2793–2804.
- [112] a) L. D. Durfee, I. P. Rothwell, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1059–1079; b) P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 121–127; c) C. E. L. Headford, W. R. Roper in *Reaction of Coordinated Ligands* (Hrsg.: P. S. Braterman), Plenum, New York, **1986**.
- [113] D. Jacoby, S. Isoz, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2805–2816.
- [114] C. Floriani, E. Solari, G. Solari, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2367–2369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2245–2248.
- [115] S. De Angelis, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1200–1202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1092–1094.
- [116] P. Binger, P. Müller, P. Philipps, B. Gabor, R. Mynott, A. T. Herrman, F. Langhauser, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2209–2212.
- [117] a) M. Appel, J. Heidrich, W. Beck, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1087–1089; b) J. Heidrich, M. Steimann, W. Beck, J. R. Phillips, W. C. Trogler, *Organometallics* **1990**, *9*, 1296–1300; c) M. Akita, M. Terada, S. Oyama, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1990**, *9*, 816–825; d) K. G. Frank, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6414–6416; e) H. Owaga, K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Organometallics* **1988**, *7*, 2257–2260; f) J. A. Davies, M. El-Ghanam, A. A. Pinkerton, D. A. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 367–376.
- [118] D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 41–107.
- [119] a) C. P. Casey, R. F. Jordan, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 665–667; b) C. P. Casey, R. F. Jordan, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1984**, *3*, 504–506; c) C. P. Casey, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 205–221; d) W. S. Sartin, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5818–5820; e) W. S. Sartin, J. P. Selegue, *Organometallics* **1987**, *6*, 1812–1815; f) W. S. Sartin, J. P. Selegue, *Organometallics* **1989**, *8*, 2153–2158; g) D. Selent, R. Beckhaus, J. Pickardt, *Organometallics* **1993**, *12*, 2857–2860.
- [120] L. H. Gade, N. Mahr, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 489–494.
- [121] S. Friedrich, L. H. Gade, A. J. Edwards, M. McPartlin, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1797–1805.
- [122] H. Memmler, L. H. Gade, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3064–3071.
- [123] B. Findeis, M. Schubart, L. H. Gade, F. Möller, I. Scowen, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 125–132.
- [124] M. Schubart, B. Findeis, L. H. Gade, W.-S. Li, M. McPartlin, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 329–334.
- [125] B. Findeis, M. Schubart, C. Platzek, L. H. Gade, I. Scowen, M. McPartlin, *Chem. Commun.* **1996**, 219–220.
- [126] a) T. Saegusa, Y. Ito in *Organic Chemistry* (Hrsg.: I. Ugi), Academic Press, New York, **1971**; b) M. F. Lappert, N. T. Luong-Thi, C. R. C. Milne, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *174*, C35–C37; c) L. D. Durfee, I. P. Rothwell, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1059–1079; d) W. A. Herrmann, T. Cuenga, B. Menjon, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 687–688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 697–699.
- [127] S. Friedrich, H. Memmler, L. H. Gade, W.-S. Li, M. McPartlin, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 705–708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 676–679.
- [128] S. Friedrich, H. Memmler, L. H. Gade, W.-S. Li, I. Scowen, M. McPartlin, C. E. Housecroft, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2433–2441.
- [129] G. Jansen, M. Schubart, B. Findeis, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7239–7251.
- [130] R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 647–659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 620–632.
- [131] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1893–1918; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1808–1833.
- [132] H. Memmler, U. Kauper, L. H. Gade, I. Scowen, M. McPartlin, *Chem. Commun.* **1996**, 1751–1752.
- [133] a) W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 257–284; b) W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2391–2405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2207–2221; c) P. Braunstein, D. Matt, O. Nobel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 747–764; d) A. Behr, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 681–698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 661–678; e) D. Walther, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *79*, 135–174; f) D. A. Palmer, R. van Eldik, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 651–731.
- [134] A. Schneider, L. H. Gade, M. Breunig, G. Bringmann, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Organometallics* **1998**, *17*, 1643–1645.
- [135] S. Friedrich, L. H. Gade, I. Scowen, M. McPartlin, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1440–1443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1338–1341.
- [136] a) C. C. Cummins, S. M. Baxter, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8731–8733; b) C. C. Cummins, C. P. Schaller, G. D. van Duyne, P. T. Wolczanski, A. W. E. Chan, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2985–2994; c) C. P. Schaller, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 131–144.
- [137] a) *Activation and Functionalisation of Alkanes* (Hrsg.: C. Hill), Wiley, New York, **1989**; b) *Selective Hydrocarbon Activation* (Hrsg.: P. L. Watson), VCH, Toledo, **1989**; c) A. E. Shilov, *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes* Reidel, Boston, **1984**.
- [138] a) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245–269; b) R. G. Bergman, *Science* **1984**, *223*, 902–908; c) W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 81–91; d) M. L. H. Green, D. O'Hare, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1897–1910; e) J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *100*, 41–48; f) R. H. Crabtree, D. G. Hamilton, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 299–338; g) W. D. Jones, F. J. Feher, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 91–100.
- [139] W. D. Jones, E. T. Hessel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 554–562.
- [140] C. Wang, J. W. Ziller, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1647–1648.
- [141] a) M. Lin, A. Sen, *Nature* **1994**, *368*, 613–615; b) L.-C. Kao, A. C. Hutson, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 700–701; c) A. Sen, E. Gretz, T. F. Oliver, Z. Jiang, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 755–760; d) A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 421–428.
- [142] a) G. A. Luijstra, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3004–3005; b) J. A. Labinger, A. M. Herring, D. K. Lyon, G. A. Luijstra, J. E. Bercaw, I. T. Horvath, K. Eller, *Organometallics* **1993**, *12*, 895–905.
- [143] R. A. Periana, D. J. Taube, E. R. Evitt, D. G. Loffler, P. R. Wentzcek, G. Voss, T. Masuda, *Science* **1993**, *259*, 340–343.
- [144] A. S. Guram, R. F. Jordan, D. F. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1833–1835.
- [145] a) P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51; b) C. M. Fendrick, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 425–437.
- [146] P. Burger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10462–10463.
- [147] C. A. Muedas, R. R. Ferguson, S. H. Brown, R. H. Carbtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2233–2243.
- [148] a) B. B. Wayland, S. Ba, A. E. Sherry, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5305–5311; b) X.-X. Zhang, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7897–7898.
- [149] a) S. N. Brown, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2219–2220; b) G. K. Cook, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1855–1868; c) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [150] a) W. A. Howard, M. Waters, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4917–4918; b) J. de With, A. D. Horton, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 958–960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 903–905; c) P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *Organometallics* **1993**, *12*, 3705–3723; d) S. Y. Lee, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5877–5878.
- [151] a) C. McDade, J. C. Green, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1982**, *1*, 1629–1634; b) L. R. Chamberlain, I. P. Rothwell, J. C. Huffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1502–1509; c) J.-L. Couturier, C. Paillet, M. Leconte, J. M. Basset, K. Weiss, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 622–624; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 628–630; d) H.

- van der Heijden, B. Hessen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 145–146.
- [152] a) C. P. Schaller, J. B. Bonanno, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4133–4134; b) C. P. Schaller, C. C. Cummins, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 591–611.
- [153] a) B. K. Carpenter, *Determination of Reaction Mechanisms* Wiley-Interscience, New York, **1984**; b) T. H. Lowry, K. S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, Harper and Row, New York, **1987**.
- [154] T. R. Cundari, *Organometallics* **1993**, *12*, 1998–2000.
- [155] a) E. P. Wasserman, C. B. Moore, R. G. Bergman, *Science* **1992**, *255*, 315–318; b) B. H. Weiller, E. P. Wasserman, R. G. Bergman, C. B. Moore, G. C. Pimentel, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8288–8290; c) R. H. Schultz, A. A. Bengali, M. J. Tauber, B. H. Weiller, E. P. Wasserman, K. R. Kyle, C. B. Moore, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7369–7377; d) A. A. Bengali, R. H. Schultz, C. B. Moore, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9585–9589; e) R. A. Periana, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7332–7346; f) J. M. Buchanan, J. M. Stryker, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1537–1550; g) P. E. Bloyce, A. J. Rest, I. Whitwell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 813–821.
- [156] S. E. Bromberg, H. Yang, M. C. Asplund, T. Lian, B. D. McNamara, K. T. Kotz, J. S. Yeston, M. Wilken, H. Frei, R. G. Bergmann, C. B. Harris, *Science* **1997**, *278*, 260–263.
- [157] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154–162.
- [158] J. L. Bennett, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10696–10719.
- [159] C. C. Cummins, J. Lee, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *104*, 1510–1512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1501–1503.
- [160] J. G. Brennan, R. A. Andersen, J. L. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 335–336.
- [161] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1448–1457.
- [162] V. Christou, J. Arnold, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1551–1553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1450–1452.
- [163] P. O'Brien, *Chemtronics* **1991**, *5*, 61–70.
- [164] a) R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**; b) R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 771–784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 731–744.
- [165] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 242–254.
- [166] T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 765–776.
- [167] F. Mathey, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 90–96.
- [168] J. S. Freundlich, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3643–3655.
- [169] J. S. Freundlich, R. R. Schrock, C. C. Cummins, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6476–6477.
- [170] a) R. R. Schrock in *Reactions of Coordinated Ligands* (Hrsg.: P. S. Brateman), Plenum, New York, **1986**; b) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98–104.
- [171] a) J. B. Bonanno, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11159–11160; b) P. T. Wolczanski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3335–3362.
- [172] a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, H. Olivier, E. J. Ryan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 474–476; b) I. F. Urazowski, V. I. Ponomaryev, I. E. Nifant'ev, D. A. Leminovskii, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 287–294; c) W. J. Evans, J. W. Grate, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1671–1679; d) L. D. Durfee, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4720–4722; e) S. Gambarotta, M. Chiang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 698–699.
- [173] a) D. L. Hughes, U. Kleises, G. J. Leigh, M. Maiwald, J. R. Sanders, C. Sudbrake, J. Weisner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3093–3096; b) M. T. Haward, M. W. George, S. M. Howdle, M. Poliakoff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 913–915; c) R. B. Hita, A. J. Rest, *Organometallics* **1989**, *8*, 1598–1604; d) G. N. Schrauzer, N. Strampach, L. A. Huges, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2184–2188; e) A. Yamamoto, S. Go, M. Ookawa, M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 3110–3117; f) J. J. H. Edema, W. Stauthamer, S. Gamba-rotta, A. Meetsma, F. Bolhuis, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1302–1306; g) J. J. H. Edema, A. Meetsma, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6878–6880.
- [174] a) W. Seidel, G. Kreisel, H. Mennega, *Z. Chem.* **1976**, *16*, 492–493; b) F. A. Cotton, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7886–7891; c) F. A. Cotton, G. E. Lewis, G. N. Mott, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 560–561; d) F. A. Cotton, M. P. Diebold, J. Shim, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1510–1516; e) F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 737–728; f) F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2881–2885.
- [175] S. Hao, P. Berno, R. K. Minhas, S. Gambarotta, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *244*, 37–49.
- [176] P. Berno, J.-I. Song, R. Minhas, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7417–7418.
- [177] E. A. C. Brussee, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **1998**, *17*, 4090–4095.
- [178] a) D. C. Bradley, R. G. Copperthwaite, *Chem. Commun.* **1971**, 764–765; b) E. C. Alyea, D. C. Bradley, R. G. Copperthwaite, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1580–1584.
- [179] P. Berno, R. Minhas, S. Hao, S. Gambarotta, *Organometallics* **1994**, *13*, 1052–1054.
- [180] M. Moore, S. Gambarotta, G. Yap, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Chem. Commun.* **1997**, 643–644.
- [181] P. Berno, S. Gambarotta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2419–2421.
- [182] P. Berno, S. Gambarotta, *Organometallics* **1994**, *13*, 2569–2571.
- [183] P. Berno, S. Gambarotta, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 871–873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 822–824.
- [184] P. Berno, M. Moore, R. Minhas, S. Gambarotta, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1930–1935.
- [185] C. P. Gerlach, J. Arnold, *Organometallics* **1996**, *15*, 5260–5262.
- [186] a) C. P. Gerlach, J. Arnold, *Organometallics* **1997**, *16*, 5148–5157; b) C. P. Gerlach, J. Arnold, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4795–4805.
- [187] M. Moore, S. Gambarotta, C. Bensimon, *Organometallics* **1997**, *16*, 1086–1088.
- [188] J.-I. Song, P. Berno, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6927–6928.
- [189] P. Berno, S. Gambarotta, *Organometallics* **1995**, *14*, 2159–2161.
- [190] J. Jupp, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10410–10411.
- [191] J. Jupp, L. Scoles, H. Jenkins, S. Gambarotta, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 767–771.
- [192] L. Scoles, K. B. P. Ruppa, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2529–2530.
- [193] D. Y. Dawson, H. Brand, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9797–9798.
- [194] R. R. Schrock, P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2389–2399.
- [195] D. Y. Dawson, J. Arnold, *Organometallics* **1997**, *16*, 1111–1113.
- [196] A. Spannenberg, H. Fuhrmann, P. Arndt, W. Baumann, R. Kempe, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3565–3567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3363–3365.
- [197] a) F. Guerin, D. H. McConville, J. J. Vittal, *Organometallics* **1995**, *15*, 3154–3156; b) F. Guerin, D. H. McConville, J. J. Vittal, G. A. P. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 1290–1296.
- [198] D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 239–482.
- [199] a) G. L. Hillhouse, B. L. Haymore, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1537–1548; b) S. Gambarotta, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, C49–C51; c) J. H. Osborne, A. L. Rheingold, W. C. Troglar, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7945–7952; d) D. M. Antonelli, W. P. Schaefer, G. Parkin, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 213–220.
- [200] M. G. Fickes, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6384–6385.
- [201] G. Proulx, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6382–6383.
- [202] C. P. Gerlach, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5770–5780.
- [203] M. Kol, R. R. Schrock, R. Kempe, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4382–4390.
- [204] a) C. Woitha, D. Rehder, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1495–1497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1438–1440; b) D. Rehder, C. Woitha, W. Priebsch, H. Gailus, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 364–365.

- [205] a) J. Kim, D. C. Rees, *Nature* **1992**, *360*, 553–560; b) M. K. Chan, J. S. Kim, D. C. Rees, *Science* **1993**, *260*, 792–794.
- [206] a) D. Sellmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 67–70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 64–66; b) W. H. Orme-Johnson, *Science* **1992**, *257*, 1639–1640; c) H. Deng, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1125–1128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1062–1065.
- [207] K.-Y. Shih, R. R. Schrock, R. Kempe, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8804–8805.
- [208] M. B. O'Donoghue, N. C. Zanetti, W. M. Davis, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2753–2754.
- [209] A. L. Odom, P. L. Arnold, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5836–5837.
- [210] M. B. O'Donoghue, W. M. Davis, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5149–5158.
- [211] C. E. Laplaza, A. L. Odom, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4999–5000.
- [212] C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science* **1995**, *268*, 861–863.
- [213] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**.
- [214] S. P. Cramer, K. O. Hodgson, *Prog. Inorg. Chem.* **1979**, *25*, 1–39.
- [215] C. E. Laplaza, M. J. A. Johnson, J. C. Peters, A. L. Odom, E. Kim, C. C. Cummins, G. N. George, I. J. Pickering, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8623–8638.
- [216] R. R. Schrock, S. W. Seidel, N. C. Mösch-Zanetti, K.-Y. Shih, M. B. O'Donoghue, W. M. Davis, W. M. Reiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11876–11893.
- [217] a) P. A. Finn, M. S. King, P. A. Kilty, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 220–221; b) F. A. Cotton, W. T. Hall, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3525–3528.
- [218] S. W. Seidel, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1998**, *17*, 1058–1068.
- [219] K.-Y. Shih, K. Totland, S. W. Seidel, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12103–12104.
- [220] a) P. R. Sharp, S. J. Holmes, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 965–966; b) S. J. Holmes, D. N. Clark, H. W. Turner, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6322–6329.
- [221] M. Leeaphon, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1890–1892.
- [222] K. E. Oglevee, R. A. Henderson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 377–379.
- [223] R. R. Schrock, K.-Y. Shih, D. A. Dobbs, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6609–6610.
- [224] R. R. Schrock, S. W. Seidel, N. C. Mösch-Zanetti, D. A. Dobbs, K.-Y. Shih, W. M. Davis, *Organometallics* **1997**, *16*, 5195–5208.
- [225] a) N. J. Cooper, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1121–1127; b) N. J. Cooper, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 761–762; c) N. J. Cooper, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 208–209.
- [226] a) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 57–77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 56–76; c) M. C. Fermin, J. W. Ho, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6033–6034; d) M. H. Chisholm, J. C. Huffman, J. W. Pasterczyk, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *133*, 17–18; e) M. H. Chisholm, K. Folting, J. W. Pasterczyk, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3057–3058.
- [227] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2181–2183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2042–2044.
- [228] N. C. Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2184–2186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2044–2046.
- [229] M. Scheer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2151–2153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1997–1999.
- [230] M. Scheer, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 271–286.
- [231] N. C. Mösch-Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, K. Wanninger, S. W. Seidel, M. B. O'Donoghue, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11037–11048.
- [232] M. Scheer, J. Müller, M. Häser, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2637–2641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2492–2496.
- [233] M. Scheer, J. Müller, G. Baum, M. Häser, *Chem. Commun.* **1998**, 1051–1052.
- [234] J. A. Johnson-Carr, N. C. Zanetti, R. R. Schrock, M. D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11305–11306.
- [235] M. Scheer, J. Müller, G. Baum, M. Häser, *Chem. Commun.* **1998**, 2505–2506.
- [236] J. C. Peters, A. L. Odom, C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **1997**, 1995–1996.
- [237] a) L. K. Woo, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1125–1136; b) L. K. Woo, J. G. Goll, D. J. Czapla, J. A. Hays, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8478–8484; c) F. L. Neely, L. A. Bottomley, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *192*, 147–149; d) L. A. Bottomley, F. L. Neely, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5955–5957; e) M. Bakir, P. S. Withe, A. Dovletoglou, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2835–2836.
- [238] A. L. Odom, C. C. Cummins, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6613–6614.
- [239] a) J. D. Debad, P. Legzdins, R. Reina, M. A. Young, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, *Organometallics* **1994**, *13*, 4315–4321; b) E. B. Brouwer, P. Legzdins, S. J. Rettig, K. J. Ross, *Organometallics* **1994**, *13*, 2088–2091; c) W. L. Gladfelter, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 41–86.
- [240] D. S. Williams, T. J. Meyer, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 823–824.
- [241] A. L. Odom, C. C. Cummins, *Organometallics* **1996**, *15*, 898–900.
- [242] C. E. Laplaza, A. R. Johnson, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 709–710.
- [243] M. J. A. Johnson, P. M. Lee, A. L. Odom, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 110–113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 87–91.
- [244] J. C. Peters, A. R. Johnson, A. L. Odom, P. W. Wanandi, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10175–10188.
- [245] P. W. Wanandi, W. M. Davis, C. C. Cummins, M. A. Russell, D. E. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2110–2111.