

## Review

### WEGE UND IRRWEGE ZU METALLORGANISCHEN METHYLEN-BRÜCKEN

WOLFGANG A. HERRMANN

*Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederrurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50 (Deutschland)*

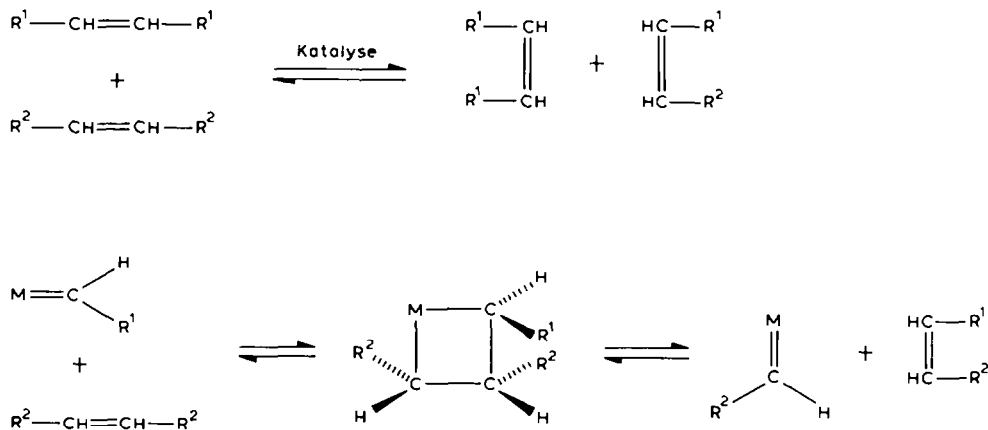
(Eingegangen den 3. November 1982)

#### Inhalt

Einleitung .....	319
Die ersten Methylen-Komplexe .....	320
Ertragreiche Irrwege .....	324
Carben-Addition an Metall-Metall-Mehrfachbindungen .....	326
Dimetallspirane .....	232
Erfahrungen mit Metall-Metall-Dreifachbindungen .....	333
Ein allylartiger Diphenylmethylen-Komplex .....	337
Wohin gehen wir? .....	339
Literatur .....	340

#### Einleitung

Die metallorganische Chemie des vergangenen Jahrzehnts hat viele ihrer attraktivsten Problemstellungen dem Bemühen entnommen, die Fundamentalschritte wichtiger katalytischer Prozesse besser verstehen zu lernen. Während die moderne Festkörperphysik avantgardistische Methoden eingesetzt hat, mit deren Hilfe wir vieles über die Oberflächenbeschaffenheit heterogener Katalysatoren sowie der sich dort abspielenden Chemisorptions-Phänomene gelernt haben, ist dem Metallorganiker die Aufgabe der Konstruktion geeigneter Modellsysteme zugefallen, welche Schritt für Schritt die mechanistischen Details heterogen wie homogen katalysierter Reaktionen ans Licht zu bringen versprechen. Nennen wir als aktuelles Beispiel die Olefin-Metathese: In einer Serie eleganter Experimente haben die Arbeitsgruppen Casey, Grubbs, Katz und Schrock nachweisen können, dass der durch Übergangsmetalle katalysierte nicht-paarweise Alkyliden-Austausch von Olefinen nach Schema 1 über Carben-Zwischenstufen verläuft und mit der nachgeschalteten [2 + 2]-Cycloaddition labile Metallacyclobutane erreicht, die ihrerseits im dissoziativen Gleichgewicht mit dem metathetisierten Olefin und dem entsprechenden Metallcarben vorliegen [1,2]. Alle noch so intelligent konzipierten Modellreaktionen wären Papier geblieben, hätte nicht Fischer mit der geradlinigen Synthese und vollständigen Charakterisierung stabiler Übergangsmetall-Carben-Komplexe

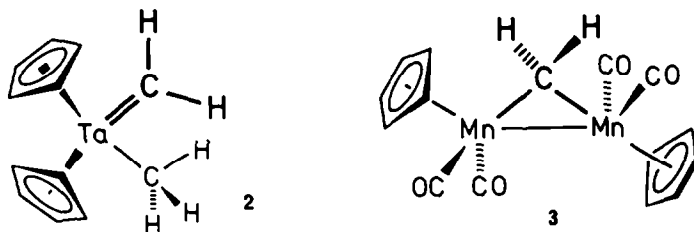


SCHEMA 1. Prinzip und Mechanismus der Olefin-Metathese.

frühzeitig die Grund- und Meilensteine für diese Entwicklung gesetzt [3]. Die Komplexchemie des zweibindigen Kohlenstoffs – sie hat die metallorganische Chemie in den Sechziger Jahren nochmals weit nach vorne katapultiert und versehen mit einem soliden präparativen Rüstzeug nicht nur neue Verbindungsklassen erschlossen, sondern auch ihre stürmische Verzweigung in die Nachbarwissenschaften eingeleitet. Fieberhaft suchte man in vielen metallorganischen Laboratorien nach neuen Synthese- und Anwendungsmöglichkeiten für Carben-Komplexe und erkannte zudem bald, dass viele organische Reaktionen unerwartet Zwischenstufen durchlaufen, in denen die Komplexierung der einfachsten Kohlenwasserstoffe an Metalle eine Schlüsselrolle spielt. Wieder war es die Münchner Schule, die im Jahre 1973 nach langwierigen Versuchen das Akrobatenstück vom Carben- zum Carbin-Komplex schaffte [4]; meine Begeisterung hierüber war grenzenlos. Ich hatte soeben bei Henri Brunner an der Universität Regensburg meine Dissertationsarbeit über die Synthese und Stereochemie optisch aktiver Metallkomplexe mit quadratisch-pyramidaler Struktur abgeschlossen [5] und musste mich jetzt für ein experimentelles Thema entscheiden, mit dem ich die vor mir liegenden Jahre der Habilitation überleben konnte. Die Wahl war einfach genug, das Risiko aber gross.

### Die ersten Methylen-Komplexe

Angesichts der Fülle damals schon bekannter, durch Heteroatome stabilisierter Carben-Komplexe bestand mein Ziel zunächst in der Suche nach der Rarität unsubstituierter Methylen-Komplexe. Um solchen Synthesen ein möglichst übersichtliches, verallgemeinerungsfähiges Baukastenprinzip in Aussicht zu stellen, begann ich das Synthesepotential der konstitutionell problemlos variierten aliphatischen Diazoalkane in der metallorganischen Komplexchemie auszuloten. Bald zeigte sich, dass sich diese Verbindungen als einfache Carben-Transfer-Reagenzien für den Aufbau beständiger Diarylcarben-Komplexe eignen [6]. Durch Umsetzung des Grundkörpers Diazomethan mit dem solvens-stabilisierten Komplexfragment  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$  erreichten wir zwar nicht das erwünschte Derivat  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CH}_2)$  (1), konnten aber den Prototyp 3 der metallorganischen



R.R. Schrock,  
L.J. Guggenberger (1975)

W.A. Herrmann, B. Reiter,  
H. Biersack (1975)

Fig. 1. Die beiden ersten Beispiele ein- bzw. mehrkerniger Komplexe des Methylens ( $\text{CH}_2$ ).

Methylen-Brücken gewinnen [7]. Zu gleicher Zeit gelang Schrock in der Chemie des Tantal der spektakuläre Zugriff auf den terminalen Methylen-Komplex 2 (Fig. 1) [8]. Spätere Markierungsexperimente haben gezeigt, dass der Aufbau der Methylen-Brücke 3 die Stufe seines einkernigen Vorläufers 1 überschreitet.

Röntgen- und Neutronenbeugungsanalysen weisen den Mangan- und Rhodium-Komplexen 3 bzw. 4 eine gleichschenklige Dreieck-Geometrie als charakteristisches Strukturelement zu (Fig. 2), die durch symmetrische Methylen-Überbrückung der Metall-Metall-Bindungen zustandekommt [9–13]. Später sollte sich zeigen, dass sich Alkyliden-Liganden mit raumbeanspruchenden Substituenten bereitwillig den geometrischen Bedürfnissen der beiden Organometall-Fragmente anzupassen bereit sind

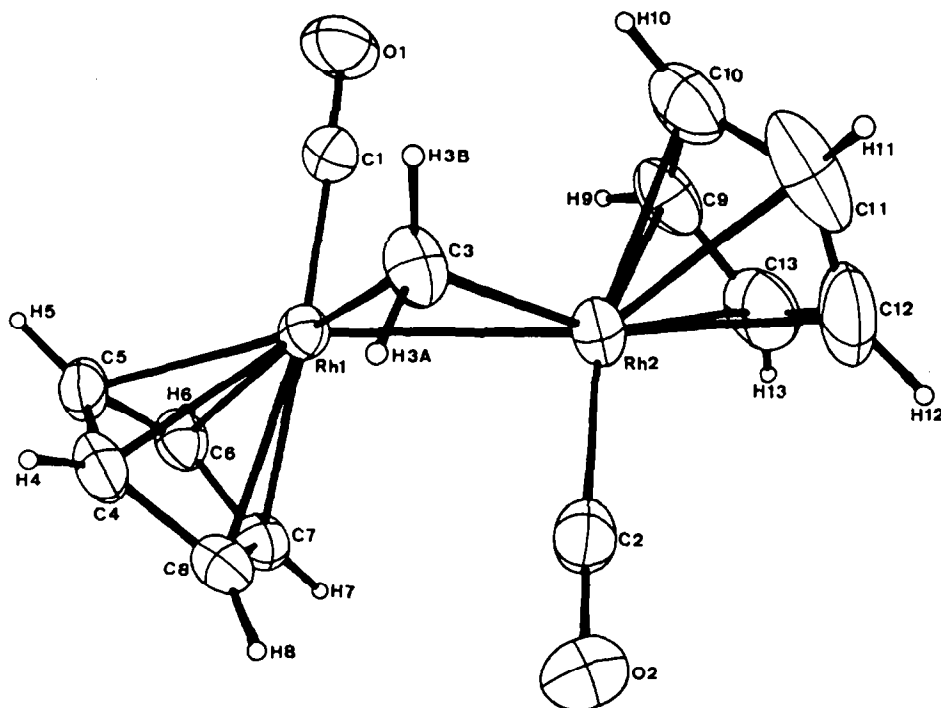
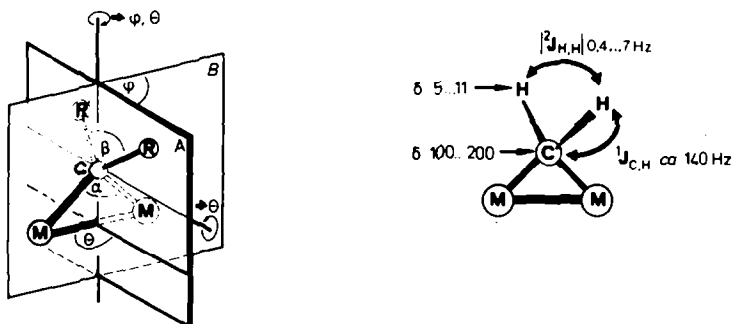


Fig. 2. Struktur des Dimetallocyclopropans  $(\mu\text{-CH}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$  (4) [9,10].



Internal Angle  $\alpha$   $61 \pm 7^\circ$   
 External Angle  $\beta$   $105 \pm 13^\circ$   
 Interplanar Angle  $\varphi$   $90 \dots 98^\circ$   
 Dihedral Angle  $\theta$   $90 \dots 100 (110)^\circ$

Fig. 3. Schematische Darstellung der Strukturparameter (links) und NMR-Daten (rechts) von  $\mu$ -Alkyliden-Komplexen des Dimetallacyclopropan-Typs.

[14,15]: So findet man bei Derivaten mit unterschiedlichen Metallzentren und sterisch deutlich voneinander abweichender Ligandsphäre stets eine unsymmetrische Verbrückung der Metall–Metall-Bindung vor. In diesen Fällen kommt es zu einer Kippung der üblicherweise nahezu senkrecht auf der M,M,C-Ebene B stehenden Alkyliden-Ebene A in Richtung auf das weniger anspruchsvoll substituierte Metallzentrum; diese Geometrieverzerrung kann quantitativ durch den Winkel  $\theta$  erfasst werden, während der Winkel  $\varphi$  die Abweichung von der Orthogonalität erfasst (Fig. 3). Der "interne Winkel"  $\alpha$  ist praktisch immer kleiner als  $90^\circ$ , wenn die Alkyliden-Überbrückung durch eine Metall–Metall-Bindung unterstützt wird. Mit jeder in der Literatur erscheinenden Röntgenstrukturanalyse solcher Verbindungen wird deutlicher, dass im wesentlichen die Natur der Metall–Metall-Bindung den Winkel  $\alpha$  diktiert und seine beträchtliche Verkürzung im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel erklärt. Fehlt hingegen eine bindende Wechselwirkung zwischen den Metallen, so erfährt die Alkyliden-Brücke eine drastische Aufweitung ihres Knickwinkels  $\alpha$  auf mehr als  $100^\circ$  [16]. Weniger gut erklärbar ist derzeit die verhältnismässig grosse Variationsbreite des "externen Winkels"  $\beta$ , den die beiden Brückensubstituenten miteinander einschliessen (Fig. 3). Die NMR-Daten der zahlreichen in den letzten Jahren synthetisierten Methylen- und Alkyliden-Komplexe der Dimetallacyclopropan-Serie erlauben in den meisten Fällen die Konstitutionszuordnung auch dann, wenn Röntgenstrukturanalysen nicht vorliegen: Während sich einkernige Carben-Komplexe mit Ausnahme der nucleophilen Schrock-Verbindungen durch eine auffallende Tieffeldverschiebung ihrer Kohlenstoffresonanzen in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ausweisen (typischer Erwartungsbereich:  $\delta$  250–350), treten die Brückenkopf-Kohlenstoffatome in Dimetallacyclopropanen zuverlässig im Bereich  $\delta$  100–200 auf. Andere NMR-Parameter sind für die Unterscheidung zwischen terminaler und verbrückender Koordination der Kohlenwasserstoff-Liganden diagnostisch weniger wertvoll (Fig. 4), doch entscheiden sie immerhin über die Frage, ob eine Metall–Metall-Bindung vorliegt oder nicht. Viele Beispiele zusammenfassend weist Fig. 4 nach, dass sich  $\mu$ -Alkyliden-Komplexe mit fehlender Metall–Metall-Bindung in spektroskopischer Hinsicht den klassischen Alkyl-De-

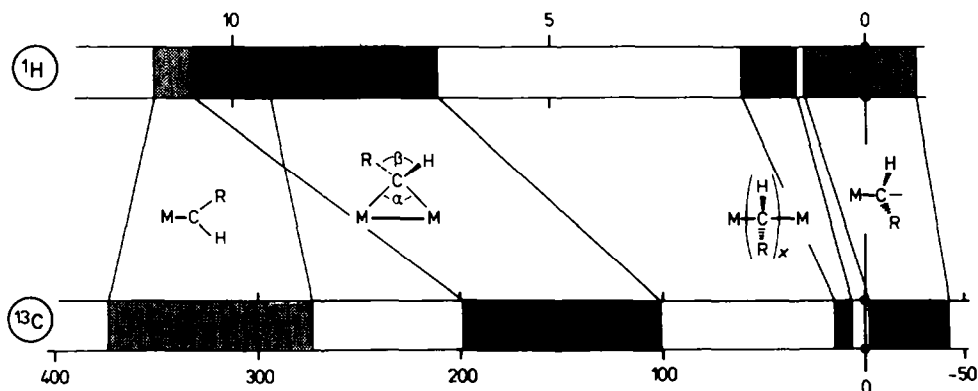


Fig. 4. Vergleichende Kernresonanz-Diagnose von Carben-,  $\mu$ -Alkyliden-,  $\mu(\omega, \omega')$ -Alkandiyl- und Alkyl-Komplexen. Angegeben sind die typischen Verschiebungsparameter ( $\delta$ -Werte) der H- (oben) und C-Resonanzen (unten).

privaten annähern. Diese Aussage gilt inzwischen auch für ihr chemisches Verhalten; die Photoreaktion  $(\text{CO})\text{M}(\text{CH}_2)_x\text{M}(\text{CO}) \rightarrow \text{MC}(\text{=O})(\text{CH}_2)_x\text{C}(\text{=O})\text{M}$  mit  $\text{M} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})$  sei als Beispiel angeführt [17].

An dieser Stelle erhebt sich die Frage nach den Bindungsverhältnissen in Dimetallacyclopropanen. Hatten bereits die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Parameter der Methylenbrücken mit einiger Vorsicht auf eine im Vergleich zu Fischer-Carbenen deutlich erhöhte Elektronendichte der Brückenkopf-Kohlenstoffatome schliessen und deren prinzipielle Charakterisierung als nucleophile Zentren vermuten lassen, so zeichneten zuverlässige theoretische Berechnungen verschiedener Arbeitsgruppen ein klares, in sich konsistentes Bild einer Bindungsbeschreibung. Mit der ursprünglichen Extended-Hückel-Betrachtung von Hofmann und Hoffmann [18–20] im Einklang, ist der von Lichtenberger PE-spektroskopisch untersuchte und einer Fenske-Hall-Rechnung unterzogene Mangan-Komplex **3** als Dimetallacyclopropan aufzufassen [21]. Die vereinfachte Darstellung der Fig. 5 lässt auch verstehen, warum die formale Addition eines Methylen-Bausteins an die Metall-Metall-Bindung eine beträchtliche Ladungsakkumulation am Brückenliganden nach sich zieht: Einfach ausgedrückt fungiert die  $\text{CH}_2$ -Gruppe mit ihrem besetzten  $\sigma$ -Orbital ( $a_1$ ) als Donator gegenüber dem bindende LUMO des Zweikernfragments. Man sieht, dass letzteres aus der symmetrischen Linearkombination zweier  $d_{z^2}$ -Orbitale ( $3a'$ ) resultiert und nicht nur die richtige Symmetrie besitzt, sondern auch energetisch so niedrig plaziert ist, um Elektronendichte vom Donor-Orbital der Methylen-Gruppe zu übernehmen. Umgekehrt besitzt das leere  $p_\pi$ -Orbital des Methylen-Fragments alle Voraussetzungen, um bei der Überlappung mit dem antibindenden HOMO des Metallgerüsts als effektiver  $\pi$ -Akzeptor zu wirken. Wegen der viel grösseren Stabilität des Methylen- $a_1$ -Orbitals ist dessen  $\sigma$ -Donor-Wirkung auf das Zweikernfragment deutlich geringer als die  $\pi$ -Akzeptor-Wirkung des  $b_1$ -Orbitals, weshalb in brutto ein effektiver Ladungstransfer auf die Methylen-Gruppe erfolgt (Fig. 5). Eine von Clemente und Rees durchgeführte Elektronendichtebestimmung bestätigt diese MO-Beschreibung in ihrer wesentlichen Aussage [22]. Im übrigen hat Hofmann auf die enge bindungstheoretische Verwandtschaft der Dimetallacyclopropane mit der Walsh-Beschreibung des Cyclopropane hingewiesen [18], eine reizvolle Analogie, die ihren stereo-

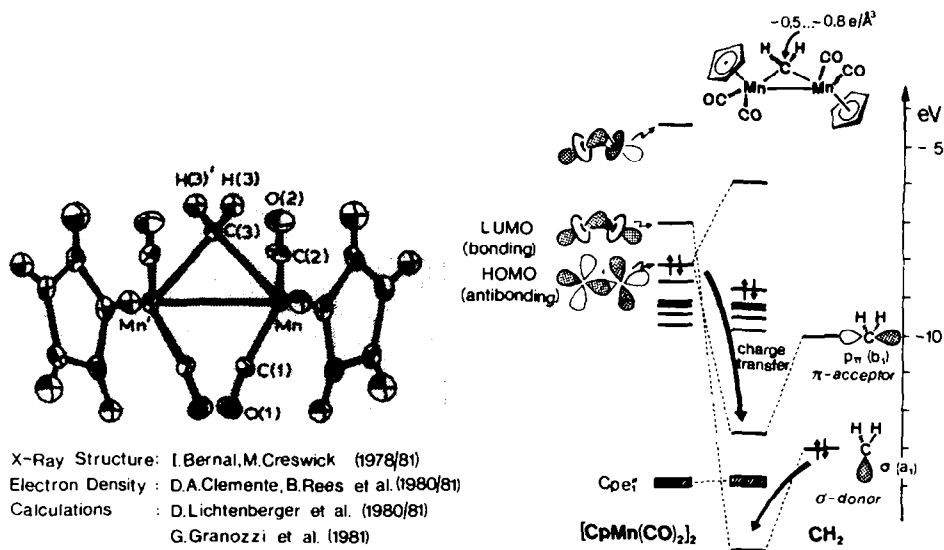


Fig. 5. Vereinfachtes Molekülorbital-Schema der Dreiringstruktur des Methylen-Komplexes  $(\mu\text{-CH}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$  (rechts) mit einer ORTEP-Darstellung dieses Moleküls.

chemischen Niederschlag in der Struktur des  $\mu$ -Methylen-Rhodium-Komplexes **4** findet (Fig. 2). Zu einfach aber wäre es, die wohldokumentierten Reaktivitätsmuster der Cyclopropane auf ihre metallorganischen Analoga übertragen zu wollen, denn der stark variierende Elektronenreichtum der Übergangsmetalle lässt ein viel bunteres Bild erwarten! Dies haben wir bereits bei der Protonierung der Rhodium-Verbindung **4** und ihres  $\mu$ -Carbonyl-Analogons gesehen [23–26]. Trotzdem verhalten sich Methylen-Brücken grundsätzlich als Nucleophile, wenn die Reaktivität der Metall-Metall-Bindung in den Hintergrund tritt; sowohl Protonierung [27] als auch Hydrid-Eliminierung [28] legen hiervon Zeugnis ab. Verständlicherweise ändert sich die Strukturchemie kaum, wenn elektronisch äquivalente, über ein  $\pi$ -Akzeptor-Orbital verfügende Liganden die Methylen-Brücke vertreten; die besonders enge Analogie mit Carbonyl-, Schwefeldioxid- oder Vinyliden-Komplexen ist offenkundig und gibt eine wertvolle Orientierungshilfe bei der Suche nach neuen Methylen-Brücken [83]. Unsere Voraussage, dass bei Verfügbarkeit geeigneter Synthesemethoden beim Austausch einer Carbonyl-Brücke gegen einen Methylen-Baustein hinsichtlich der thermodynamischen Stabilität ebenbürtige Komplexe entstehen sollten, hat die ersehnte Ausnahme bisher nicht gefunden [14,29,30].

### Ertragreiche Irrwege

Nachdem die prinzipielle Zugänglichkeit thermisch beständiger, gut kristallisierender  $\mu$ -Methylen-Komplexe erkannt worden war, galt es, dieses neue Arbeitsgebiet in seiner Breite zu erschliessen. Die Verwendung von Diazoalkanen als Alkylden-Transfer-Reagenzien erschien umso verheissungsvoller, als mit Hunderten von wohlgesicherten Verbindungen dieser Konstitution ein schier unerschöpfliches Reservoir an Ausgangsmolekülen zur Verfügung stand [31]. Die Natur der Sub-

stituenten R und R' ist fast beliebig variierbar: linear und cyclisch, gesättigt und ungesättigt, elektronenschiebend und elektronenziehend, raumerfüllend und sterisch anspruchslos. Nicht vorauszusehen aber war die erstaunliche Fülle unterschiedlichster Ligandsysteme, die mithilfe dieser Verbindungsklasse abhängig vom gewählten Komplexsubstrat sowie häufig gesteuert durch die Diazoalkan-Substituenten erschliessbar ist [32,33]. Fig. 6 vermittelt einen Eindruck über häufig anzutreffende Reaktionsprodukte, die sowohl stickstoffhaltig als auch stickstofffrei sein können. So bilden sich Metallacyclen häufig dann, wenn die Diazoalkan-Substituenten basische, koordinationsfähige Funktionen enthalten [34]. Ein-, zwei- und dreikernige Alkandiazo-Komplexe verdankt man der 1,3-Einschiebung des konstitutionell intakten Diazoalkans in eine Metall-Wasserstoff-Bindung [35,36]. Auch die unversehrten Diazoalkane lassen sich an Übergangsmetalle fixieren [37]. Besonders wertvoll ist der regiospezifische Zugang zu  $\sigma$ - und  $\pi$ -Halogenocyclopentadienyl- und -indenyl-Komplexen bei der Umsetzung von Diazocyclopentadien oder seinem benzo-kondensierten Derivat Diazoinden auf Halogenmetall-Vorstufen [38]. Die Synthese solcher Systeme war früher deshalb so langwierig und unergiebig, weil sie von  $\pi$ -Cyclopentadienyl-Komplexen auszugehen hatte und die Halogen-Substituenten nach der Konzeption der klassischen Benzol-Chemie in das Ringsystem mehrstufig eingeführt werden mussten. Der Aufbau verbrückter Methylidin-Komplexe ist an einen leicht abspaltbaren Heteroatom-Substituenten wie Quecksilber gebunden, bisher aber wenig untersucht und daher auf ein einziges Beispiel beschränkt geblieben [39]. Als interessante Facette dieser Chemie ist die soeben beobachtete metall-zentrierte Carben/Carbin-Kupplung zu bewerten [40]. In manchen Fällen steht der

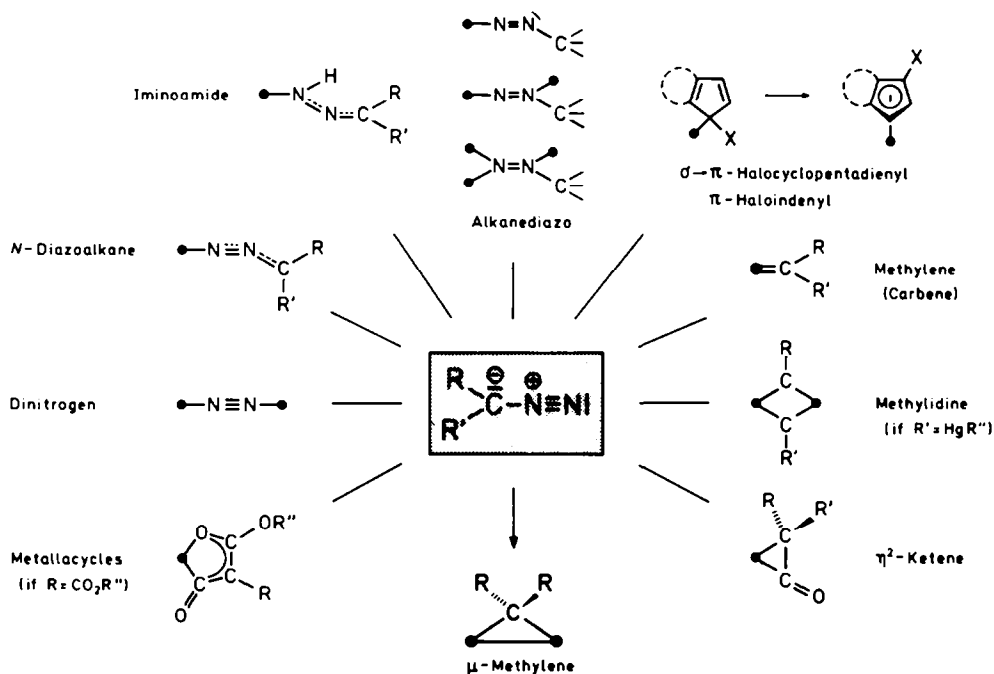


Fig. 6. Schematisiertes Produktbild der Reaktionen von Diazoalkanen mit Übergangsmetall-Komplexen (● = Metall-Ligand-System). Auf die Angabe der Metalle und Liganden wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

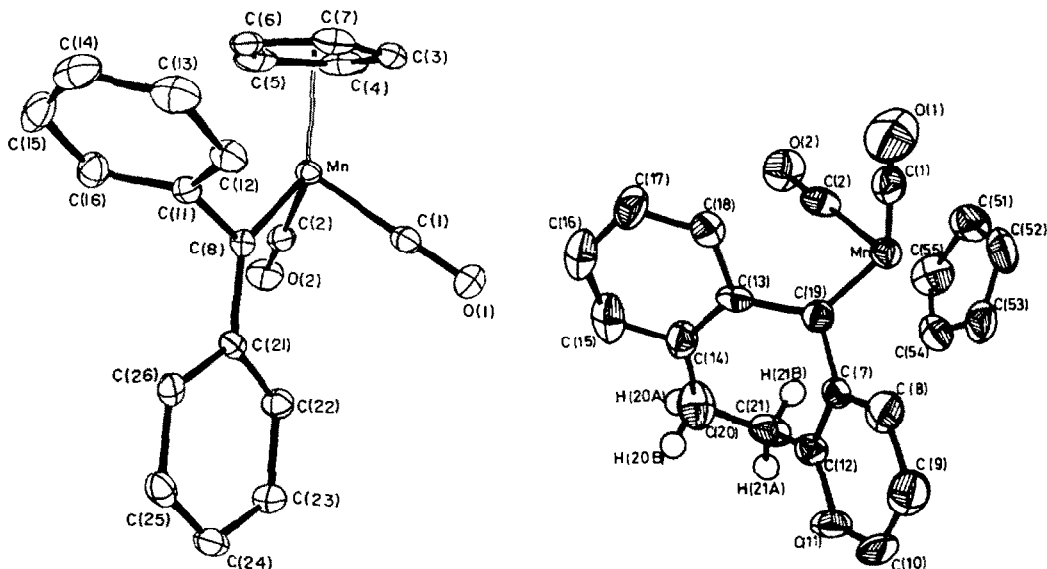


Fig. 7. Beispiele für einkernige, mithilfe der Diazoalkan-Methode synthetisierbare Carben-Komplexe, die durch Substitution des Ether-Liganden der Verbindung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$  gegen die elektronisch äquivalenten Carben-Bausteine der Diazo-Vorstufen Diphenyldiazomethan (links) und Diazodibenzosuberone (rechts) entstanden sind (B.L. Haymore, G.L. Hillhouse und W.A. Herrmann, unveröffentlichte Ergebnisse, 1979; W.A. Herrmann, M.L. Ziegler, H. Pfisterer und J. Plank, unveröffentlichte Ergebnisse, 1980/81).

Isolierung der erwünschten  $\mu$ -Methylen-Komplexe die Stabilität der entsprechenden einkernigen Carben-Derivate entgegen, aber nur dann, wenn man von einkernigen, substitutionslabilen Vorstufen (z.B.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ ) ausgeht: Neben Diaryl- und Benzoylphenylcarben-Komplexen konnten wir benzokondensierte Cycloheptatrienylyliden- und Cycloheptadienylyliden-Mangan-Komplexe, anderweitig nicht zugänglich, in guten Ausbeuten gewinnen (Fig. 7). Cyclopentadienylyliden widersetzte sich hingegen seiner Komplexierung an einkernige Organometall-Fragmente und ergab stattdessen eine tricyclische Dicarben-Brücke [41]. Ein intermolekularer Carben-Transfer auf eine Metallcarbonyl-Funktion hat unerhofft zum entsprechenden  $\eta^2$ -Keten-Derivat geführt – vielleicht eine nützliche Methode zur Darstellung von Keten-Komplexen, die mit direkten Methoden nicht erreichbar sind [42]. Die Untersuchung der Reaktivität von Diazoalkanen gegenüber Organometall-Verbindungen beschäftigte meine damals noch kleine Arbeitsgruppe etliche Jahre, da wir immer wieder auf unerwartete, häufig neuartige Verbindungsklassen stießen. Die Produkte mussten nicht nur sorgfältig und möglichst vollständig charakterisiert, sondern auch anhand mehrerer typischer Beispiele belegt werden. Obwohl wir vereinzelt auch bei substituierten Methylen-Komplexen [43] und ihren interessanten Konstitutionsisomeren [44] fündig wurden, empfanden wir bald die Notwendigkeit der Entwicklung eines allgemeiner anwendbaren Syntheseverfahrens.

### Carben-Addition an Metall-Metall-Mehrfachbindungen

Unserem neuen Konzept lag eine einfache Analogie aus der organischen Chemie zugrunde: Dort führt die Umsetzung von Diazoalkanen mit Olefinen über die



oftmals isolierbaren Zwischenstufen der Pyrazoline geradewegs zu Cyclopropanen; die Übertragbarkeit dieses Reaktionstyps auf Metall–Metall-Doppelbindungen sollte sich fortan als überaus fruchtbar erweisen. Mein Mitarbeiter Johann Plank hatte im Rahmen seiner Dissertation zwei elegante und ergiebige Synthesemethoden für den zweikernigen, eine Metall–Metall-Doppelbindung aufweisenden Rhodiumkomplex **5** erarbeitet [26b,45], welche die Voraussetzung für eine breit angelegte Reaktivitätsstudie bildeten. Keine Verbindung haben wir bisher in Händen gehabt, die bereitwilliger und planmässiger mit den unterschiedlichsten Substraten reagiert und nach Meinung meiner Mitarbeiter bei jeder Reaktion geradezu "mitdenkt". Fig. 8 soll hiervon einen ersten Eindruck vermitteln.

Unter Erniedrigung der Metall–Metall-Bindungsordnung addiert sich Kohlenmonoxid in Minutenfrist quantitativ, ergibt dabei das Derivat **6**, welches nachfolgend unter Fragmentierung in den Einkernkomplex **7** übergeht [45]; Verwendung von  $^{13}\text{C}$ -markiertem Kohlenmonoxid versetzte uns in die Lage, ausgehend von [ $^{13}\text{CO}$ ]-**7** nach dem Protonierungs/Deprotonierungs- [26b] bzw. Trimethylaminoxid-Verfahren [45,46] zu hoch angereichertem, für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen benötigtem **5** zurückzukommen. Mit Carbonyl(chloro)gold reagiert die Rhodium–Rhodium-Doppelbindung bereits bei  $-80^\circ\text{C}$  schlagartig unter CO-Eliminierung und Addition des Chlorogold-Bausteins, erster Syntheseschritt auf dem Wege zu höheren Cluster-Einheiten [47]. Schwefeldioxid schliesst sich diesem Reaktionsprinzip an und bildet den Komplex **9** [45]. Während elementarer Schwefel übersichtlich die Verbindung **10** ergibt, beschränken sich die metallischen Selen- und Tellur-Modifikationen auf die Addition von nur einem Se- bzw. Te-Atom an die RhRh-Doppelbindung, wobei Komplexe der Zusammensetzung  $(\mu\text{-X})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$  (X = Se, **11**; Te, **12**) auftreten; die Frage, ob bei diesen Systemen die für **6**, **8** und **9** typische Dreiring-Geometrie erhalten geblieben oder der Rh=X=Rh-Anordnung gewichen ist, wird derzeit röntgenstrukturanalytisch geprüft. Der übersichtliche

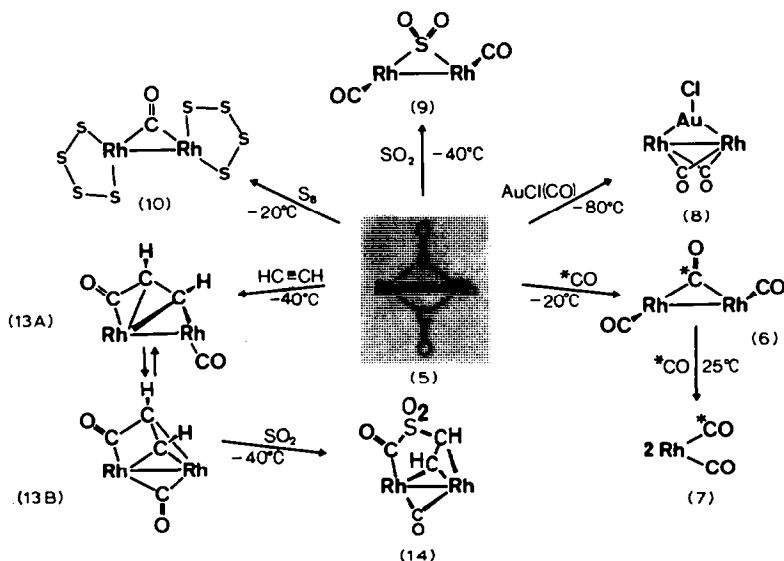
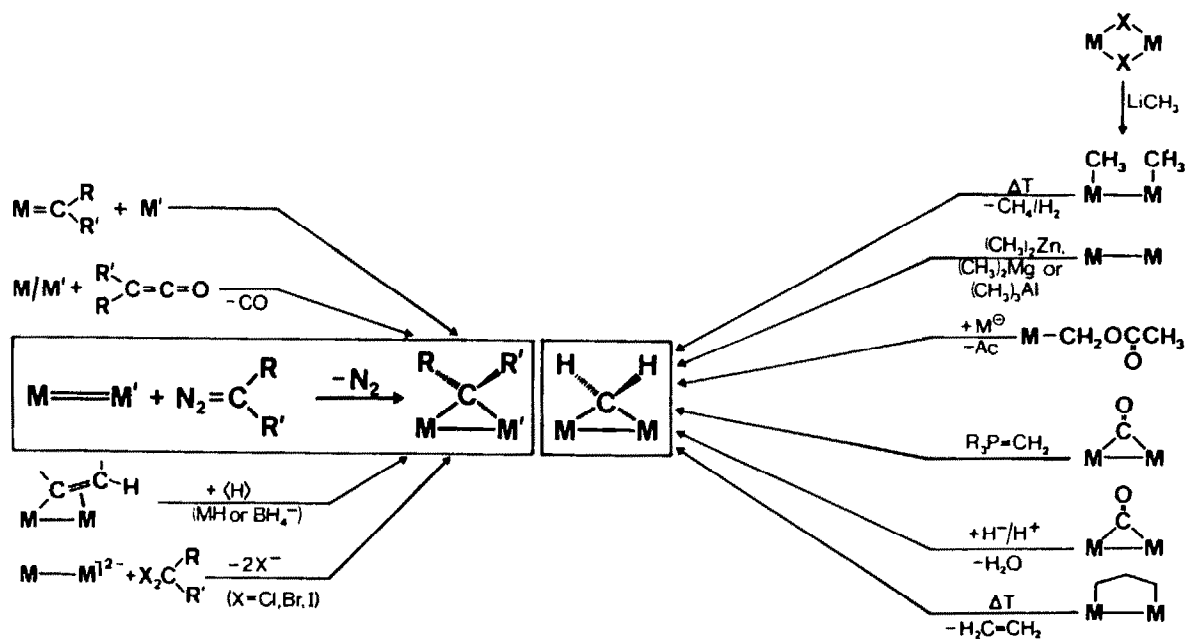


Fig. 8. Ausgewählte, an der RhRh-Doppelbindung einsetzende Reaktionen des Zweikernkomplexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})_2$  (**5**).

Aufbau der beiden letztgenannten Derivate lässt sich auf andere Haupt- und Nebengruppen-Metalle sinngemäss ausdehnen [83]. Vor diesem Hintergrund war die schon an anderer Stelle erwähnte Addition von Acetylen [48] an die hochreaktive RhRh-Bindung von **5** nicht mehr überraschend: Bereits bei  $-40^{\circ}\text{C}$  bildet sich der Komplex **13**, der nach Ausweis der Infrarot- und Kernresonanzspektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) im kristallinen Zustand sowie bei tiefen Temperaturen auch in Lösung als Isomeren-Gemisch **13A**/**13B** vorliegt und mit Schwefeldioxid quantitativ in das 1,2-Dimetallacyclopenten-3-on-4 **14** überführbar ist [47]. Durch Verwendung der  $^{13}\text{C}$ -markierten Derivate  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplung der unmittelbare Beweis für den intramolekularen, reversiblen C-C-Bindungsbruch geführt werden, der die Bindung zwischen der Acyl-Funktion und dem Acetylen-Baustein betrifft. Auf einen verwandten Isomerisierungsprozess haben kürzlich Knox et al. aus dem beobachteten CO-Austausch in Eisen- und Ruthenium-Komplexen geschlossen [49]. Der zu **5** analoge Cobalt-Komplex schliesst sich hinsichtlich der meisten hier beschriebenen Reaktionen seinem Homologen an, aber die  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Insertion ist reversibel [47]!

Bevor wir uns der Carben-Addition an Metall-Metall-Mehrfachbindungen zuwenden, soll mit Fig. 9 eine Prinzipskizze der wichtigsten bisher verfügbaren und meines Erachtens verallgemeinerungsfähigen Synthesemethoden vorgestellt werden. Besonders einfach gestaltet sich der von Stone und seinen Mitarbeitern eingeschlagene Weg zu substituierten Dimetallacyclopropanen: Die zahllos verfügbaren Fischer-Carbene addieren an koordinativ ungesättigte Organometall-Komplexe unter gleichzeitiger Knüpfung von Metall-Kohlenstoff- und Metall-Metall-Bindungen [14,50]. Wenngleich sich später zeigen sollte, dass Ketene nur beschränkt als Alkyliden-Quellen einsetzbar sind [51], so sind doch einige Beispiele hierfür bekannt geworden [14]. Auf die Möglichkeit zur Reduktion zweikerniger  $\sigma,\pi$ -Vinyl-Komplexe hat wohl zuerst Lewis hingewiesen, als er zu alkyli-substituierten Dimetallacyclopropanen des Osmiums gelangte [14,52]. Wertvoll erscheint insbesondere die von Pettit erprobte Umsetzung anionischer Zweikernkomplexe mit gemialen Dihalogenalkanen, die über eine Salz-Metathese zu Alkyliden-Brücken führt, doch wegen der Enthalo-genierungstendenz gewisser Komplex-Anionen und der damit verbundenen Bildung stabiler Halogenometall-Komplexe leider nicht uneingeschränkt anwendbar sein dürfte [14,53]. Trotzdem gehört dieser Methode der Vorteil, die Metall-Metall-Bindung der erwünschten Dimetallacyclopropane nicht mehr knüpfen zu müssen, weil sie bereits im Edukt vorliegt.

Auch spezielle, zu unsubstituierten Methylen-Brücken führende Reaktionen haben in den letzten zwei Jahren dieses Arbeitsgebiet belebt: So lassen sich Halogen-Brücken mithilfe von Methyllithium durch Methyl-Liganden ersetzen, und die so gebildeten 1,2-Dimethyl-Komplexe unterliegen anschliessend, oft spontan, der intramolekularen Methan/Wasserstoff-Eliminierung [54]. Mit anderen Methyl-Transfer-Reagenzien wie Dimethylzink, Dimethylmagnesium oder Trimethylaluminium kann man ausgehend von Metall-Metall-Bindungen ebenfalls zu Methylen-Brücken gelangen [14,55]. Soeben hat Casey den Aufbau solcher Systeme durch nucleophilen Angriff eines Organometall-Anions auf Acylmethyl-Komplexe zustande gebracht [56], während Ziegler dasselbe Ziel durch Umsetzung von  $\mu$ -Carbonyl-Komplexen mit Wittig-Reagenzien schaffte [14]. Interessant im Hinblick auf die katalytische Hydrierung von Kohlenmonoxid ist die von Geoffroy realisierte konsekutive  $\text{H}^-/\text{H}^+$ -Addition an eine  $\text{Os}_2\text{CO}$ -Funktion [14,57], und herausragend ist schliesslich



Aumann 1976	Geoffroy 1981	Mailis 1981	Pettit 1980	Shapley 1977
Bergman 1980	Halbert 1980	Mathieu 1981	Puddephatt 1978	Stone 1979
Casey 1982	Herrmann 1974	Muelterties 1981	Poilblanc 1981	Tebbe 1978
Cowie 1982	Knox 1980	Müller 1982	Rudler 1979	Wilkinson 1977
Curtis 1980	Lewis 1980	Norton 1982	Schmidbaur 1982	Ziegler 1981

Fig. 9. Wichtige Synthesemethoden für substituierte (links) und unsubstituierte Methylene-Komplexe (rechts).

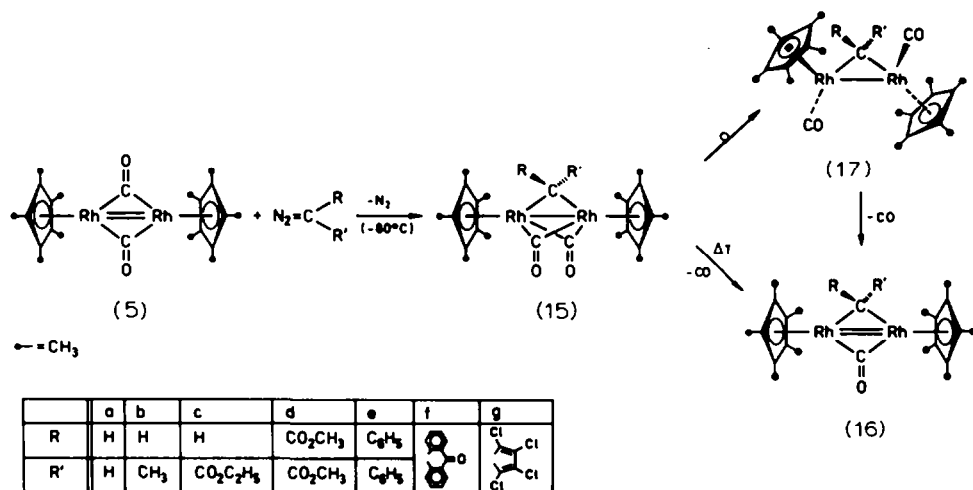


Fig. 10. Ausgewählte Beispiele für die Carben-Addition an die RhRh-Doppelbindung von 5.

die von Norton mitgeteilte (reversible!) Ethylen-Extrusion aus Dimetallacyclopentanen des Osmiums [54]. Zu weiteren Synthesemethoden sei ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel befragt [14].

Die in Fig. 9 erfolgte Auflistung zahlreicher Arbeitsgruppen nimmt die Möglichkeit zum Hinweis auf das lebhafteste Interesse wahr, das die Chemie der Alkylden-Brückenkomplexe insbesondere in jüngster Zeit international erfahren hat und das wohl grossteils auf die Beteiligung von Alkylden-Gruppen an der katalytischen Reduktion von Kohlenmonoxid im Zuge der Fischer-Tropsch-Synthese zurückgeführt werden darf [58].

Anhand des Beispiels der in meiner Arbeitsgruppe besonders intensiv untersuchten Rhodium-Verbindung 5 sollen die Vorzüge der Carben-Addition an Metall-Metall-Doppelbindungen erläutert werden (Fig. 9, 10): Etliche dutzend, die unterschiedlichsten Substituenten aufweisende Diazoalkane wurden inzwischen auf ihre Eignung zur Alkylden-Übertragung auf reaktive Zweikern-Systeme untersucht; mit Ausnahme der sterisch extrem anspruchsvollen Derivate reagierten sie alle unter schonenden Bedingungen ( $-80$ – $+25^{\circ}\text{C}$ ) mit rascher Stickstoff-Eliminierung und ergaben dabei im ersten Schritt die Dreiringstruktur 15, in der die verbrückenden Carbonyl-Liganden des metallorganischen Edukts noch erhalten geblieben sind [30,46,48].

Alle Reaktionen verlaufen in Minutenfrist quantitativ, weshalb sich umständliche Aufarbeitungsmethoden erübrigen. Die Natur der Substituenten ist innerhalb weiter Grenzen variierbar. Die bei raumbeanspruchenden Substituenten R und R' in Substanz fassbaren, röntgenstrukturanalytisch aufgeklärten Additionsprodukte 15 unterliegen der thermischen Carbonyl-Eliminierung. Die wiederum quantitativ entstehenden Derivate 16 weisen abermals eine Metall-Metall-Doppelbindung auf, die ihrerseits zur konsekutiven Carben-Addition bereit ist [59]. Sterisch anspruchslose Brücken-Substituenten (z.B. H, CH<sub>3</sub> usw.) erlauben die Isolierung der Produkte 15 nicht mehr, sondern isomerisieren sofort zu den beständigen Konstitutionsisomeren 17, die einer UV-spektrophotometrischen Untersuchung zufolge ohne Beteiligung

von Zwischenstufen thermisch oder photochemisch den Produkttyp **16** liefern. Dass in die relative Isomerenstabilität **15/17** aber auch elektronische Effekte sehr differenziert eingreifen, konnte eine die analogen Cobalt-Komplexe einschliessende vergleichende Studie nachweisen; demzufolge begünstigen sterisch anspruchsvolle und/oder elektronenschiebende Brücken-Substituenten (R, R') die dreifach verbrückten Isomere **15** [15,30,60,61]. Weist das Brückenkopf-Kohlenstoffatom einen nucleophilen Acyl-Liganden auf, so ist die intramolekulare, unter Beteiligung einer der beiden Carbonyl-Funktionen verlaufende und eine neue Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung schaffende intramolekulare Cyclisierung möglich [15,84]. Das mit der Verbindung **5** erprobte Syntheseverfahren (Fig. 10) ist bei anderen Metall-Metall-Doppelbindungen nicht minder erfolgreich [61-64].

Die photochemische und thermische Eliminierbarkeit der in unseren Dimetallacyclopropanen vorhandenen Carbonyl-Liganden bildet die notwendige Voraussetzung für die schrittweise Mehrfachverbrückung von Metall-Metall-Bindungen. Fig. 11 verdeutlicht dieses Konzept und unterstreicht mit den Reaktionen des Schwefeldioxids, dass Ligand-Additionen, falls sterisch möglich, stets auf die ungesättigte Metall-Metall-Bindung abzielen (oben rechts), anderenfalls aber auf eine Insertion in die Dreiringstruktur hinauslaufen (oben links) [45,59,61,65]. Über mehrere Alkyliden-Brücken verfügende Metallkomplexe gewinnen als einfache Modellsysteme für die sich an Metalloberflächen abspielende Chemie des zweibindigen Kohlenstoffs (Fischer-Tropsch-Synthese) bevorzugtes Interesse, erlaubten sie doch den unmittelbaren Nachweis für die bereitwillig erfolgende Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kuppelung (Olefin-Bildung) solcher Spezies [58].

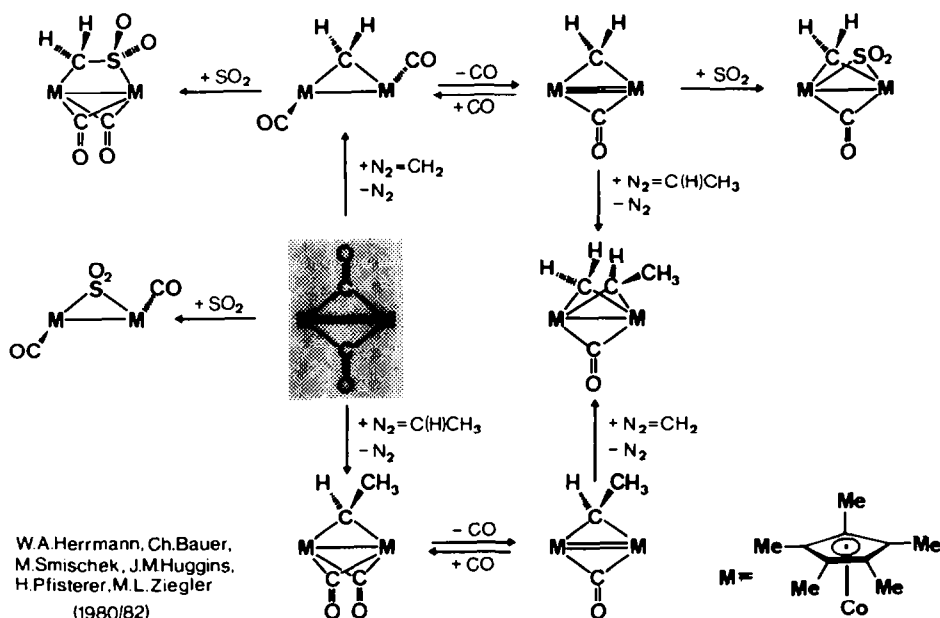
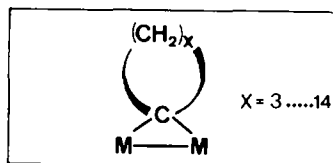
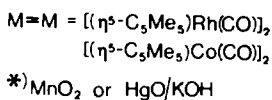
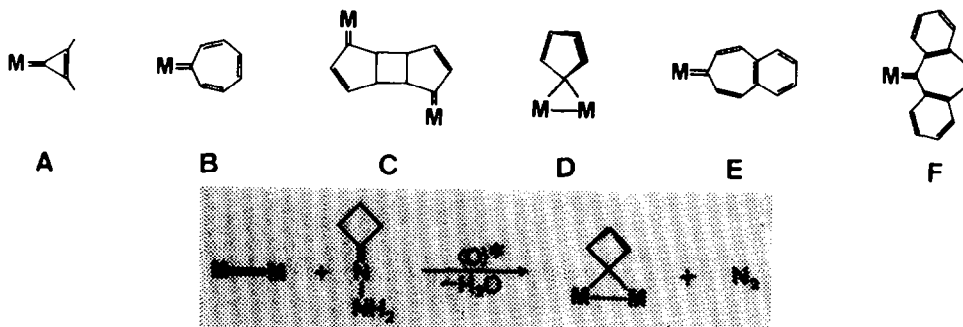


Fig. 11. Schrittweise Einführung von Methylen, Ethyliden und Schwefeldioxid in den ungesättigten Zweikernkomplex  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu\text{-CO})\}_2$ . Sämtliche Reaktionen verlaufen mit quantitativer Ausbeute.



WA.Herrmann, Ch.Bauer, C.Schröder (1981/82)

Fig. 12. Synthese von Dimetallspiranen.

## Dimetallspirane

Eine drohende Schwäche des in meiner Arbeitsgruppe insbesondere von J. Plank, Ch. Bauer, J.M. Huggins, M. Smischek, W. Kalcher, B. Koumbouris und C. Weber-Schröder entwickelten Diazoalkan-Verfahrens zum Aufbau von Alkyliden-Brücken schien von Anfang an durch die Instabilität der meisten alicyclischen Diazoalkane vorgegeben zu sein. Sie wog umso schwerer, als die Komplexstabilisierung carbocyclischer Carbene bisher nur in wenigen Fällen gelungen und gleichzeitig auf die ungesättigten Ringsysteme A–F (Fig. 12) beschränkt geblieben ist. Damit war neuerlich keine Aussicht auf eine breite Verifizierbarkeit solcher Komplexe erkennbar. Dieses Problem konnten wir unlängst mithilfe einer besonders einfachen Synthesekonzeption lösen, als wir Metall–Metall-Doppelbindungen unmittelbar mit den problemlos zugänglichen Hydrazonen und einem geeigneten Oxidationsmittel ( $\text{MnO}_2$  oder  $\text{HgO/KOH}$ ) umsetzten und dabei in vorzüglichen Ausbeuten das angestrebte Ziel erreichten [66]. Fig. 12 belegt diese Methode mit der Synthese der ersten Dimetallspirane, die bei Verwendung von Cyclobutanonhydrazon erhalten wurden [67]. Bisherigen Erfahrungen zufolge scheinen der Ringgröße der so zugänglichen alicyclischen Carbene keine Grenzen gesetzt zu sein, und auch substituierte sowie ungesättigte Carbocyclen finden nach dieser Methode ihren Weg zur Metallfixierung [67]. Obwohl die Chemie dieser Dimetallspirane noch im Anfangsstadium steckt, lässt deren thermischer und massenspektrometrischer Zerfall interessante metallzentrierte Eliminierungs-/Isomerisierungs-Phänomene erwarten. So wird die Cyclohexanylidene-Brücke bevorzugt als Cyclohexan eliminiert, das von geringeren Mengen Cyclohexan sowie Cyclohexadien-1,3 begleitet wird. Fig. 13 zeigt die Struktur des bisher kleinsten Derivats dieser Serie mit seinem entlang der C(4)–C(6)-Achse abgelenkten Vierring-Liganden.

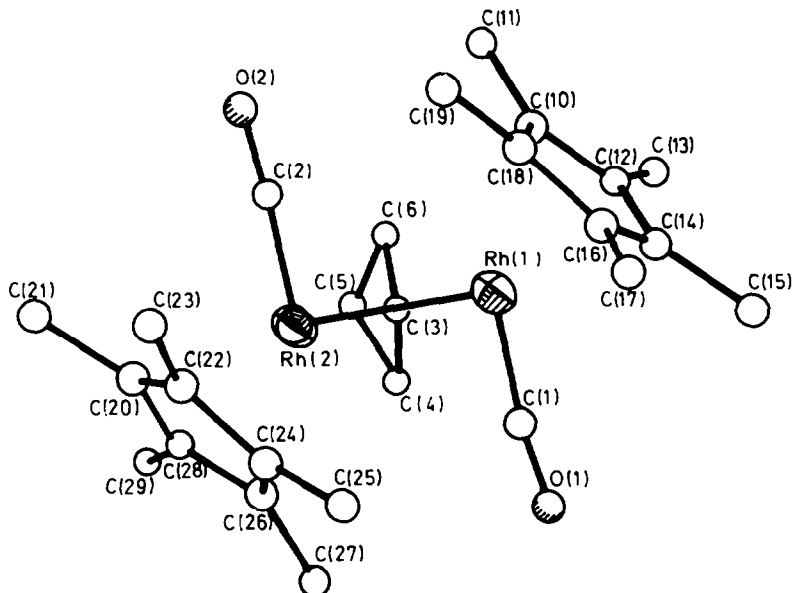
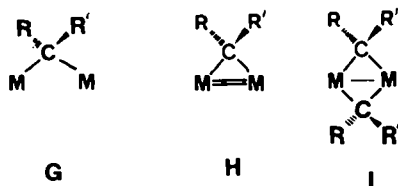


Fig. 13. ORTEP-Darstellung des Dimetallspirans  $(\mu\text{-C}_4\text{H}_6)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$ ;  $R_w = 3.80\%$ . Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (grad): Rh(1)–Rh(2) 265.5(1), Rh(1)–C(3) 205.0(5), Rh(2)–C(3) 206.2(6), C(3)–C(4) 153.0(7), C(4)–C(5) 150.0(17), C(5)–C(6) 147.3(11), C(3)–C(6) 154.8(10), Rh(1)–C(3)–Rh(2) 80.4(2), C(3)–C(4)–C(5) 84.7(6), C(3)–C(6)–C(5) 88.5(7), C(4)–C(3)–C(6) 89.8(6); Interplanarwinkel C(3), C(4), C(6) vs. C(4), C(6), C(5) 20° (W.A. Herrmann, C. Weber-Schröder, C. Pahl und M.L. Ziegler, unveröffentlichte Ergebnisse 1982).

## Erfahrungen mit Metall–Metall-Dreifachbindungen

Die präparative Schlagkraft der Carben-Addition an Metall–Metall-Doppelbindungen stellte die Frage nach der Übertragbarkeit dieses Konzepts auf andere Metall–Metall-Mehrfachbindungen, zumal sich der Methylen-Baustein von Diazomethan gelegentlich sogar an Metall–Metall-Einfachbindungen glatt addiert und dabei das Strukturelement **G** freilegt [68]. Sollte es nicht möglich sein, auch die bisher unzugänglichen Dimetallacyclopropene **H** oder wenigstens die Bis( $\mu$ -alkyliden)-Derivate **I** durch stufenweisen Abbau der Metall–Metall-Dreifachbindung zu erzielen (Schema 2)? In Fig. 14 erkennen wir erste Schwierigkeiten: Während die



SCHEMA 2.

Metall–Metall-Doppelbindung der Eisen-Verbindung **18** die Cyclopentadienyliden-Gruppe in erwarteter Weise aufnimmt, greift bei der analogen Umsetzung mit der Metall–Metall-Dreifachbindung von **19** der Fünfring-Perimeter so nachhaltig in die

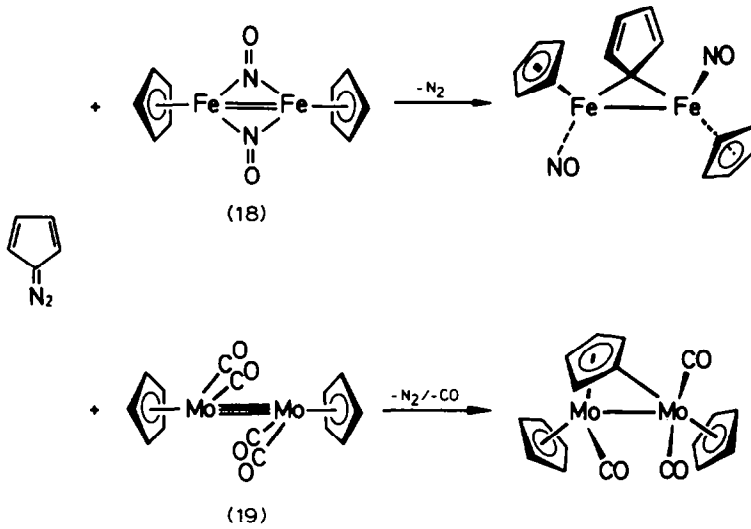


Fig. 14. Reaktionen von Diazacyclopentadien mit M=M- und M≡M-Bindungen.

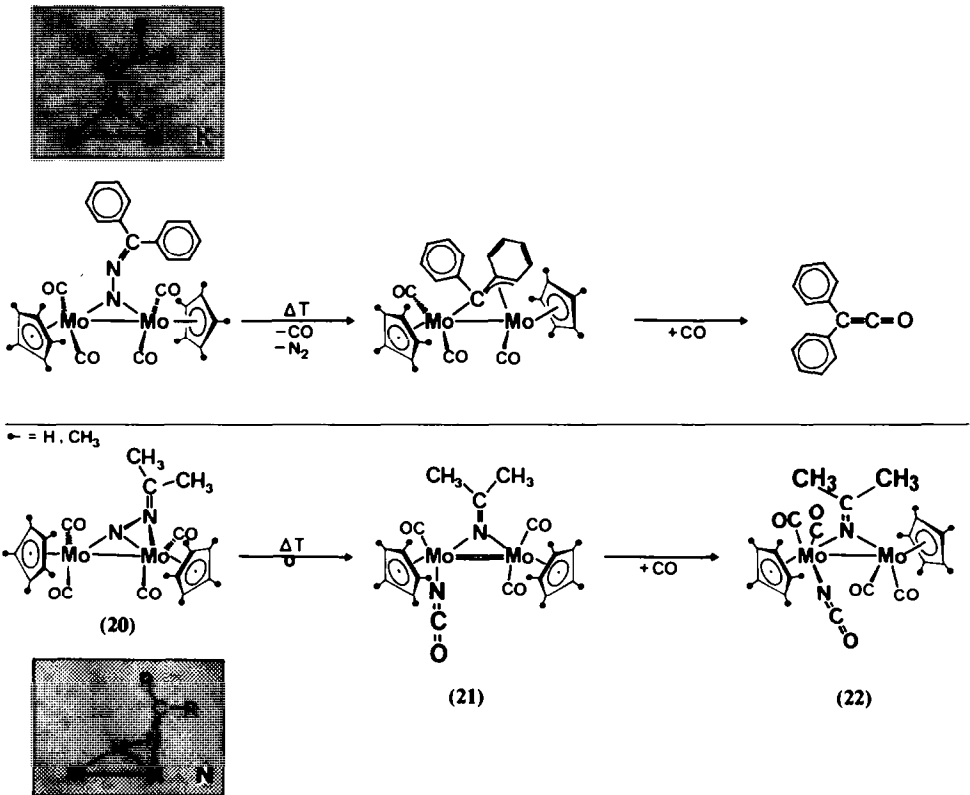


Fig. 15. Gravierende Reaktivitätsunterschiede in Abhängigkeit von der Konstitution der Diazoalkan-Primärkomplexe: Die end-on-Koordination des Diphenyldiazomethans führt zu einem  $\mu(\sigma, \pi)$ -Diphenylmethylene-Derivat (oben Mitte [70]), während das  $\eta^2$ -gebundene 2-Diazopropan (unten) unter vergleichbaren Bedingungen isomerisiert (vgl. Fig. 17).



Koordinationsphäre des Zweikernfragments ein, dass die Eliminierung einer CO-Gruppe erzwungen wird und ein  $\sigma,\pi$ -Cyclopentadienyl-Komplex resultiert [69]. Schon Curtis hatte festgestellt, dass Diphenyldiazomethan mit der Molybdän-Verbindung **19** ein stabiles, in Substanz fassbares Primäraddukt ergibt, das der thermolytischen  $N_2$ -Eliminierung unterliegt und dabei den allylartigen  $\mu$ -Diphenylmethylen-Liganden herstellt [70] (Fig. 15, oben). Wie mit G.W. Kriechbaum, L.K. Bell, M. Smischek und G. Ihl gezeigt werden konnte, zieht eine geringfügige Variation des Substitutionsmusters nicht nur zu einer anderen Art der Primärkomplexierung (Fig. 15, unten; Röntgenstrukturanalyse), sondern auch zu höchst bemerkenswerten Sekundärreaktionen: Unter Spaltung der Stickstoff-Stickstoff-Bindung isomerisiert der Komplex **20** zum röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Derivat **21**, wo man den ursprünglichen  $N_2$ -Baustein in einer symmetrischen Alkylidenamido-Brücke und einem terminalen Cyanato-Liganden wiederfindet [71]. Es liegt auf der Hand, dass hier eine Metall-Nitrido-Funktion ( $Mo\equiv N$ ) durchlaufen wird, die sich dann in eine  $Mo-CO$ -Bindung einschleibt. Die in **21** vorliegende Metall-Metall-Doppelbindung (275 pm) addiert reversibel Kohlenmonoxid und erhält im Produkt **22** logischerweise den Charakter einer Einfachbindung [71]. Andere Beispiele für die Möglichkeit der schrittweisen Veränderung der Metall-Metall-Bindungsordnung durch Diazoalkan- und Alkyliden-Additionsreaktionen fasst Fig. 16 schematisch zusammen [15,69–77]. Ein differenziertes Produktbild haben wir auch mit den analogen Wolfram-Verbindungen erhalten [76]. Aliphatische Azide (z.B.  $CH_3N_3$ ) bilden mit **19** beständige Cycloaddukte der Zusammensetzung  $(\eta^5-C_5H_5)_2Mo_2(CO)_2[C(=O)N_3R](NR)$ , die mit Alkylidenen und Di-

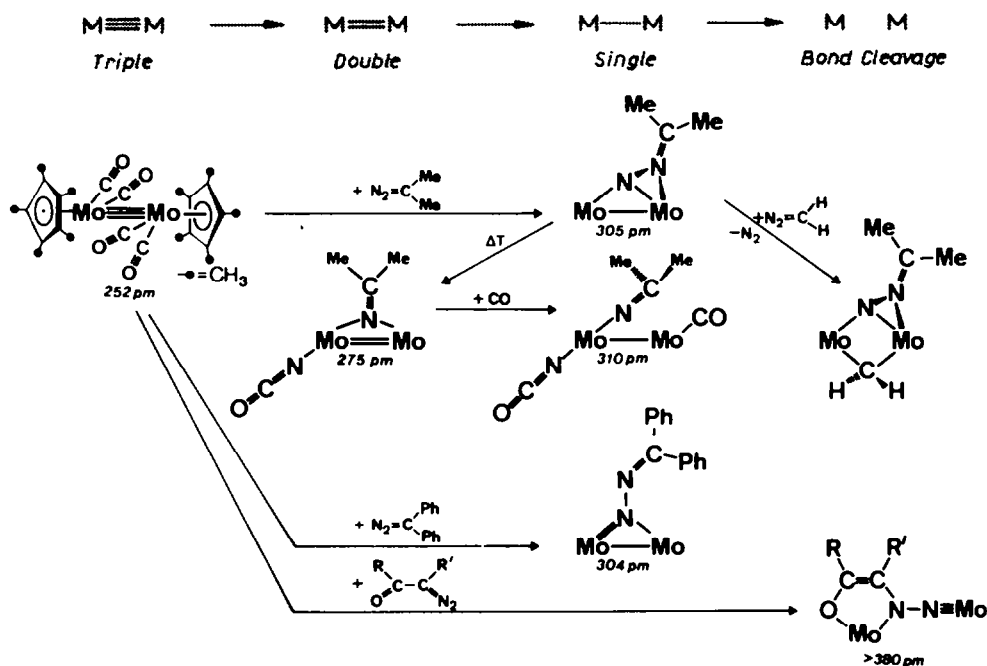


Fig. 16. Diazoalkan-Reaktionen einer  $Mo\equiv Mo$ -Bindung.

azoalkanen analoge, terminale Nitren-Liganden enthalten [77].

Haben die ins Visier genommenen Diazoalkane bei der Umsetzung mit Metall-Metall-Dreifachbindungen bisher auch nur in Ausnahmefällen zu den angestrebten Alkyliden-Komplexen geführt [70,75], so haben sie uns doch zwei wichtige, für spätere Synthesepfanungen wertvolle Dinge gelehrt: 1. Die stickstoffhaltigen Primäraddukte sind bedeutend beständiger als bei Metall-Metall-Doppel-

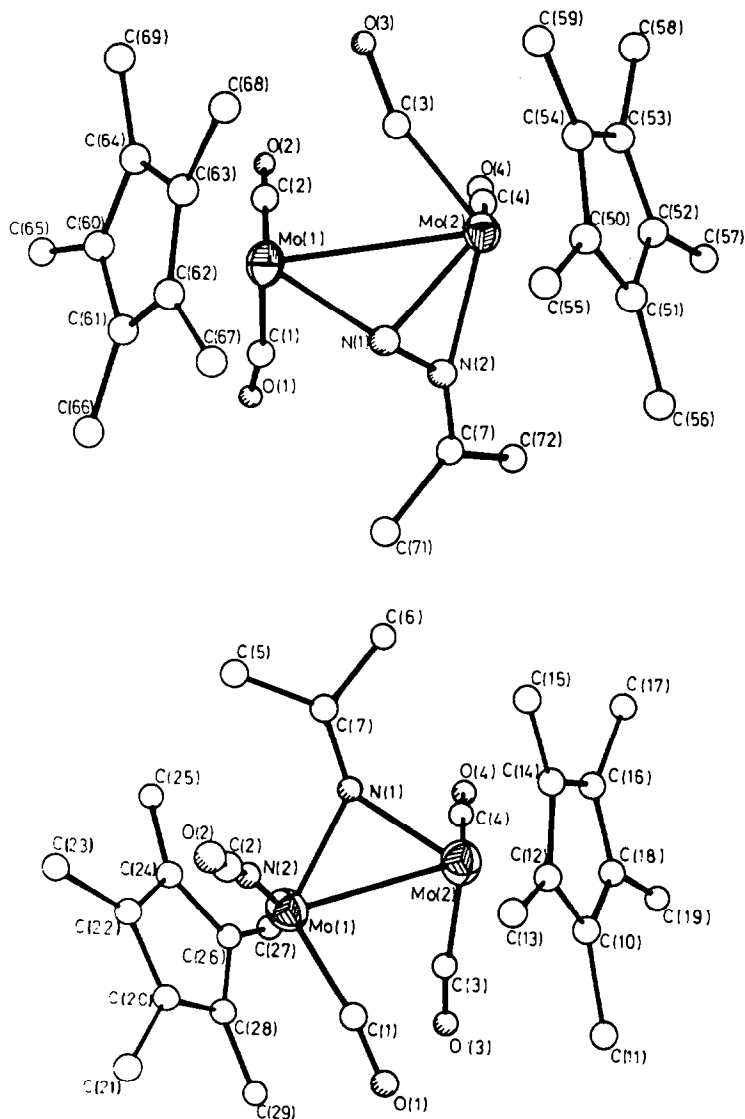
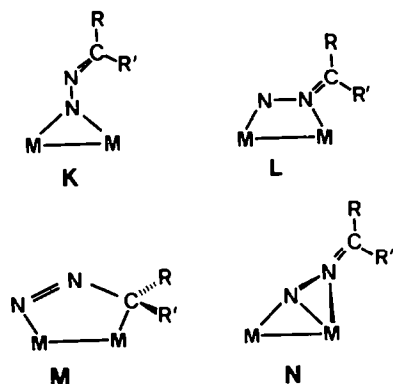


Fig. 17. Eine ungewöhnliche Komplexisomerie: Die oben gezeigte Struktur des  $\mu(\eta^1:\eta^2)$ -Diazopropan(2)-Komplexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{N}_2\text{CMe}_2)$  (**20**) weicht bei thermischer Belastung (siedendes Toluol) unter Bruch der N-N-Bindung der Dreiring-Geometrie des unten abgebildeten  $\mu$ -Propylidenamid-Derivats der Zusammensetzung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_3(\text{NCO})(\text{NCMe}_2)$  (**21**).

bindungen; sie lassen sich häufig in Substanz isolieren und strukturchemisch aufklären. 2. Der Koordinationsmodus in diesen Primäraddukten entscheidet massgeblich über die thermischen Sekundärreaktionen, deren detailliertes Studium auch Anhaltspunkte für den mechanistischen Verlauf der Carben-Addition an Metall–Metall-Doppelbindungen erbringt. Wie die oben erwähnte, strukturchemisch in Fig. 17 nachvollzogene Isomerisierungsreaktion nach dem Formalismus  $\text{CO} + \text{NN}=\text{CR}_2 \rightarrow \text{NCO} + \text{N}=\text{CR}_2$  (**20**  $\rightarrow$  **21**) zeigt, kommt die für Verbindung **20** etablierte  $\mu(\eta^1 : \eta^2)$ -Komplexierung als unmittelbare Vorstufe für Alkyliden-Derivate mit Sicherheit nicht in Frage [71]. Es verdichten sich die Anzeichen dafür, dass von den möglichen Zwischenstufen **K–N** (Schema 2) nur die pyrazolinartige Fünfring-Geometrie **M** einer übersichtlichen Stickstoff-Eliminierung unter synchroner Schließung der Alkyliden-Brücke fähig ist. Sollten die anderen in Betracht gezogenen Strukturgerüste wirklich zum gleichen Bruttoergebnis führen, so ist eine vorangehende, die Konstitution **M** erreichende Isomerisierung wahrscheinlich. Es sieht so aus, als würden uns Metall–Metall-Mehrfachbindungen noch lange Zeit beschäftigen.



SCHEMA 3. Mögliche Koordinationsarten von Diazoalkanen an Metall–Metall-Mehrfachbindungen. In beständigen Verbindungen wurden bisher nur die beiden Formen **K** und **N** nachgewiesen (vgl. Ref. 70,71,73).

### Ein allylartiger Diphenylmethylen-Komplex

Die in der metallorganischen Chemie präparativ so nützlich gewordenen Diazoalkane sind an die Verbindungsklasse der Ketene über eine Isosterie-Beziehung geknüpft. Das Diphenylketen hatte einst am Anfang unserer Arbeiten gestanden [78] und ist uns zwischenzeitlich immer wieder begegnet. Da die Decarbonylierung dieser Heterokumulene eine weitere, vielleicht ausbaufähige Möglichkeit zur Synthese von Alkyliden-Komplexen in sich birgt und darüber hinaus im Zuge der Desoxygenierung sogar die verwandten Vinyliden-Liganden gebildet werden, haben wir unsere Aufmerksamkeit neuerlich diesen Systemen gewidmet. Mit Diphenylketen und Pentacarbonylisen konnten meine Mitarbeiter J. Gimeno und J. Weichmann ein interessantes Feld beschreiten (Fig. 18): Im Gegensatz zu älteren Literatur-Befunden kombinieren die beiden Edukte bei photochemischer Reaktionsführung unter CO-Eliminierung und ergeben dabei übersichtlich den Komplex **23**, dessen Einkristall-Röntgenstrukturanalyse das konstitutionell noch intakte Heterokumulen

nachweist [51]. Nicht trivial ist die Beobachtung, dass dieser Ligand das  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment gleichzeitig durch eine  $\sigma$ -Acyl- sowie eine  $\pi$ -Allyl-Bindung stabilisiert; letztere verdankt man der Bereitschaft eines Phenyl-Substituenten zur Teilnahme an der Koordination. So unbeweglich dieses Molekül im kristallinen Zustand auch ist, so folgeschwer ist der sich in Lösung abspielende reversible Bruch der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung: Durch Markierungs- und Kreuzungsexperimente nachgewiesen [51] hat er die intermediäre Bildung eines allylartig gebundenen Diphenylmethylen-Liganden zur Folge, der alle Voraussetzungen zur metallzentrierten Ankoppelung an kleine ungesättigte Moleküle besitzt (Fig. 18). So wird Ethylen unter schonenden Reaktionsbedingungen in den Komplexverband inkorporiert und als Methylcarben-Isomer des Ensembles  $\text{C}_2\text{H}_4$  über eine Doppelbindung mit dem ungesättigten Methylen-Kohlenstoffatom des "Platzhalter-Liganden" verknüpft. Auf diese Weise entsteht der Komplex **24**, dessen Strukturparameter [79] an den 1,3-Butadien-Grundkörper  $(\eta^2:\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3$  erinnern. Denselben Reaktionstyp – 1,2-Wasserstoff-Verschiebung! – toleriert auch Acetylen, das planmässig isomerisiert und dabei als Vinyliden-Baustein im Rohprodukt **25** die ursprüngliche Acyl-CO-Funktion von **23** ersetzt. In diesem Derivat ist die allylartige Metallfixierung des Diphenylmethylen-Bausteins erhalten geblieben, denn die neu hinzugekommene  $\sigma$ -gebundene Vinyliden-Einheit wirkt auf das Metallzentrum nur als Einelektronen-Ligand. Als Trivialität zu erwarten hatte auch die Reaktion mit Triphenylphosphan ein überraschendes Ende: Die zur Absättigung des Diphenylmethylen-Eisen-Fragments offenbar notwendige Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplung wird hier um den

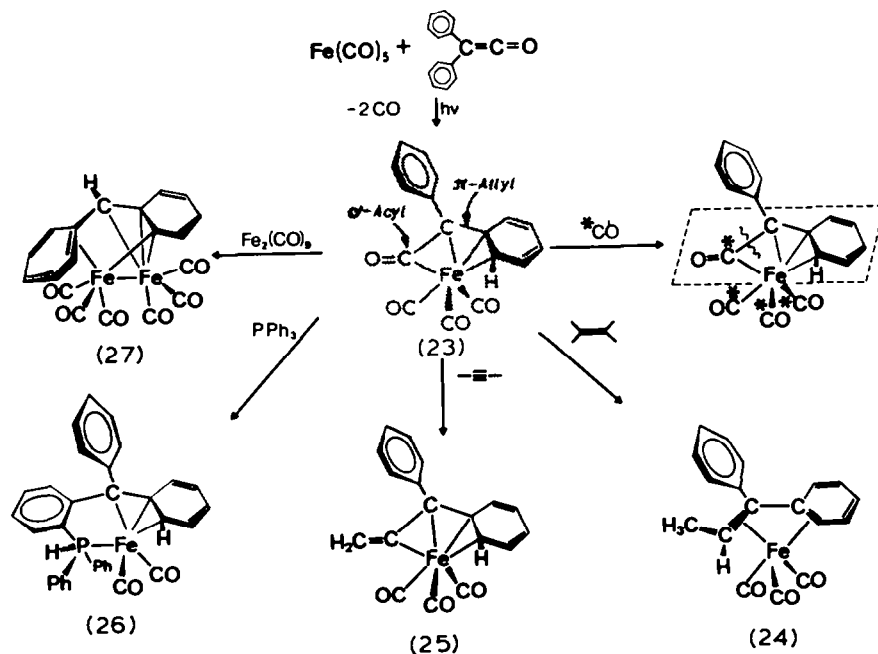


Fig. 18. Unerwartete Isomerisierungsphänomene bei der Umsetzung des  $\sigma,\pi$ -Diphenylketen-Eisen-Komplexes **23** bei den Reaktionen mit Ethylen, Acetylen, Triphenylphosphan und Enneacarbonyldieisen. Ein intermediärer, durch C-C-Bindungsbruch hervorgerufener  $\eta^3$ -Diphenylmethylen-Ligand ist für diese Reaktionen verantwortlich.

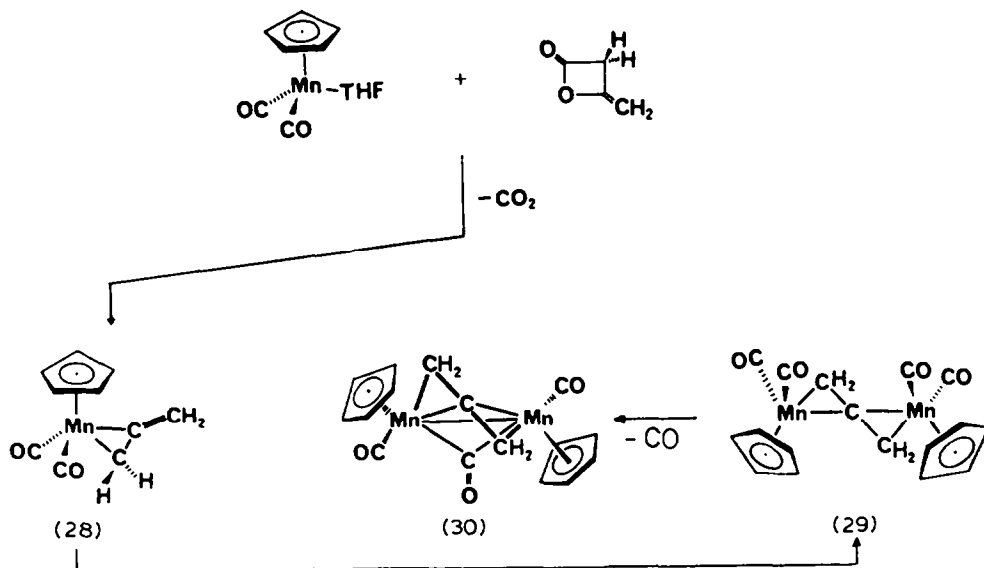


Fig. 19. Das als denkbare Keten-Quelle mit dem solvensstabilisierten Mangan-Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$  zur Umsetzung gebrachte Diketen liefert unter  $\text{CO}_2$ -Eliminierung das einkernige Allen-Derivat **28**, das mit überschüssigem Komplexsubstrat in das röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Folgeprodukt **29** übergeht. Von hier aus gelangt man durch thermische Decarbonylierung zum verwandten Komplex **30**, der abermals einen V-förmigen Allen-Liganden besitzt. Das hier beschriebene Verfahren eignet sich auch zur Darstellung von Allen-überbrückten Heterozweikernkomplexen, z.B.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4)\text{Nb}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ .

Preis der *ortho*-Substitution einer Phenyl-Gruppe erkaufte, wobei sich in Verbindung **26** ein  $\lambda^5$ -Phosphorzentrum aufbaut. Nachdem die geschilderten Reaktionen eine massive Stütze für das intermediäre Auftreten eines  $\eta^3$ -Diphenylmethylen-Komplexes erbracht hatten, war die letzte hier zu erwähnende Beobachtung nicht mehr sonderlich überraschend: Einwirkung von Enneacarbonyldieisen auf **23** ergibt den beständigen Zweikernkomplex **27**, dessen  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Gerüst durch den tautomerisierten Diphenylmethylen-Liganden  $[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4)]$  überbrückt und stabilisiert wird [51]. Unter Ausschöpfung seiner gesamten zur Koordination an eine Metall-Metall-Bindung verfügbaren elektronischen Kapazität vereint dieser die drei wichtigsten Komplexierungsmöglichkeiten ungesättigter Kohlenwasserstoffe:  $\sigma$ -Alkyl-,  $\pi$ -Allyl- und  $\pi$ -Olefin-Bindung (Fig. 18)!

Auf der Suche nach bequem handhabbaren Vorstufen für den Grundkörper der Ketene hat sich mit der jüngst erfassten metallinduzierten Decarboxylierung von Diketen ein weiteres Betätigungsfeld aufgetan [80,81]. Fig. 19 fasst die übersichtliche Synthese neuer Allen-Komplexe zusammen.

### Wohin gehen wir?

Die hinter uns liegenden Wege und Irrwege zu metallorganischen Methylen-Brücken werden durch die letztgenannten Beispiele nochmals illustriert, und sie zeigen auch, dass gerade das Unerwartete den Laboralltag in willkommener Weise belebt und bisweilen unbeabsichtigte neue Zielrichtungen vorgibt. Wie einfach,

langweilig und handwerklich unattraktiv wäre doch eine intellektuell bis ins letzte Detail vorausplanbare Chemie! Nachdem die noch vor 10 Jahren unbeachtete Verbindungsklasse der Methylen-Komplexe synthetisch jetzt erschlossen ist, bedarf sie künftig einer gründlichen Untersuchung ihrer Reaktivität, wobei zunächst die Brückenöffnung, Insertionsreaktionen und damit einhergehende C-C-Verknüpfungsprozesse im Vordergrund stehen werden. Von der Umfunktionalisierung und Homologisierung einfacher Methylen-Brücken darf man den Vorstoss in neue Verbindungsklassen erwarten. Nicht weil sie modern sind, sondern weil sie kunstvolle Experimente herausfordern, werden Modellreaktionen zur Fischer-Tropsch-Synthese die künftige Kursrichtung stark beeinflussen. Koordinativ ungesättigte Cluster-Moleküle der elektronenarmen Metalle, wie sie mit H. Biersack in zeitraubenden und schwierigen Versuchen zugänglich gemacht und von der Arbeitsgruppe M.L. Ziegler (Heidelberg) strukturchemisch etabliert wurden [82], lassen auch künftig auf eine spannende Methylen-Chemie hoffen [83].

## Literatur

- 1 Übersichtsartikel: (a) T.J. Katz, *Advan. Organometal. Chem.*, 16 (1977) 283; (b) N. Calderon, J.P. Lawrence und E.A. Ofstead, *ibid.*, 17 (1979) 449; (c) N. Calderon, E.A. Ofstead und W.A. Judy, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 433; *Angew. Chem.internat. Edit. Engl.*, 15 (1976) 401; (d) R.H. Grubbs, *Progr. Inorg. Chem.*, 24 (1978) 1; (e) R.R. Streck, *Chem.-Ztg.*, 99 (1975) 397.
- 2 Drei präparativ wie auch reaktionsmechanistisch herausragende Arbeiten entstammen der jüngsten Literatur: (a) J.H. Wengrovius, R.R. Schrock, M.R. Churchill, J.R. Missert und W.J. Youngs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4515; (b) T.R. Howard, J.B. Lee und R.H. Grubbs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6878; (c) J.H. Wengrovius, J. Sancho und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3932 (Acetylen-Metathese).
- 3 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 745; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 3 (1964) 580. Übersicht: E.O. Fischer, *Pure Appl. Chem.*, 24 (1970) 407; *ibid.*, 30 (1972) 353.
- 4 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 618; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 12 (1973) 564. Übersicht: E.O. Fischer, *Advan. Organometal. Chem.*, 14 (1976) 1.
- 5 Übersichtsartikel: (a) H. Brunner, *Advan. Organometal. Chem.*, 18 (1980) 151; (b) H. Brunner, *Top. Curr. Chem.*, 56 (1975) 67.
- 6 W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 556; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 13 (1974) 599; (b) W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 486.
- 7 W.A. Herrmann, B. Reiter und H. Biersack, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 245.
- 8 (a) R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 677; (b) L.J. Guggenberger und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6578. Übersicht: R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 98.
- 9 W.A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard und I. Bernal, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 342; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 16 (1977) 334.
- 10 W.A. Herrmann, C. Krüger, R. Goddard und I. Bernal, *J. Organometal. Chem.*, 140 (1977) 73.
- 11 M. Creswick, I. Bernal und W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 172 (1979) C39.
- 12 F. Takusagawa, A. Fumagalli, T.F. Koetzle und W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3060.
- 13 M. Creswick, I. Bernal, B. Reiter und W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 645.
- 14 Eine umfangreiche, mit Tabellenmaterial versehene Zusammenfassung über Synthese, Reaktivität, Strukturen und Bindungsverhältnisse von Methylen- und Alkylden-Komplexen findet sich bei: W.A. Herrmann, *Advan. Organometal. Chem.*, 20 (1982) 159.
- 15 Ch. Bauer, E. Guggolz, W.A. Herrmann, G. Kriechbaum und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 209; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 21 (1982) 212; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 434.
- 16 Vgl. I.R. McKeer und M. Cowie, *Inorg. Chim. Acta*, 65 (1982) L107. P. Jandik, U. Schubert und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 74; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 1.
- 17 W.A. Herrmann und Ch. Bauer, unveröffentlichte Ergebnisse (1980).
- 18 (a) P. Hofmann, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 591; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 18 (1979) 554; (b) P. Hofmann, *Fresenius' Z. Analyt. Chem.*, 304 (1980) 262.

- 19 A.R. Pinhas, T.A. Albright, P. Hofmann und R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta*, 63 (1980) 29.
- 20 Eine eindrucksvolle Beschreibung der Isolobal-Analogie findet sich bei: R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725. Sie unterstreicht wegen der Relation  $\text{CH}_2 \rightarrow \text{cpRh}(\text{CO}) \rightarrow \text{Rh}(\text{CO})_2^-$  die Cyclopropan/Dimetallacyclopropan-Beziehung und bindet in diese Analogie auch Bergman's anionisches Clustermolekül  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}_3(\text{CO})_4]^-$  ein.
- 21 D.C. Calabro, D.L. Lichtenberger und W.A. Herrmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 103 (1981) 6852; S.F. Xiang, H.W. Chen, C.J. Eyermann, W.L. Jolly, S.P. Smit, K.H. Theopold, R.G. Bergman, W.A. Herrmann und R. Pettit, *Organometallics*, 1 (1982) 1200.
- 22 D.A. Clemente, B. Rees, G. Bandoli, M. Cingi Biagini, B. Reiter und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 920; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 20 (1981) 887; D.A. Clemente, M. Cingi Biagini, B. Rees und W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 3741.
- 23 W.A. Herrmann, J. Plank, E. Guggolz und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 660; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 19 (1980) 651.
- 24 W.A. Herrmann, J. Plank, M.L. Ziegler und B. Balbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5906.
- 25 W.A. Herrmann, J. Plank, D. Riedel, M.L. Ziegler, K. Weidenhammer, E. Guggolz und B. Balbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 63.
- 26 (a) W.A. Herrmann, J. Plank und D. Riedel, *J. Organometal. Chem.*, 190 (1980) C47; (b) J. Plank, D. Riedel und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 961; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 19 (1980) 937.
- 27 (a) M.B. Hursthouse, R.A. Jones, K.M. Abdul Malik und G. Wilkinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 4128; (b) R.A. Jones, G. Wilkinson, A.M.R. Galas, M.B. Hursthouse und K.M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1980) 1771.
- 28 (a) C.P. Casey, P.J. Fagan und W.H. Miles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1134; (b) S.C. Kao, P.P.Y. Lu und R. Pettit, *Organometallics*, 1 (1982) 911.
- 29 W.A. Herrmann, J. Plank, M.L. Ziegler und P. Wülknitz, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 716.
- 30 W.A. Herrmann, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 65.
- 31 Eine wertvolle, detaillierte Monographie über "Diazoalkane – Eigenschaften und Synthesen" hat uns M. Regitz zur Hand gegeben (Thieme Verlag, Stuttgart, 1977).
- 32 Zusammenfassende Darstellungen: (a) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 855; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 17 (1978) 800; (b) W.A. Herrmann, *Jahrb. Akad. Wiss. [Göttingen]*, (1979) 15.
- 33 Ausgewählte neuere Beispiele: (a) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1918; (b) G.L. Hillhouse und B.L. Haymore, *ibid.*, 104 (1982) 1537.
- 34 W.A. Herrmann, I. Steffl, M.L. Ziegler und K. Weidenhammer, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1731.
- 35 (a) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 358; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 14 (1975) 355; (b) W.A. Herrmann und H. Biersack, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 896; (c) G.L. Hillhouse, B.L. Haymore und W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2423.
- 36 (a) W.A. Herrmann, M.L. Ziegler und K. Weidenhammer, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 379; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 15 (1976) 368; (b) W.A. Herrmann und S. Bistram, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 2648; (c) G.L. Hillhouse, B.L. Haymore, S.A. Bistram und W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- 37 (a) W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 84 (1975) C25; (b) W.A. Herrmann, G. Kriechbaum, M.L. Ziegler und P. Wülknitz, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 276.
- 38 (a) W.A. Herrmann und M. Huber, *J. Organometal. Chem.*, 140 (1977) 55; *ibid.*, 136 (1977) C11; (b) W.A. Herrmann, B. Reiter und M. Huber, *ibid.*, 139 (1977) C4; (c) W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2458; (d) W.A. Herrmann und M. Huber, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3124; (e) M.B. Honan, J.L. Atwood, I. Bernal und W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 179 (1979) 403.
- 39 W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 1.
- 40 W.A. Herrmann, M.L. Ziegler und S. Serhadli, *Organometallics*, im Druck.
- 41 (a) W.A. Herrmann, J. Plank, M.L. Ziegler und K. Weidenhammer, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 817; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 17 (1978) 777; (b) W.A. Herrmann, K. Weidenhammer und M.L. Ziegler, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 460 (1980) 200.
- 42 W.A. Herrmann, J. Plank, M.L. Ziegler und K. Weidenhammer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3133; vgl. W.A. Herrmann und J. Plank, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 555; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 17 (1978) 525.
- 43 (a) W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1077; (b) W.A. Herrmann, I. Schweizer, M. Creswick und I. Bernal, *J. Organometal. Chem.*, 165 (1979) C17; (c) M. Creswick, I. Bernal, W.A. Herrmann und I. Steffl, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1377.
- 44 W.A. Herrmann und I. Schweizer, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1128.

- 45 W.A. Herrmann, J. Plank, Ch. Bauer, M.L. Ziegler, E. Guggolz und R. Alt, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 487 (1982) 85.
- 46 W.A. Herrmann, Ch. Bauer, J. Plank, W. Kalcher, D. Speth und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 212; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 20 (1981) 193.
- 47 W.A. Herrmann, Ch. Bauer und J. Weichmann, *J. Organometal. Chem.*, 243 (1983) C27.
- 48 W.A. Herrmann, Ch. Bauer, G. Kriechbaum, H. Kunkely, M.L. Ziegler, D. Speth und E. Guggolz, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 878.
- 49 A.F. Dyke, S.A.R. Knox, P.J. Naish und G.E. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1982) 1297; vgl. R.S. Dickson, G.S. Evans und G.D. Fallon, *J. Organometal. Chem.*, 236 (1982) C49.
- 50 Übersichtsartikel: (a) F.G.A. Stone, *Inorg. Chim. Acta*, 50 (1981) 33; (b) T.V. Ashworth, M.J. Chetcuti, L.J. Farrugia, J.A.K. Howard, J.C. Jeffery, R. Mills, G.N. Pain, F.G.A. Stone und P. Woodward, in: M.H. Chisholm (Hrsgb.), *Reactivity of Metal-Metal Bonds*, S. 299, American Chemical Society, Washington, D.C., 1981.
- 51 W.A. Herrmann, J. Gimeno, J. Weichmann, M.L. Ziegler und B. Balbach, *J. Organometal. Chem.*, 213 (1981) C26.
- 52 B.F.G. Johnson, J.W. Kelland, J. Lewis, A.L. Mann und P.R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1980) 547.
- 53 C.E. Sumner Jr., P.E. Riley, R.E. Davis und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1752; vgl. S.C. Kao, P.P.Y. Lu und R. Pettit, *Organometallics*, 1 (1982) 911.
- 54 K.M. Motyl, J.R. Norton, C.K. Schauer und O.P. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 7325.
- 55 Neueres Beispiel: A.V. de Miguel, K. Isobe, B.F. Taylor, A. Nutton und P. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1982) 758.
- 56 C.P. Casey, P.J. Fagan und W.H. Miles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1134.
- 57 G.R. Steinmetz und G.L. Geoffroy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1278.
- 58 Zusammenfassende Darstellung metallorganischer Aspekte der Fischer-Tropsch-Synthese: W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 118; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 21 (1982) 117.
- 59 Ch. Bauer und W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 209 (1981) C13.
- 60 W.A. Herrmann, J.M. Huggins, B. Reiter und Ch. Bauer, *J. Organometal. Chem.*, 214 (1981) C19.
- 61 W.A. Herrmann, J.M. Huggins, Ch. Bauer, M. Smüschek, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *J. Organometal. Chem.*, 226 (1982) C59.
- 62 W.A. Herrmann und Ch. Bauer, *J. Organometal. Chem.*, 204 (1981) C21.
- 63 W.A. Herrmann und Ch. Bauer, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 14.
- 64 (a) P.A. Dimas und J.R. Shapley, *J. Organometal. Chem.*, 228 (1982) C12; (b) R.S. Dickson, G.D. Fallon, R.J. Nesbit und G.N. Pain, *ibid.*, 238 (1982) C61.
- 65 W.A. Herrmann und Ch. Bauer, *Organometallics*, 1 (1982) 1101.
- 66 W.A. Herrmann, Ch. Bauer und K.K. Mayer, *J. Organometal. Chem.*, 236 (1982) C18.
- 67 W.A. Herrmann, C. Weber-Schröder, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, unveröffentlichte Ergebnisse, 1982.
- 68 Neueres Beispiel: K.A. Azam, A.A. Frew, B.R. Lloyd, L. Manojlović-Muir, K.W. Muir und R.J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 614.
- 69 W.A. Herrmann, G. Kriechbaum, Ch. Bauer, E. Guggolz und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 838; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 20 (1981) 815.
- 70 L. Messerle und M.D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7789; 104 (1982) 889.
- 71 W.A. Herrmann, L.K. Bell, M.L. Ziegler H. Pfisterer und C. Pahl, *J. Organometal. Chem.*, 247 (1983) 39.
- 72 W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 713; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 21 (1982) 707; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 1575.
- 73 L.K. Bell, W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *J. Organometal. Chem.*, 240 (1982) 381.
- 74 L.K. Bell, W.A. Herrmann, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *Organometallics*, 1 (1982) 1673.
- 75 W.A. Herrmann und L.K. Bell, *J. Organometal. Chem.*, 239 (1982) C4.
- 76 W.A. Herrmann und G. Ihl, unveröffentlichte Ergebnisse, 1982.
- 77 W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, unveröffentlichte Ergebnisse, 1982.
- 78 (a) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 345; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 13 (1974) 335; (b) A.D. Redhouse und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 652; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 15 (1976) 615.
- 79 W.A. Herrmann, J. Weichmann, B. Balbach und M.L. Ziegler, *J. Organometal. Chem.*, 231 (1982) C69.



- 80 W.A. Herrmann, J. Weichmann, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 545; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 21 (1982) 551; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 1223.
- 81 A.J. Arce und A.J. Deeming, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 365.
- 82 Vgl. (a) W.A. Herrmann und H. Biersack, *J. Organometal. Chem.*, 191 (1980) 397; 195 (1980) C24; (b) W.A. Herrmann, H. Biersack, M.L. Ziegler, K. Weidenhammer, R. Siegel und D. Rehder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1692; (c) W.A. Herrmann, W. Kalcher, H. Biersack, I. Bernal und M. Creswick, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3558 sowie die vorangehenden Arbeiten über Metallcarbonyl-Synthesen.
- 83 *Anmerkung bei der Korrektur (2. Februar 1983)*: Mit der Methylen-Addition an Bindungen zwischen Übergangselementen und Hauptgruppenelementen (z.B. Mn–Se) haben wir soeben ein neuartiges Syntheseprinzip aufgefunden (W.A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, im Druck).
- 84 W.A. Herrmann, Ch. Bauer, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *J. Organometal. Chem.*, 243 (1983) C54.