

METHODEN DER  
ORGANISCHEN CHEMIE  
(HOUBEN-WBYL)

VIERTE, VÖLLIG NEU GESTALTETE AUFLAGE

HERAUSGEGEBEN VON

ADOLPH SEGELITZ

LEIBNIZGEBÄUDE

FORTGEFÜHRT VON

HEINZ KROPP

HAMBURG

BAND XIII/9a

METALLOORGANISCHE VERBINDUNGEN

Mn Re Fe Ru Os Pt

54.5  
H835(-4)  
=13-9a

# METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE

(HOUBEN-WEYL)

VIERTE, VÖLLIG NEU GESTALTETE AUFLAGE

BEGRÜNDET VON

EUGEN MÜLLER  
~~1905-1976~~

OTTO BAYER	HANS MEERWEIN	KARL ZIEGLER
1902-1982	1879-1965	1898-1973

FORTGEFÜHRT VON

HEINZ KROPF  
HAMBURG

---

GEORG THIEME VERLAG STUTTGART · NEW YORK

In diesem Handbuch sind zahlreiche Gebrauchs- und Handelsnamen, Warenzeichen u dgl (auch ohne besondere Kennzeichnung Patente, Herstellungs- und Anwendungsverfahren aufgeführt. Herausgeber und Verlag machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß vor deren gewerblicher Nutzung in jedem Falle die Rechtslage sorgfältig geprüft werden muß Industriell hergestellte Apparaturen und Geräte sind nur in Auswahl angeführt Ein Werturteil über Fabrikate, die in diesem Band nicht erwähnt sind, ist damit nicht verbunden.

**CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek**

**Methoden der organischen Chemie / (Houben-Weyl) -**  
Stuttgart , New York Thieme

Teilw begr von Eugen Müller u Otto Bayer -  
Teilw begr von Eugen Müller Fortgef von  
Heinz Kropf - Erw - u Folgebd zur 4. Aufl  
hrsg von K H Büchel - Teilw. mit  
Erscheinungsort Stuttgart

NE Müller, Eugen [Begr ], Houben, Josef [Begr ],  
Kropf, Heinz [Hrsg ], Büchel, Karl H [Hrsg ]  
Bd 13 Metallorganische Verbindungen  
9a Mn, Re, Fe, Ru, Os, Pt - 4 , vollg neu  
gestaltete Aufl - 1986

**Metallorganische Verbindungen. - Stuttgart ,**  
New York Thieme

(Methoden der organischen Chemie , Bd 13)  
Teilw mit Erscheinungsort Stuttgart

9a Mn, Re, Fe, Ru, Os, Pt / hrsg von Adolph  
Segnitz Bearb von A Segnitz , K von Werner -  
4 , vollig neu gestaltete Aufl - 1986  
NE Segnitz, Adolph [Hrsg ]

Erscheinungsdatum 24.7.1986

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

© 1986, Georg Thieme Verlag, Rudigerstraße 14, D-7000 Stuttgart 30 Printed in Germany

Satz und Druck Tuttle Druckerei GmbH, 8391 Salzweg-Passau

ISBN 3 11-214804-0

# Allgemeines Vorwort

Die Methoden der organischen Chemie, 1909 von THEODOR WEYL begründet und 1913 von HEINRICH J. HOUBEN fortgeführt, haben sich zu einem wichtigen Standardwerk des chemischen Schrifttums entwickelt. Dies ist vor allem dem Einsatz des Herausgeber-Kollegiums der 1952 neubegründeten 4. Auflage

OTTO BAYER

1902 - 1982

EUGEN MÜLLER

1905 - 1976

HANS MEERWEIN

1879 - 1965

KARL ZIEGLER

1898 - 1973

zu verdanken.

Mit dem Bd. XIII/9a liegt nunmehr der letzte Sachband der 4. Auflage nach dem Konzept von 1953 vor. Das Generalregister (zwei Bände), das die 4. Auflage abschließt, wird in diesem bzw. nächsten Jahr erscheinen. Das Gesamtwerk wird seit 1982 durch Erweiterungs- und Folgebände fortgeführt und damit auf den neuesten Stand gebracht.

Seit Erscheinen des ersten Bandes der 4. Auflage hat sich die Situation sehr stark verändert. Durch das Anschwellen der chemischen Literatur, besonders der Publikationen über Syntheseverfahren der organischen Chemie, war es nicht möglich, das ursprüngliche Konzept – 16 Bände – einzuhalten. Damit wuchsen aber auch die Anforderungen an die Autoren hinsichtlich der Literaturbeschaffung und der kritischen Durchsicht und Auswahl des Stoffes sehr erheblich. Sie verdienen für ihren Idealismus und ihre Tätigkeit den Dank der gesamten Fachwelt. Ebenso gebührt für die Förderung des Werkes der Deutschen chemischen Industrie Dank, insbesondere der Bayer AG.

Während der langen Dauer der Herausgabe der 4. Auflage verstarben 1965 Herr Professor Dr. HANS MEERWEIN und 1973 Herr Professor Dr. KARL ZIEGLER. 1976, kurz vor dem Tod von Herrn Professor Dr. EUGEN MÜLLER, hat der Unterzeichnende dessen Aufgaben übernommen. 1982 ist auch Herr Professor Dr. OTTO BAYER verstorben. Die großen Verdienste der Senior-Herausgeber um den „Houben-Weyl“ sind besonders zu würdigen.

Hervorzuheben ist, daß der „Houben-Weyl“ nicht durch ein eigens geschaffenes Institut zustande gekommen ist, sondern durch die freie unternehmerische Zusammenarbeit zwischen dem Georg-Thieme-Verlag und einer großen Zahl (538) von nur nebenberuflich literarisch tätigen Wissenschaftlern. Zu danken ist insofern auch Herrn Dr. BRUNO HAUFF, Herrn Dr. GÜNTHER HAUFF, Herrn Dr. ALBRECHT GREUNER und besonders Herrn Dr. H.-G. PADEKEN, für dessen wertvolle Arbeit als Lektor und Redakteur.

Für alle, die am „Houben-Weyl“ mitgewirkt haben, ist es sicher eine große Befriedigung, ein internationales Standardwerk geschaffen zu haben, das aus der Laboratoriums- praxis nicht mehr wegzudenken ist.

HEINZ KROPP

## Vorwort zu Band XIII/9a

Der vorliegende Band behandelt die Herstellung und Umwandlung der Organo-mangan-, -rhenium-, -eisen-, -ruthenium-, -osmium- und -platin-Verbindungen mit mindestens einer  $\sigma$ -C-Metallbindung. Nach dem bewährten Konzept des Houben-Weyls stehen die präparativen chemischen Methoden zur Herstellung der metallorganischen Verbindungen im Vordergrund. Die Organo-Übergangsmetall-Verbindungen werden nach steigender Oxidationsstufe des Metalls geordnet. Innerhalb der Oxidationsstufen wird nach Stoffklassen in Alkyl-, Ylid-, (1-Alkenyl)-, Metallole, (1-Alkynyl)-, Aryl-, Acyl-, Alkoxy-carbonyl- und Aminocarbonyl-Metallverbindungen eingeteilt. Als nächstes Ordnungsprinzip wird nach den Herstellungsmethoden unterschieden. Dabei steht der C-Metall-Aufbau nach dem „aus/mit“-Prinzip im Vordergrund. Es folgen die  $\pi \rightarrow \sigma$ -Umwandlungen und die Herstellungsverfahren aus anderen  $\sigma$ -C-Übergangsmetall-Verbindungen. Die darauf folgende Umwandlung ist relativ kurz behandelt, da die entstehenden Verbindungsklassen in anderen Houben-Weyl-Bänden ausführlich aufgenommen sind.

Präparative Bedeutung haben einige Organo-mangan- und -eisen-Verbindungen für C,C-Knüpfungsreaktionen (z. B. als Alkylierungs- und Arylierungsmittel). Organo-carbonyl-ferrate können als Grignard-analoge Reagenzien verwendet werden (Collman-Reagens). Über Kohlenmonoxid-Insertionen lassen sich aus Organo-eisen-Verbindungen Ketone, Aldehyde, Lactone, Ester, Carbonsäuren und Acyl-chloride herstellen. Die oxidative Spaltung von  $\sigma$ -Alkyl-( $\eta^3$ -allyl)-eisen-Verbindungen (z. B. aus cyclischen Polyolefinen) u. a. mit Cer(IV) führt zur Herstellung komplizierter organischer Verbindungen mit polycyclischer Struktur und funktionellen Gruppen. Viele Organo-eisen-Verbindungen sind wichtige Zwischenstufen bei der Herstellung komplizierter Naturstoffe. Metall-unterstützte Cycloadditionsreaktionen aus (2-Alkenyl)- bzw. (2-Alkynyl)-mangan-, -eisen- und -ruthenium-Verbindungen mit elektrophilen Reagenzien stellen interessante Möglichkeiten für gesättigte und ungesättigte Fünf-Ring-Systeme dar. ( $\eta^2$ -Carben)-eisen-Verbindungen werden als leicht zugängliche Cyclopropanisierungsreagenzien eingesetzt. Mehrkernige Cluster-Verbindungen insbesondere des Osmiums können als Modell-Substanzen für Reaktionen an Metalloberflächen herangezogen werden. Einige Organo-mangan-, -eisen- und -platin-Verbindungen sind Katalysatoren für die homogene Hydrierung, Isomerisierung sowie Oligo- und Polymerisierung von Alkenen und Alkinen. Sie können teilweise auch als Katalysatoren für die Reaktion eines Olefins mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Aldehyden und Alkoholen verwendet werden (Oxo-Synthese). Aufgrund der bemerkenswerten Stabilität der meisten Organo-platin-Verbindungen sind viele Einzelschritte dieser katalytisch bedeutsamen Reaktionen im Detail beim Platin untersucht worden.

Weitere Einzelheiten über Bedeutung, Stabilität, Herstellung, Mechanismen und Umwandlung der metallorganischen Verbindungen sind in den einzelnen Kapiteln beschrieben.

Für die Mitarbeit an diesem Band danke ich vor allem Herrn Dr. K. VON WERNER. Mein Dank gilt ferner Professor R. AUMANN für eine Reihe von Tips und Hinweisen zur Organo-eisen-Chemie. Bedanken möchte ich mich auch beim Leiter des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Münster, Herrn Professor Dr. FRANCK, für die Erlaubnis außerhalb der normalen Arbeitszeiten die Bibliothek zu benutzen. Das Erscheinen dieses Bandes wurde auch ermöglicht dank der Literaturbeschaffung durch die Bibliothekarin des Am-

monlabors der BASF AG, Frau LÖB. Die sorgfältigen Formelzeichnungen im Text wurden von Frau HAMMELEHLE angefertigt. Für die Herausgabe dieses Bandes und für die gute Zusammenarbeit danken die Autoren dem Georg Thieme Verlag.

Juni 1986

A. SEGNITZ

# Inhalt

<b><math>\sigma</math>-Organo-mangan-Verbindungen</b> .....	1
(bearbeitet von A. SEGNITZ)	
<b><math>\sigma</math>-Organo-rhenium-Verbindungen</b> .....	121
(bearbeitet von A. SEGNITZ)	
<b><math>\sigma</math>-Organo-eisen-Verbindungen</b> .....	175
(bearbeitet von A. SEGNITZ)	
<b><math>\sigma</math>-Organo-ruthenium-Verbindungen</b> .....	525
(bearbeitet von A. SEGNITZ)	
<b><math>\sigma</math>-Organo-osmium-Verbindungen</b> .....	613
(bearbeitet von A. SEGNITZ)	
<b><math>\sigma</math>-Organo-platin-Verbindungen</b> .....	671
(bearbeitet von K. von WERNER)	
<b>Bibliographie</b> .....	868
<b>Autorenregister</b> .....	875
<b>Sachregister</b> .....	924

# Inhalt

<b><math>\sigma</math>-Organo-mangan-Verbindungen</b> .....	1
(bearbeitet von A. SEGELITZ)	
Allgemeines .....	3
<b>A. Herstellung</b> .....	7
<b>I. Organo-mangan(I)-Verbindungen</b> .....	7
<b>a) Alkyl-mangan(I)-Verbindungen</b> .....	7
1. aus Mn—X durch Substitution von X .....	7
$\alpha$ ) aus Halogeno-mangan-Verbindungen mit Alkyl-metall-Verbindungen .....	7
$\beta$ ) durch interne Metallierung unter Ringschluß .....	8
2. aus Mn—X mit ungesättigten Verbindungen durch Addition .....	9
3. aus Metall-manganaten mit Halogenalkanen .....	16
4. aus Acyl-mangan-Verbindungen durch Decarbonylierung .....	25
5. aus $\pi$ -Komplexen durch $\pi \rightarrow \sigma$ -Umwandlung .....	28
$\alpha$ ) durch Addition von Nucleophilen an den $\pi$ -gebundenen Liganden .....	28
$\beta$ ) Addition von Elektrophilen an das Metall .....	29
6. aus anderen $\sigma$ -C-Mangan-Verbindungen durch Reaktionen am $\sigma$ -C-gebundenen Liganden .....	30
<b>b) (1-Alkenyl)-mangan(I)-Verbindungen</b> .....	31
1. aus Halogeno-mangan-Verbindungen durch nucleophile Substitution von Halogen .....	31
$\alpha$ ) mit (1-Alkenyl)-metall-Verbindungen .....	31
$\beta$ ) aus Halogeno-mangan-Verbindungen mit Enolaten durch C-Alkenylierung .....	32
2. aus Mn—X mit ungesättigten Verbindungen durch Addition .....	32
$\alpha$ ) mit Alkinen .....	32
$\beta$ ) durch Addition von Mn—X an Alkene mit anschließender Eliminierung .....	37
3. aus Metall-manganaten mit 1-Halogen-1-alkenen .....	38
4. aus (2-Propinyl)-mangan-Verbindungen mit elektrophilen Reagenzien durch Metall-unterstützte Cycloadditionsreaktionen .....	40
5. durch Umlagerungen .....	43
6. aus anderen $\sigma$ -C-Mangan-Verbindungen durch Reaktionen am $\sigma$ -C-gebundenen Liganden .....	43
<b>c) Aryl- bzw. Hetaryl-mangan(I)-Verbindungen</b> .....	44
1. aus Mn—X durch Substitution von X .....	44
$\alpha$ ) aus Halogeno-mangan-Verbindungen mit Aryl-metall-Verbindungen .....	44
$\beta$ ) Ortho-Metallierung .....	45
2. aus Metall-manganaten mit Halogen-arenen .....	55
3. aus Aroyl-mangan-Verbindungen durch Decarbonylierung .....	57
4. durch spezielle Methoden .....	59
<b>d) Acyl-mangan(I)-Verbindungen</b> .....	61
1. aus Metall-manganaten mit Acylhalogeniden bzw. Carbonsäure-anhydriden .....	61

2. aus $\sigma$ -C-Mangan-Verbindungen durch formale Insertion von Kohlenmonoxid.....	65
$\alpha$ ) mit Kohlenmonoxid bzw. Isocyaniden.....	65
$\beta$ ) mit anderen Donor-Liganden.....	69
3. aus anderen $\sigma$ -C-Mangan-Verbindungen durch Reaktionen am $\sigma$ -C-gebundenen Liganden.....	79
4. aus anderen Acyl-manganen durch Liganden-Austausch.....	79
5. durch spezielle Methoden.....	80
<b>e) Alkoxy-carbonyl- und Aminocarbonyl-mangan(I)-Verbindungen.....</b>	<b>82</b>
1. Alkoxy-carbonyl-mangan(I)-Verbindungen.....	82
$\alpha$ ) aus Mangan-carbonyl-Kationen mit Alkanolaten.....	83
$\beta$ ) aus Metall-manganaten mit Chlorameisensäure-estern.....	84
2. Aminocarbonyl-mangan(I)-Verbindungen.....	84
$\alpha$ ) aus Mangan-carbonyl-Kationen mit Aminen bzw. aus Halogeno-mangan-carbonyl-Verbindungen mit Aminen.....	84
$\beta$ ) aus Alkoxy-carbonyl-mangan-Verbindungen durch Aminolyse.....	87
$\gamma$ ) aus Halogeno-mangan-carbonyl-Verbindungen mit Lithium-amidinen.....	87
<b>II. Organo-mangan(II)-Verbindungen.....</b>	<b>88</b>
<b>a) Alkyl-mangan(II)-Verbindungen.....</b>	<b>88</b>
1. aus Mn—X durch Substitution von X mit Alkyl-lithium-, -grignard-, -aluminium-Verbindungen.....	88
2. aus Aryl-mangan(II)-Verbindungen mit CH-aciden Verbindungen unter Abspaltung des Aryl-Restes.....	94
3. durch spezielle Methoden.....	94
<b>b) (1-Alkenyl)-mangan(II)-Verbindungen.....</b>	<b>96</b>
1. aus Mn—X durch Substitution von X.....	96
2. aus Mn—X mit ungesättigten Verbindungen.....	96
3. durch spezielle Methoden.....	97
<b>c) (1-Alkinyl)-mangan(II)-Verbindungen.....</b>	<b>97</b>
<b>d) Aryl-mangan(II)-Verbindungen.....</b>	<b>98</b>
<b>III. Organo-mangan(III)-Verbindungen.....</b>	<b>100</b>
<b>IV. Organo-mangan(IV)-Verbindungen.....</b>	<b>101</b>
<b>B. Umwandlung</b> (Reaktionen an der Mangan-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung).....	<b>102</b>
<b>I. Spaltungsreaktionen.....</b>	<b>102</b>
a) mit protischen Lösungsmitteln bzw. Säuren.....	102
b) Reaktionen mit reduzierenden Agenzien.....	104
c) Reaktionen mit Halogenen, Halogenalkanen, Metallhalogeniden und Säurechloriden.....	106
d) mit Carbonyl-Verbindungen.....	108
e) Oxidative Spaltung.....	108
f) Thermolyse und Photolyse.....	109
g) durch Umalkylierungen.....	111
h) sonstige Spaltungsreaktionen.....	111
<b>II. Insertionsreaktionen.....</b>	<b>112</b>
a) Carbonylierung.....	112
b) Sulfonierung.....	113

c) Reaktionen mit Alkinen .....	115
d) Sonstige Insertionsreaktionen .....	116
<b>III. <math>\sigma \rightarrow \pi</math>-Umlagerungen .....</b>	<b>116</b>
<b><math>\sigma</math>-Organo-rhenium-Verbindungen .....</b>	<b>121</b>
(bearbeitet von A. SEGNI $\ddot{U}$ Z)	
Allgemeines (einschl. Umwandlung) .....	122
<b>A. Herstellung .....</b>	<b>126</b>
<b>I. von Organo-rhenium(I)-Verbindungen .....</b>	<b>126</b>
<b>a) von Alkyl-rhenium(I)-Verbindungen .....</b>	<b>126</b>
1. aus Re—X-Verbindungen durch Substitution .....	126
$\alpha$ ) mit Alkyl-metall-Verbindungen .....	126
$\beta$ ) durch interne Metallierung unter Ringschluß .....	126
$\gamma$ ) mit ungesättigten Verbindungen durch Addition .....	127
2. aus Metall-rhenaten mit Halogenalkanen .....	128
3. aus Acyl-rhenium-Verbindungen durch Decarbonylierung .....	130
4. aus $\pi$ -Komplexen durch $\pi \rightarrow \sigma$ -Umwandlung .....	131
5. aus anderen $\sigma$ -C-Rhenium-Verbindungen durch Reaktionen am $\sigma$ -C-gebundenen Liganden .....	132
<b>b) Ylid-rhenium(I)-Verbindungen .....</b>	<b>135</b>
<b>c) (1-Alkenyl)-rhenium(I)-Verbindungen .....</b>	<b>137</b>
1. aus Rhenium-X-Verbindungen .....	137
$\alpha$ ) mit (1-Alkenyl)-metall-Verbindungen durch nucleophile Substitution von Halogen .....	137
$\beta$ ) mit ungesättigten Verbindungen durch Addition .....	137
2. aus Metall-rhenaten mit 1-Halogen-1-alkenen .....	140
3. aus (2-Propinyl)-rhenium-Verbindungen mit elektrophilen Reagenzien durch Metall-unterstützte Cycloadditionsreaktionen .....	142
4. durch Umlagerungen bzw. spezielle Reaktionen .....	143
<b>d) (1-Alkynyl)-rhenium(I)-Verbindungen .....</b>	<b>144</b>
<b>e) Aryl- bzw. Hetaryl-rhenium(I)-Verbindungen .....</b>	<b>146</b>
1. aus Metall-rhenaten und Halogenarenen .....	146
2. aus Aroyl-rhenium-Verbindungen durch Decarbonylierung .....	148
3. aus Donor-substituierten Arenen und Decarbonyldirhenium bzw. Organo-rhenium(I)-Verbindungen durch intramolekulare HX-Abspaltung (ortho-Metallierung) .....	149
4. durch spezielle Methoden .....	153
<b>f) Acyl-rhenium(I)-Verbindungen .....</b>	<b>154</b>
1. aus Metall-rhenaten mit Acylhalogeniden .....	154
2. aus $\sigma$ -C-Rhenium-Verbindungen durch formale Insertion von Kohlenmonoxid .....	155
$\alpha$ ) mit Kohlenmonoxid .....	155
$\beta$ ) mit anderen Donor-Liganden .....	156
$\beta_1$ ) aus Rheniumcarbonylen .....	157
$\beta\beta_1$ ) durch partielle Reduktion .....	157
$\beta\beta_2$ ) mit Carbanionen und Silyl-Anionen zu Monoacyl-rhenium-Verbindungen .....	158
$\beta_2$ ) aus Monoacyl-rhenium-carbonyl-Verbindungen mit Carbanionen zu Bis- und Tris-acyl-rhenium-Verbindungen („Rhenaacetylacetonate“) .....	159

$\beta_3$ ) aus Bis-acyl- zu Monoacyl-rhenium-Verbindungen sowie zu Rhena- $\beta$ -ketoiminen .....	161
3. aus Methoxycarbonyl-rhenium-Verbindungen mit Grignard-Verbindungen .....	161
4. sonstige Reaktionen .....	161
g) Alkoxycarbonyl-rhenium(I)-Verbindungen .....	162
h) Aminocarbonyl-rhenium(I)-Verbindungen .....	163
<b>II. Organo-rhenium(II)-Verbindungen</b> .....	164
<b>III. Organo-rhenium(III)-Verbindungen</b> .....	165
a) Alkyl-rhenium(III)-Verbindungen .....	165
1. aus Halogeno-rhenium-Verbindungen mit Alkyl-metall-Verbindungen .....	165
2. aus Metall-rhenaten mit Halogenalkanen .....	166
3. unter oxidativer C—H-Addition von Alkanen .....	167
4. aus Acyl-rhenium(III)-Verbindungen durch Decarbonylierung .....	168
5. durch Reduktion von Carben-rhenium-Verbindungen .....	168
b) von (1-Alkenyl)-rhenium(III)-Verbindungen .....	168
c) von Aryl-rhenium(III)-Verbindungen .....	169
d) Acyl-rhenium(III)-Verbindungen .....	170
<b>IV. Organo-rhenium(IV)-Verbindungen</b> .....	170
<b>V. Organo-rhenium(V)-Verbindungen</b> .....	171
<b>VI. Organo-rhenium(VI)-Verbindungen</b> .....	172
<b>VII. Organo-rhenium(VII)-Verbindungen</b> .....	173
<b><math>\sigma</math>-Organo-eisen-Verbindungen</b> .....	175
(bearbeitet von A. SEGELITZ)	
Allgemeines .....	176
<b>A. Herstellung</b> .....	184
<b>I. Organo-eisen(0)-Verbindungen</b> .....	184
a) Alkyl-eisen(0)-Verbindungen .....	184
b) (1-Alkenyl)-eisen(0)-Verbindungen .....	186
c) Aryl-eisen(0)-Verbindungen .....	186
d) Acyl-eisen(0)-Verbindungen .....	187
e) Alkoxycarbonyl- und Aminocarbonyl-eisen(0)-Verbindungen .....	191
<b>II. Organo-eisen(I)-Verbindungen</b> .....	191
<b>III. Organo-eisen(II)-Verbindungen</b> .....	193
a) Alkyl-eisen(II)-Verbindungen .....	193
1. aus X—Fe durch nucleophile Substitution von X .....	193
$\alpha$ ) aus Halogeno-eisen-Verbindungen mit Alkyl-metall-Verbindungen .....	193
$\beta$ ) aus (2-Naphthyl)-eisen-Verbindungen mit CH-aciden Verbindungen .....	202
$\gamma$ ) aus Tris-[2,4-pentandionato]-eisen(III) durch nucleophile Substitution .....	202
2. aus Fe—X mit ungesättigten Verbindungen durch Addition .....	204
3. aus Metall-ferraten mit Halogenalkanen .....	208

4. aus Fe(0)-Verbindungen durch oxidative Addition .....	225
$\alpha$ ) aus Carbonyl-, Phosphan- bzw. Arsan-eisen(0)-Verbindungen mit Halogenalkanen .....	225
$\beta$ ) aus Eisen(0)-Verbindungen mit ungesättigten Verbindungen .....	229
$\gamma$ ) aus Eisen(0)-Verbindungen mit gespannten Ringen durch Insertion .....	247
5. aus Acyl-eisen-Verbindungen durch Decarbonylierung .....	254
6. aus (2-Alkenyl)-eisen-Verbindungen mit elektrophilen Reagenzien durch Metall-unterstützte Additionsreaktionen .....	260
7. aus $\pi$ -Komplexen durch $\pi \rightarrow \sigma$ -Umwandlung .....	266
$\alpha$ ) durch Addition von Nucleophilen an den $\pi$ -gebundenen Liganden .....	266
$\beta$ ) durch Addition von Nucleophilen an das Metall .....	286
$\gamma$ ) durch Deprotonierung .....	287
8. Isomerisierungs-Reaktionen .....	288
9. aus anderen $\sigma$ -C-Eisen-Verbindungen unter Erhalt mindestens einer C—Fe-Bindung .....	289
$\alpha$ ) durch Reaktionen am $\sigma$ -C-gebundenen Liganden .....	289
$\beta$ ) durch Spaltung einer C—Fe-Bindung .....	302
$\gamma$ ) durch Liganden-Austausch .....	303
<b>b) Ylid-eisen(II)-Verbindungen .....</b>	<b>303</b>
<b>c) (1-Alkenyl)-eisen(II)-Verbindungen .....</b>	<b>307</b>
1. aus Fe—X durch nucleophile Substitution mit (1-Alkenyl)-metall-Verbindungen .....	307
2. aus Fe—X mit ungesättigten Verbindungen .....	309
$\alpha$ ) mit Alkenen .....	309
$\beta$ ) mit Alkinen (unter Insertion in Fe—X) .....	310
3. aus Metall-ferraten mit 1-Halogen-1-alkenen, 1-Halogen-2-alkinen (unter Isomerisierung), 1-Alkinen sowie mit Ketenimininen .....	315
4. aus Eisen(0)-Verbindungen durch oxidative Addition .....	321
$\alpha$ ) mit 1-Halogen-1-alkenen bzw. -2-alkenen (Isomerisierung) .....	321
$\beta$ ) mit Alkenen .....	323
$\gamma$ ) mit Alkinen .....	325
$\delta$ ) mit gespannten Ringen durch Insertion .....	328
5. aus Propenoyl-eisen-Verbindungen durch Decarbonylierung .....	329
6. Reaktionen von (2- und 1-Alkynyl)- bzw. $\sigma$ -Allenyl-eisen-Verbindungen mit elektrophilen Reagenzien (Metall-unterstützte Cycloadditions-Reaktionen) .....	330
7. durch Umlagerungen .....	337
8. aus $\pi$ -Komplexen durch $\pi \rightarrow \sigma$ -Umwandlung .....	338
$\alpha$ ) aus kationischen Olefin-, Acetylen- und Carben-eisen- Verbindungen mit Nucleophilen .....	338
$\beta$ ) aus $\mu$ -( $\sigma, \eta^2$ -Alkynyl)-eisen-Verbindungen .....	342
9. aus anderen $\sigma$ -C-Eisen-Verbindungen durch Reaktionen am $\sigma$ -C-gebundenen Liganden .....	343
<b>d) Ferrole .....</b>	<b>347</b>
1. aus Dihalogen-eisen, Alkinen und Natriumamalgam .....	347
2. aus Metall-ferraten mit 1,4-Dihalogen-1,3-butadienen .....	348
3. aus Eisen(0)- bzw. (I)-Verbindungen durch oxidative Addition .....	348
$\alpha$ ) mit Dienen oder Polyenen .....	348
$\beta$ ) mit Alkinen .....	351
4. aus ( $\eta^4$ -Cyclobutadien)-eisen durch Umwandlung .....	354
5. aus anderen $\sigma$ -C—Fe-Verbindungen durch Reaktionen am $\sigma$ -C-gebundenen Liganden .....	355

<i>e) von (1-Alkynyl)-eisen-Verbindungen</i> .....	357
1. aus Eisen-halogeniden, -thiocyanaten oder -cyaniden mit (1-Alkynyl)-metall-Verbindungen .....	357
2. aus Hydrido-eisen mit 1-Alkinen .....	360
3. durch Deprotonierung von Vinyliden-eisen-Kation .....	361
4. aus Eisen(0)-Verbindungen durch oxidative Addition mit 1-Alkinen und Phosphanoalkinen .....	361
5. aus $\sigma$ -C—Fe-Verbindungen durch Reaktionen am $\sigma$ -C-gebundenen Liganden .....	362
<i>f) von Aryl- bzw. Hetaryl-eisen(II)-Verbindungen</i> .....	363
1. aus Halogeno- bzw. $\sigma$ -Organo-eisen-Verbindungen durch nucleophile Substitution .....	363
$\alpha$ ) mit Aryl-metall-Verbindungen .....	363
$\beta$ ) mit donor-substituierten Arenen bzw. durch intramolekulare Kohlenwasserstoff-Abspaltung (ortho-Metallierung) .....	370
2. aus Metall-ferraten mit Halogen-arenen .....	376
3. aus Eisen(0)-Verbindungen durch oxidative Addition .....	381
$\alpha$ ) mit Halogenarenen .....	381
$\beta$ ) mit Aryl-quecksilber, -lithium, -magnesiumhalogenid .....	381
$\gamma$ ) mit gespannten Ringen .....	381
4. aus Aroyl- bzw. Arylsulfonyl-eisen-Verbindungen durch Decarbonylierung bzw. Desulfonierung .....	382
5. durch Reaktionen am $\sigma$ -C-gebundenen Liganden .....	385
<i>g) von Acyl-eisen(II)-Verbindungen</i> .....	385
1. aus Metall-ferraten bzw. Halogenomagnesio-ferraten mit Acylhalogeniden bzw. Carbonsäureanhydriden .....	385
2. aus Eisen(0)-Verbindungen durch oxidative Addition .....	390
$\alpha$ ) durch Addition von Acylhalogeniden bzw. Anhydriden .....	390
$\beta$ ) mit Mono- oder Dihalogen-alkanen, -alkenen, -arenen .....	391
$\gamma$ ) aus Carbonyl-eisen(0)-Verbindungen mit gespannten Ringen .....	392
$\delta$ ) aus Carbonyl-eisen(0)-Verbindungen mit Alkinen .....	393
$\epsilon$ ) aus Carbonyl- $\pi$ -eisen(0)-Verbindungen durch CO-Insertion .....	394
$\zeta$ ) Sonstige oxidative Additionen .....	394
3. aus $\sigma$ -C-Eisen(II)-Verbindungen durch formale Insertion .....	395
$\alpha$ ) von Kohlenmonoxid (Carbonylierung) .....	395
$\beta$ ) von Isocyaniden .....	400
$\gamma$ ) Acyl-Bildungsreaktionen durch Umsetzung von Alkylcarbonyl- eisen-Verbindungen mit Donor-Liganden .....	401
4. durch spezielle Methoden .....	412
5. aus anderen $\sigma$ -C-Eisen-Verbindungen durch Reaktionen am $\sigma$ -C-gebundenen Liganden .....	413
$\alpha$ ) durch Reaktionen an der Carbonyl-, Alkoxy-carbonyl- und Alkyl-isocyanid-Gruppe mit $H^{\ominus}$ und $R^{\ominus}$ .....	413
$\beta$ ) durch Dealkylierung von Alkoxy-carben-eisen-Derivaten mit $H^{\ominus}$ , $R^{\ominus}$ und $J^{\ominus}$ ..	415
$\gamma$ ) Sonstige Reaktionen am $\sigma$ -gebundenen C-Atom .....	416
<i>h) Alkoxy-carbonyl-, Aminocarbonyl- und (Alkoxy-, Alkylthio- bzw.   Alkylamino-thiocarbonyl)-eisen(II)-Verbindungen</i> .....	421
1. Hydroxycarbonyl- bzw. Alkoxy-carbonyl-eisen(II)-Verbindungen .....	421
$\alpha$ ) Nucleophile Addition von Alkalien bzw. Alkanolaten an kationische Carbonyl-eisen-Verbindungen .....	421
$\beta$ ) durch Alkoholyse von Aminocarbonyl-eisen-Verbindungen .....	423
$\gamma$ ) aus Ferrat-Anionen mit Chlorameisensäure-ethylester .....	423

$\delta$ ) ( $\eta^3$ -Allyl)-alkoxycarbonyl-eisen-Verbindungen aus Eisencarbonylen mit 1,1- oder 1,2-Bis-[hydroxymethyl]-1-alkenen, 2-Vinyl-oxiranen oder 3,6-Dihydro-2H-1,2-oxazinen .....	423
2. Aminocarbonyl-eisen(II)-Verbindungen .....	425
$\alpha$ ) aus kationischen Eisencarbonyl-Verbindungen mit Aminen .....	426
$\beta$ ) aus Ferrat-Anionen mit Aminocarbonylchloriden .....	427
$\gamma$ ) aus $\pi$ -Enolat-eisen-Komplexen mit Aminen .....	427
$\delta$ ) aus Chloro-eisencarbonyl-Verbindungen mit Lithio-thioamiden .....	427
$\epsilon$ ) Alkylisocyanat-Insertion in die Fe—H-Bindung .....	427
$\zeta$ ) ( $\eta^3$ -Allyl)-aminocarbonyl-eisen-Verbindungen aus Eisencarbonylen und 2-Aminomethyl-1-hydroxymethyl-1-alkenen, 2-Vinyl-aziridinen und 3,6-Dihydro-1,2-oxazinen .....	428
$\eta$ ) Aminolyse von Alkoxycarbonyl-eisen-Verbindungen .....	428
3. (Alkoxy-, Alkylthio- bzw. Alkylamino-thiocarbonyl)-eisen(II)-Verbindungen .....	430
$\alpha$ ) (Alkoxy- und Phenoxy-thiocarbonyl)-eisen(II)-Verbindungen .....	430
$\beta$ ) (Alkylthio-thiocarbonyl)- und (Phenylselenido-thiocarbonyl)-eisen(II)-Verbindungen .....	430
$\gamma$ ) (Alkylamino-thiocarbonyl)-eisen(II)-Verbindungen .....	431
<b>IV. Organo-eisen(III)-Verbindungen .....</b>	<b>431</b>
<b>V. Organo-eisen(IV)-Verbindungen .....</b>	<b>434</b>
<b>B. Umwandlung .....</b>	<b>435</b>
(Reaktionen an der Eisen-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung)	
<b>I. Spaltungsreaktionen .....</b>	<b>435</b>
a) Reaktionen mit Wasser, protischen Lösungsmitteln, Säuren und Basen .....	435
b) Reaktionen mit reduzierenden Agenzien .....	439
c) Reaktionen mit Halogenen, Halogenalkanen, Säurechloriden, Metallhalogeniden und -acetaten .....	441
d) Oxidative Spaltungen .....	452
e) Thermolyse und Photolyse .....	456
f) Spaltung der Fe—C-Bindung durch sonstige Reagenzien .....	464
<b>II. Insertionsreaktionen .....</b>	<b>466</b>
a) Carbonylierung .....	466
1. Oxidative Spaltungsreaktionen .....	466
2. CO-Insertion in Ferrolane und Ferrole .....	469
3. CO-Insertionen bei ortho-Metallierungsprodukten .....	470
4. Dinatrium-[tetracarbonyl-ferrat] (COLLMANS Reagens) als grignard-analoges Reagens und ähnliche Reaktionen .....	472
5. Kohlenmonoxid-Insertionen in der $\sigma$ -Alkyl-( $\eta^3$ -allyl)-tricarboyleisen(II)-Reihe .....	479
6. Sonstige Carbonyl-Insertionsreaktionen .....	483
b) Sulfonierung .....	483
c) Sonstige Insertionsreaktionen .....	491
<b>III. <math>\sigma \rightarrow \pi</math>-Umlagerungen .....</b>	<b>494</b>
<b>IV. <math>\eta^2</math>-Carben-eisen-Verbindungen aus <math>\sigma</math>-Organo-eisen-Verbindungen .....</b>	<b>512</b>
a) aus (1-Alkoxy-alkyl)-eisen-Verbindungen .....	514
b) aus (1-Alkenyl)-eisen-Verbindungen durch Protonierung oder Alkylierung .....	517

c) aus Allyl- bzw. (1-Alkenyl)-eisen-Verbindungen durch Hydrid-Entzug .....	517
d) aus Acyl-, Iminoacyl- und Thiocarbonyl-eisen-Verbindungen durch Alkylierung bzw. Protonierung .....	518
e) aus Acyl-eisen-Verbindungen mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid .....	522
f) aus (1-Alkynyl)-eisen-Verbindungen durch Protonierung oder Alkylierung .....	523
<b><math>\sigma</math>-Organo-ruthenium-Verbindungen</b> .....	525
(bearbeitet von A. SEGNI TZ)	
Allgemeines .....	526
<b>A. Herstellung</b> .....	530
<b>I. von Organo-ruthenium(0)-Verbindungen</b> .....	530
a) Aryl-ruthenium(0)-Verbindung .....	530
b) Acyl-ruthenium(0)-Verbindung .....	530
<b>II. von Organo-ruthenium(I)-Verbindungen</b> .....	530
a) Alkyl-ruthenium(I)-Verbindungen .....	530
1. aus Carbonyl-ruthenium(0)- bzw. -(I)-Derivaten mit Olefinen .....	530
2. aus $\pi$ -Komplexen durch $\pi \rightarrow \sigma$ -Umwandlung .....	532
3. aus anderen $\sigma$ -C-Ruthenium-Verbindungen .....	532
b) (1-Alkenyl)-ruthenium(I)-Verbindungen .....	532
c) (1-Alkynyl)-ruthenium(I)-Verbindungen .....	534
d) Acyl-ruthenium(I)-Verbindungen .....	536
<b>III. Organo-ruthenium(II)-Verbindungen</b> .....	537
a) Alkyl-ruthenium(II)-Verbindungen .....	537
1. aus Ru—X durch nucleophile Substitution von X .....	537
$\alpha$ ) aus Halogeno-ruthenium mit Alkyl-metall-Verbindungen .....	537
$\beta$ ) durch interne oder intramolekulare Metallierung von CH-aciden Verbindungen .....	545
2. aus Ru—X mit ungesättigten Verbindungen .....	546
3. aus Metall-ruthenaten mit Halogenalkanen .....	547
4. aus Ruthenium(0)- bzw. (I)-Verbindungen durch oxidative Addition .....	549
$\alpha$ ) mit Halogen-alkanen .....	549
$\beta$ ) mit ungesättigten Verbindungen .....	549
5. aus Acyl-ruthenium-Verbindungen durch Decarbonylierung .....	553
6. aus $\pi$ -Komplexen durch $\pi \rightarrow \sigma$ -Umwandlung .....	554
$\alpha$ ) durch Addition von Nucleophilen an den $\pi$ -gebundenen Liganden .....	554
$\beta$ ) durch Addition von Nucleophilen an das Metall .....	556
7. durch Reaktionen am $\sigma$ -C-gebundenen Liganden .....	557
b) (1-Alkenyl)-ruthenium(II)-Verbindungen .....	560
1. aus Halogeno-ruthenium mit (1-Alkenyl)-metall-Verbindungen durch nucleophile Substitution von Halogen .....	560
2. aus Ru—X mit ungesättigten Verbindungen durch Addition. [X = H, Alkyl, Aryl, Halogen, CO, Ru(CO) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )] .....	560
$\alpha$ ) Addition an Alkine .....	560
$\beta$ ) Addition an Alkene .....	566
3. aus Ruthenaten mit 1-Halogen-1-alkenen .....	566

4. aus Ruthenium(0)-Verbindungen durch oxidative Addition .....	566
$\alpha$ ) mit 1-Halogen-1-alkenen .....	566
$\beta$ ) mit Alkenen .....	567
$\gamma$ ) mit Alkinen .....	568
$\delta$ ) durch Insertion in Ringe .....	569
5. aus anderen $\sigma$ -C-Ruthenium-Verbindungen unter Erhalt mindestens einer C—Ru-Bindung .....	570
<i>c) Ruthole</i> .....	572
<i>d) (1-Alkynyl)-ruthenium(II)-Verbindungen</i> .....	574
1. aus Halogeno-ruthenium mit (1-Alkynyl)-metall-Verbindungen .....	574
2. aus Ru—X (X = H, NO <sub>3</sub> ) mit 1-Alkinen unter HX-Abspaltung .....	576
3. durch Deprotonierung von kationischen Vinylidenruthenium-Verbindungen .....	576
<i>e) Aryl- bzw. Hetaryl-ruthenium(II)-Verbindungen</i> .....	577
1. aus Halogeno-ruthenium-Verbindungen durch nucleophile Substitution .....	577
$\alpha$ ) mit Aryl-metall-Verbindungen .....	577
$\beta$ ) mit Donor-substituierten Arenen bzw. durch intramolekulare Halogenwasserstoff-Abspaltung (ortho-Metallierung) .....	580
2. aus Metall-ruthenaten mit Halogen-arenen .....	592
3. aus Hydrido-ruthenium und Arenen unter Wasserstoff-Abspaltung .....	592
4. durch Umlagerung .....	592
<i>f) Acyl-ruthenium(II)-Verbindungen</i> .....	593
1. aus Ruthenaten mit Acylhalogeniden .....	593
2. aus Ruthenium(0)-Verbindungen durch oxidative Addition .....	594
$\alpha$ ) von Acylhalogeniden bzw. Carbonsäureanhydriden .....	594
$\beta$ ) von Alkinen .....	594
3. aus $\sigma$ -C-Ruthenium durch Insertion von Kohlenmonoxid .....	595
$\alpha$ ) durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid bzw. Isocyaniden .....	595
$\beta$ ) durch Umsetzung mit anderen Donor-Liganden .....	597
4. aus anderen $\sigma$ -C-Ruthenium-Verbindungen .....	598
5. durch sonstige Methoden .....	599
<i>g) Alkoxy-carbonyl- und Aminocarbonyl-ruthenium(II)-Verbindungen</i> .....	599
<b>IV. Organo-ruthenium(III)-Verbindungen</b> .....	600
<i>a) Alkyl-ruthenium(III)-Verbindungen</i> .....	600
<i>b) Aryl-ruthenium(III)-Verbindungen</i> .....	601
<b>V. Organo-ruthenium(IV)-Verbindungen</b> .....	601
<i>a) Alkyl-ruthenium(IV)-Verbindungen</i> .....	601
<i>b) Aryl-ruthenium(IV)-Verbindungen</i> .....	602
<b>B. Umwandlung</b> .....	602
<b>I. Spaltungs-Reaktionen</b> .....	602
a) mit Säuren .....	602
b) mit Halogenen bzw. Halogen-alkanen .....	603
c) Reduzierende Spaltung .....	603
d) Thermolyse und Photolyse .....	604
e) Spaltung durch sonstige Agenzien .....	605

<b>II. Insertions-Reaktionen</b> .....	607
a) Carbonylierung .....	607
b) Carbonylierung in Gegenwart von Alkoholen (Alkoxy-carbonylierung) .....	607
c) Insertion von Isocyaniden .....	608
d) Sulfonierung .....	608
e) Insertion von Acetylenen .....	608
<b>III. <math>\sigma \rightarrow \pi</math>-Umlagerungen</b> .....	609
a) $\sigma$ -Allyl $\rightarrow$ ( $\eta^3$ -Allyl)-Umlagerungen .....	609
b) $\sigma \rightarrow \pi$ -Umwandlung durch $\beta$ -H-Eliminierung aus Alkyl-ruthenium-Verbindungen .....	610
c) $\sigma$ -C $\rightarrow$ Carben-Umlagerungen .....	611
<b><math>\sigma</math>-Organo-osmium-Verbindungen</b> .....	613
(bearbeitet von A. SEGNI TZ)	
Allgemeines .....	614
<b>Herstellung</b> .....	
<b>I. Organo-osmium(0)-Verbindungen</b> .....	616
<b>II. Organo-osmium(I)-Verbindungen</b> .....	616
<b>III. Organo-osmium(II)-Verbindungen</b> .....	617
<b>a) Alkyl-osmium(II)-Verbindungen</b> .....	617
1. aus Halogeno- oder Acetato-osmium(II)-Verbindungen mit Alkyl-metall- Verbindungen (nucleophile Substitution von Halogen bzw. Acetat) .....	617
2. aus Hydrido-osmium(II)-Verbindungen mit Alkenen durch Addition .....	619
3. aus Metall-osmiden mit Halogenalkanen .....	619
4. aus Osmium(0)-Verbindungen durch oxidative Addition .....	620
$\alpha$ ) von Halogen-alkanen .....	620
$\beta$ ) von Fluor-olefinen .....	621
5. aus $\pi$ -Komplexen durch $\pi \rightarrow \sigma$ -Umwandlung .....	621
$\alpha$ ) durch Addition von Nucleophilen an den $\pi$ -gebundenen Liganden .....	621
$\beta$ ) durch Addition von Nucleophilen an das Metall .....	623
$\gamma$ ) durch Deprotomerung .....	624
6. aus anderen $\sigma$ -C-Osmium-Verbindungen .....	624
<b>b) (1-Alkenyl)-osmium(II)-Verbindungen</b> .....	626
<b>c) (1-Alkyl)-osmium(II)-Verbindungen</b> .....	626
<b>d) Aryl-osmium(II)-Verbindungen</b> .....	626
1. aus Halogeno- bzw. Hydrido-osmium-Verbindungen durch nucleophile Substitution mit Aryl-metall-Verbindungen .....	626
2. aus Donor-substituierten Arenen durch intramolekulare Wasserstoff-, Essigsäure- bzw. Chlorwasserstoff-Abspaltung (ortho-Metallierung) .....	627
3. aus anderen $\sigma$ -C-Osmium-Verbindungen .....	630
<b>e) Acyl-, Formyl-, Thioformyl- sowie Aminocarbonyl-osmium(II)-Verbindungen</b> .....	630
<b>IV. Organo-di- und triosmium-Verbindungen mit Os—Os-Bindungen</b> (ohne „Cluster“-Verbindungen) .....	633
<b>a) Alkyl-di- und triosmium-Verbindungen</b> .....	633