

Inhalt

A. Herstellung	13
I. Tetraorgano-blei(IV)-Verbindungen	13
a) Tetraalkyl- bzw. Tetraaryl-blei-Verbindungen	15
1. aus metallischem Blei oder Blei-Legierungen und Alkylierungsmitteln	15
2. aus Blei(II)- bzw. (IV)-Salzen und Organometall-Verbindungen	20
α) von Blei(II)-Salzen	20
α_1) mit Grignard-Verbindungen	20
α_2) mit Organo-lithium-Verbindungen	24
α_3) mit Organo-aluminium-Verbindungen	26
α_4) mit anderen Organo-metall-Verbindungen	27
β) von Blei(IV)-Salzen	28
3. aus Triorgano- bzw. Diorgano-blei-halogeniden bzw. -hydroxiden	29
α) und Grignard-Verbindungen	29
β) und Organo-alkalimetall-Verbindungen	36
γ) und anderen Organo-metall-Verbindungen	42
4. aus Triorgano-blei-metall-Verbindungen und Alkyl- bzw. Arylhalogeniden	43
α) aus Triorgano-blei-alkalimetall-Verbindungen	43
β) aus Triorgano-magnesium-halogeniden	49
5. durch Elektrolyse	52
α) anodische	52
β) kathodische	54
6. durch Disproportionierung von Hexaorgano-diblei	55
7. aus anderen Tetraorgano-blei-Verbindungen und metall-organischen Verbindungen (Substituenten-Austausch)	56
8. durch spezielle Methoden	57
α) aus Organo-blei-hydriden	57
β) durch Reaktion von metallischem Blei mit thermisch erzeugten Kohlenstoff-Radikalen	58
γ) verschiedene Reaktionen	59
b) mit ungesättigten Kohlenwasserstoff-Resten	64
1. Alken-(1)-yl-Verbindungen (Vinyl-blei-Verbindungen)	64
α) aus Blei-Verbindungen mit Grignard-Verbindungen	64
β) aus Blei-Verbindungen und lithium-organischen Verbindungen	67
γ) aus Blei-Verbindungen und anderen Organo-metall-Verbindungen	67
δ) aus Organo-blei-metall-Verbindungen und Alken-(1)-yl-halogeniden	67
ϵ) durch Elektrolyse	68
ζ) durch spezielle Reaktionen	68
2. Alken-(2)-yl-blei-Verbindungen (Allyl-blei-Verbindungen)	70
α) aus Organo-blei-halogeniden bzw. -hydroxiden und Alken-(2)-yl-Grignard-Verbindungen	70
β) aus Organo-blei-metall-Verbindungen und Alken-(2)-yl-halogeniden	71
3. Tetraorgano-blei-Verbindungen mit olefinischen Resten außer Vinyl- und Allyl-blei-Verbindungen	72
4. Alkin-(1)-yl-blei-Verbindungen	73
α) aus Blei(IV)-Salzen bzw. Organo-blei-halogeniden und Alkin-(1)-yl-metall-Verbindungen	73

β) aus Triorgano-blei-metall-Verbindungen und 1-Halogen-alkinen-(1)	79
γ) aus Triorgano-blei-hydroxiden, -alkanolaten bzw. -amiden und Acetylen-Verbindungen	80
δ) durch nicht allgemein anwendbare Reaktionen	82
5. Propargyl-blei- und Allenyl-blei-Verbindungen	82
6. Cyclopentadienyl-blei(IV)-Verbindungen	83
II. Triorgano-blei(IV)-Verbindungen	84
a) Triorgano-blei(IV)-Salze	85
1. aus Tetraorgano-blei-Verbindungen	87
α) und freiem Halogen	87
β) und Säuren	88
γ) mit anderen Halogenierungsmitteln	92
δ) und Metallsalzen (außer Metallhalogeniden)	94
ε) durch Einschubung (Insertion) von Schwefeldioxid in die Pb—C-Bindung	94
ζ) durch Einschubung (Insertion) von Schwefeltrioxid in die Pb—C-Bindung	95
2. aus Hexaorgano-diblei-Verbindungen	95
α) mit Halogenwasserstoffsäuren bzw. Carbonsäuren	95
β) mit Halogen oder Halogen-abgebenden-Verbindungen	96
γ) mit Oxidationsmitteln die kein Halogen abgeben	98
3. aus Triorgano-blei(IV)-Verbindungen	99
α) durch Umsetzung von Triorgano-blei-hydroxiden bzw. Bis-[triorgano-blei]-oxiden mit Säuren bzw. Metallsalzen	99
β) durch Umsetzung von Triorgano-blei-Salzen mit Säuren bzw. Metallsalzen	103
γ) durch Addition von Triorgano-blei-alkanolaten an Doppelbindungssysteme	107
δ) durch Oxidation von Blei-Phosphor-, -Arsen- bzw. -Antimon-Verbindungen	108
4. durch partielle Arylierung bzw. Alkylierung von Diorgano-blei-dihalogeniden, Blei(II)-Salzen bzw. Blei(IV)-acetat	108
b) Triorgano-blei-hydroxide, -hydroperoxide, -alkanolate, -phenolate, -peroxide, -silyloxyde, -oximate bzw. Bis-[triorgano-blei]-oxide	109
1. Triorgano-blei-hydroxide bzw. Bis-[triorgano-blei]-oxide	109
α) aus Triorgano-blei-Salzen und Laugen	110
β) aus Triorgano-blei-alkanolaten bzw. -phenolaten	110
γ) durch Oxidation von Hexaorgano-diblei-Verbindungen	111
δ) Dehydratisierung von Triorgano-blei-hydroxiden zu Bis-[triorgano-blei]-oxiden	111
2. Triorgano-blei-alkyl(aryl)peroxide bzw. Bis-[triorgano-blei]-peroxide	111
3. Triorgano-blei-alkanolate bzw. -phenolate	114
α) Triorgano-blei-alkanolate	114
β) Triorgano-blei-phenolate	117
4. Triorgano-blei-oximate	118
5. Triorgano-silyloxy-triorgano-blei-Verbindungen	118
c) Triorgano-blei-schwefel-, -selen- und -tellur-Verbindungen	119
1. aus Tetraorgano-blei-Verbindungen	119
α) durch Reaktion mit Thiolen bzw. Thiocarbonsäuren	119
β) durch Reaktion mit Selendiselenocyanat	120
2. aus Triorgano-blei-Verbindungen	120
α) durch Substitution von X durch X'	120
β) durch Reaktion von Triorgano-blei-mercapto-, -seleno- oder -telluro-metall-Verbindungen mit Halogen-Verbindungen	127
γ) durch Addition an C=S-Doppelbindungen	129
3. aus Hexaorgano-diblei-Verbindungen	129
d) Triorgano-blei-stickstoff- und phosphor-Verbindungen	130

1. Triorgano-blei-Stickstoff-Verbindungen	130
α) aus Triorgano-blei-Verbindungen durch Substitution von X	130
β) aus Tetraorgano-blei-Verbindungen durch Abspaltung eines organischen Restes	136
γ) aus Hexaorgano-diblei-Verbindungen	138
2. Triorgano-blei-phosphor-Verbindungen	138
e) Triorgano-blei-hydride	140
f) Triorgano-blei-metall-Verbindungen	143
1. Triorgano-blei-alkalimetall- und -erdalkalimetall-Verbindungen	143
α) aus Hexaorgano-diblei-Verbindungen	144
α_1) und Lithium	144
α_2) und Natrium	145
α_3) und anderen Metallen	146
α_4) und Organo-metall-Verbindungen	146
β) aus Tetraorgano-blei-Verbindungen und Metallen	147
γ) aus Triorgano-blei-halogeniden und Alkalimetallen bzw. Magnesium	148
δ) aus Blei(II)-Salzen und metallorganischen Verbindungen	148
2. Triorgano-blei-arsen- bzw. -antimon-Verbindungen	149
3. Triorgano-blei-germanium- bzw. -zinn-Verbindungen	150
4. Triorgano-blei-bor-Verbindungen	151
5. Triorgano-blei-quecksilber-Verbindungen	151
6. Triorgano-blei-übergangsmetall-Derivate	152
α) Carbonyle (s. S. 210)	152
β) Triorgano-blei-cobaloxime bzw. Organo-blei-Verbindungen vom Vitamin B ₁₂ -Typ	152
γ) Weitere Triorgano-blei- Nebengruppenelement-Verbindungen	152
g) Koordinations-Verbindungen von Triorgano-blei-Verbindungen	154
III. Diorgano-blei(IV)-Verbindungen	157
a) Diorgano-blei(IV)-Salze	158
1. aus Tetraorgano-blei-Verbindungen	159
α) und freiem Halogen	159
β) mit anderen Halogenierungsmitteln	160
γ) und Säuren	160
γ_1) mit Halogenwasserstoffsäuren	160
γ_2) mit anorganischen Säuren außer Halogenwasserstoffsäuren	161
γ_3) mit Carbonsäuren	163
δ) mit Quecksilber(II)- bzw. Blei(IV)-carboxylaten	165
e) mit speziellen Reagenzien	165
ϵ_1) Distickstofftetroxid	165
ϵ_2) Schwefeldioxid	166
ϵ_3) Schwefeltrioxid	167
2. aus Hexaorgano-diblei-Verbindungen	167
α) mit Halogen und Halogen-abgebenden Verbindungen	167
β) mit Säuren	168
3. aus Triorgano-blei(IV)-Verbindungen	169
4. durch Substitution der anorganischen Reste in Diorgano-blei(IV)-Salzen	170
α) mit Säuren bzw. Salzen	170
β) Umsetzung von Diorgano-blei-oxiden bzw. -dihydroxiden mit Säuren	174
γ) weitere Substitutionsreaktionen	175
5. aus Organo-blei-tricarboxylaten und Aryl-metall-Verbindungen	175
6. durch Umsetzung von Blei(IV)-Salzen	176
α) mit metallorganischen Verbindungen	176
β) mit aromatischen bzw. heteroaromatischen Verbindungen	177

b) Diorgano-blei-oxide, -hydroxide, -peroxide bzw. -äther	178
c) Diorgano-blei-schwefel-, -selen- und -tellur-Verbindungen	179
1. aus Tetraorgano-, Triorgano-blei- bzw. Hexaorgano-diblei-Verbindungen	179
2. aus Diorgano-blei(IV)-Verbindungen	180
d) Diorgano-blei-stickstoff- bzw. -phosphor-Verbindungen	182
e) Diorgano-blei-dihydride	182
f) Diorgano-blei-Koordinations-Verbindungen	183
g) Diorgano-blei-übergangsmetall-carbonyle (s. S. 210)	188
IV. Monoorgano-blei(IV)-Verbindungen	188
a) Organo-blei-trihalogenide	189
b) Organo-blei-tricarboxylate	190
1. aus Blei(IV)-carboxylaten und metallorganischen Verbindungen	190
2. aus Blei(IV)-carboxylaten und Aromaten	191
3. aus anderen Organo-blei(IV)-Verbindungen	193
4. durch Abbau höherer Organo-blei(IV)-Verbindungen mit Metallsalzen	194
c) Organo-blei-tris-[thiophosphate] bzw. -tris-[sulfinate]	194
d) Arenplumbonsäuren (Aryl-blei-oxid-hydroxide)	196
e) Monoorgano-blei(IV)-Koordinations-Verbindungen	196
f) Organo-blei-übergangsmetall-carbonyle (s. S. 217)	198
V. Diorgano-blei(II)-Verbindungen und Cyclopentadienyl-blei(II)-Derivate	198
a) Diorgano-blei(II)-Verbindungen	198
b) Cyclopentadienyl-blei(II)-Derivate	199
VI. Hexaorgano-diblei-Verbindungen	201
a) aus Blei(II)-Salzen	204
1. und Organo-lithium- bzw. -magnesium-Verbindungen	204
2. und anderen metall-organischen Verbindungen	205
b) aus Blei(IV)-Salzen und metall-organischen Verbindungen	205
c) aus Triorgano-blei-metall-Verbindungen und 1,2-Dihalogen-Verbindungen	205
d) aus Triorgano-blei-halogeniden	206
1. und Metallen	206
2. und Triorgano-blei-metall-Verbindungen	207
3. durch Elektrolyse	207
e) aus Tetraorgano-blei- bzw. Hexaorgano-diblei-Verbindungen	208
VII. Blei-organische Verbindungen mit mehr als einer Pb—Pb-Bindung	208
VIII. Organo-blei-übergangsmetall-carbonyle	210
a) von Eisen	210
b) von Cobalt	212
c) von Mangan, Technetium, Rhenium	213
d) mit organischen und anorganischen Resten am Übergangsmetall	215
IX. Organo-blei-Verbindungen aus anderen Organo-blei-Verbindungen unter Erhalt aller Blei-Kohlenstoff-Bindungen	218
a) durch Umwandlung der organischen Reste	218
1. Reaktionen an der funktionellen Gruppe	218
α) an der Amino-Gruppe	218
β) an der Azido-Gruppe	220
γ) an der Diazoalkyl-Gruppe	220
δ) an der Carboxy-Gruppe	221
ϵ) an der Formyl- bzw. Acetal-Gruppe	222

ζ) an der Hydroxy-Gruppe	223
η) an der C=C-Doppelbindung	224
η ₁) Addition	224
η ₂) Polymerisation	226
2. durch Substitution	226
α) von Wasserstoff am Aryl-Substituenten	226
β) von Halogen	227
γ) von Metall	228
b) durch Umwandlung der anorganischen Reste am Blei	229
1. Addition der Azid-Gruppe	229
2. Substitution am anorganischen Rest	229
3. Weitere Additionen am anorganischen Rest	230
c) durch Addition von anorganischen Liganden an das Blei-Atom	230
B. Umwandlung	230
I. Pyrolyse	231
II. Photolyse	233
III. Elektrolyse	234
IV. Umsetzung mit Wasserstoff	235
V. Oxidation	235
VI. Umsetzung mit Protonen-abgebenden Mitteln	236
a) mit Säuren	236
b) mit Wasser, Alkoholen, Phenolen bzw. Thiolen	239
VII. Umsetzung mit Ammoniak	241
VIII. Umsetzung mit Halogen und Halogen-abgebenden Mitteln	241
a) mit Halogen	241
b) mit Halogen-abgebenden Reagenzien	242
IX. Reaktionen mit Metallen bzw. deren Verbindungen	248
a) mit Metallen	248
b) mit Organo-metall-Verbindungen	248
c) mit Halogen-freien Metall-Derivaten	251
d) mit Metallhydriden	253
C. Analytik	254
I. Qualitative	254
a) von anorganischen Blei-Verbindungen	254
b) von Triorgano- bzw. Diorgano-blei(IV)-Salzen	254
c) von Aryl-blei(IV)-carboxylaten	254
II. Quantitative	255
a) von Blei	255
b) von Halogen	255
c) von Organo-blei-Derivaten durch Jodometrie	255
1. von Tetraorgano-blei-Verbindungen	255
2. von Hexaorgano-diblei-Verbindungen	256
D. Bibliographie	257

Inhalt

Organo-titan-Verbindungen

A. Herstellung	265
I. Organo-titan(IV)-Verbindungen	265
a) Alkyl-titan-Verbindungen	266
1. durch Substitution von Halogen	266
α) mit Alkyl-magnesiumhalogeniden	266
β) mit Alkyl-lithium bzw. Alkyl-natrium	274
γ) mit Alkyl-metall-Verbindungen (außer denen des Magnesiums und Lithiums)	280
γ_1) mit Alkyl-aluminium-Verbindungen	280
γ_2) mit Alkyl-zink-, -cadmium- und -blei-Verbindungen	283
2. aus anderen Alkyl-titanen	285
3. spezielle Reaktionen	288
b) Acyl-titan-Verbindungen	289
1. durch CO-Insertion	289
2. durch oxidative Addition	291
c) Alken-(1)-yl-titan-Verbindungen aus Halogeno-titan-Verbindungen und Alken-(1)-yl-metall-Verbindungen bzw. durch Insertion	291
d) Titana-cyclopentadien-Verbindungen (Titanole)	293
e) Alkin-(1)-yl-titan-Verbindungen	296
f) Aryl-titan-Verbindungen	297
1. durch Substitution von Halogen und Alkanolato-Gruppen	297
α) mit Aryl-magnesiumhalogeniden	297
β) mit Aryl-lithium	299
2. aus anderen Aryl-titanen	305
3. spezielle Reaktionen	306
II. Organo-titan(III)-Verbindungen	307
a) Alkyl-titan-Verbindungen	307
1. durch Substitution von Halogen	307
2. spezielle Reaktionen	310
b) Alkin-(1)-yl-titan-Verbindungen	311
c) Aryl-titan-Verbindungen	311
III. Organo-titan(II)-Verbindungen	313
B. Umwandlung	314
(Reaktionen an der Titan-Kohlenstoff- σ -Bindung)	
I. Spaltungsreaktionen	314
a) Protische Lösungsmittel und Säuren	314
b) Wasserstoff	317
c) Halogene, Halogenalkane und Metallhalogenide	318
d) Sauerstoff (Oxidation)	320
e) Thermolyse	322
f) Alkyl- und Arylaustausch	323
II. Insertionsreaktionen	324
a) Carbonylierung	324

b) Insertion von Alkenen und Alkinen	324
c) Sonstige Insertionsreaktionen	325
C. Bibliographie	325
D. Anhang · Zur Polymerisation von Olefinen mit Ziegler-Natta-Katalysatoren	326
I. Allgemeine Gesichtspunkte	326
II. Bibliographie	331

Organo-zirkon-Verbindungen

A. Herstellung	335
I. Alkyl-zirkon-Verbindungen	335
a) Einführung der Alkyl-Gruppe durch Substitution von Halogen	335
b) Einführung der Alkyl-Gruppe durch Insertion und andere spezielle Reaktionen	342
c) Alkyl-zirkon-Verbindungen aus anderen Alkyl-zirkonen	344
II. Acyl-zirkon-Verbindungen	345
III. Alken-(1)-yl-zirkon-Verbindungen	345
IV. Alkin-(1)-yl-zirkon-Verbindungen	348
V. Aryl-zirkon-Verbindungen	349
C. Bibliographie	350

Organo-hafnium-Verbindungen

A. Herstellung	351
I. Alkyl-hafnium-Verbindungen	351
II. Alken-(1)-yl-hafnium-Verbindungen	352
III. Alkin-(1)-yl-hafnium-Verbindungen	353
IV. Aryl-hafnium-Verbindungen	353
C. Bibliographie	354

Inhalt

Sigma-organische Vanadin-, Niob- und Tantal-Verbindungen

A. Herstellung von Organo-vanadin-Verbindungen	359
I. Alkyl-vanadin-Verbindungen (der Oxidationsstufen III, IV und V)	359
II. Acyl-vanadin-Verbindungen (der Oxidationsstufe III)	362
III. Alkin-(1)-yl-vanadin-Verbindungen (der Oxidationsstufen III und IV)	363
IV. Aryl-vanadin-Verbindungen (der Oxidationsstufen II, III, IV und V)	364
B. Herstellung von Organo-niob-Verbindungen	366
I. Alkyl-niob-Verbindungen	366
a) Aus Niob-halogeniden und Alkyl-metall-Verbindungen	366
b) Spezielle Reaktionen ($\eta \rightarrow \sigma$ -Allyl-Umlagerung; Oxidative Addition)	370
II. Alken-(1)-yl-niob-Verbindungen	370
III. Aryl-niob-Verbindungen	371
C. Herstellung von Organo-tantal-Verbindungen	371
I. Alkyl-tantal-Verbindungen aus Tantal-halogeniden und Alkyl-metall-Verbindungen	371
II. Acyl-tantal-Verbindungen (Iminoacyl-tantal-Verbindungen)	374
III. Aryl-tantal-Verbindungen	374
D. Bibliographie	374

Inhalt

A. Herstellung	379
I. von Alkyl-chrom-Verbindungen	384
a) Alkyl-chrom(III)-Verbindungen des Typs $R - Cr^{2\oplus}$ und $R - CrCl_2$	384
b) Alkyl-chrom(III)-Verbindungen des Typs R_2CrCl	389
c) Trialkyl-chrom(III)-Verbindungen des Typs R_3Cr	390
d) Tetraalkyl-chrom(IV)-Verbindungen des Typs R_4Cr	392
e) Alkyl-chrom(III)-Verbindungen des Typs $Li_3[CrR_6]$ und von Alkyl-chrom(II)- Verbindungen des Typs $Li_4[Cr_2R_8]$	394
f) cyclopentadienyl-stabilisierte Alkyl-chrom-Verbindungen	395
g) Organo-Ylid-Komplexe des Chroms	396
h) Spezielle Alkyl-chrom-Verbindungen	398
II. von Acyl-chrom-Verbindungen	398
III. von Alken-(1)-yl-chrom-Verbindungen	400
IV. von Alkin-(1)-yl-chrom-Verbindungen	400
V. von Aryl-chrom-Verbindungen	402
a) Aryl-chrom(II)-Verbindungen der Typen $RCrCl$ und R_2Cr	402
b) Aryl-chrom(III)-Verbindungen der Typen $R - CrCl_2$ und R_2CrCl	405
c) Aryl-chrom(III)-Verbindungen des Typs R_3Cr	407
d) Aryl-chrom(III)-Verbindungen der Typen $M^I[CrR_4]$ und $M^I_2[CrR_5]$	411
e) Lithium-[hexaaryl-chromat(III)] ($Li_3[CrR_6]$)	412
f) Alkali-[aryl-chromat(II)]-Komplexe	414
g) cyclopentadienyl-stabilisierte Aryl-chrom-Verbindungen	414
B. Umwandlung	415
(Reaktionen an der Chrom-Kohlenstoff σ -Bindung)	
I. Spaltungsreaktionen	415
a) Protische Lösungsmittel und Säuren	415
b) Reaktionen mit Wasserstoff	416
c) Reaktionen mit Halogenen	417
d) Reaktionen mit Metallhalogeniden	418
e) Thermolyse	419
II. Insertionsreaktionen	420
a) Carbonylierung und Reaktionen mit Ketonen	420
b) Sulfonierung	421
c) Reaktionen mit Alkenen	421
d) Reaktionen mit Alkinen	422
III. $\sigma \rightarrow \pi$ -Umlagerungen	425
C. Bibliographie	426

Inhalt

Organo-molybdän-Verbindungen

A. Herstellung	433
I. Alkyl-molybdän-Verbindungen	436
a) alkylierte Molybdän-halogenide ($R - MoX_3, Mo_2R_6$)	436
b) Alkyl-tricarbonyl-(cyclopentadienyl)-molybdän(II) $[(C_5H_5)Mo(CO)_3R]$	438
1. aus Alkalimetall-[tricarbonyl-(cyclopentadienyl)-molybdat] und Halogen-alkan	439
2. durch weitere Methoden	444
α) Insertion von Carbenen und Alkenen in $Mo - H$	444
β) Decarbonylierung und Desulfurylierung von Verbindungen des Typs $Mo - CO - R$ bzw. $Mo - SO_2 - R$	445
γ) aus Molybdän-Olefin Kation-Komplexen mit Natriumborant	446
δ) durch Umwandlung im Alkyl-Rest unter Erhalt der $Mo - C$ Bindung	446
ϵ) spezielle Methoden	447
c) Alkyl-dicarbonyl-(cyclopentadienyl)-(tert. phosphin)-molybdän(II) $[(C_5H_5)Mo(CO)_2(L)R]$	448
1. aus Natrium-[dicarbonyl-(cyclopentadienyl)-(tert. phosphin)-molybdat] und Halogen- alkan	448
2. durch thermische und photochemische Decarbonylierung von Verbindungen des Typs $Mo - CO - R$	449
3. durch Reduktion des Molybdän-carbonyl-Kations mit Natrium-borant	451
4. durch Insertion von Alkenen in die $Mo - C$ Bindung	451
d) Alkyl-bis-(cyclopentadienyl)-molybdän-Komplexe $\{(\eta - C_5H_5)_2MoR^1R^2, [(\eta - C_5H_5)_2Mo(L)R]X\}$	451
e) sonstige Alkyl-molybdän-Verbindungen	455
II. Acyl-molybdän-Verbindungen	456
a) Direkte Carbonylierung von Alkyl-molybdänen mit Kohlenmonoxid	456
b) Acylbildungsreaktionen durch Umsetzung von Alkyl-carbonyl-molybdänen mit C-, P- und As-Donor-Liganden	456
c) Acylierung von Natrium-molybdaten mit Acyl-halogeniden	463
III. Alken-(1)-yl-molybdän-Verbindungen	465
a) durch nucleophile Substitution von Chlor in Polycyano-vinyl-chloriden	465
b) Cycloalken-(1)-yl-molybdän-Verbindungen aus Propargyl-molybdänen mit elektrophilen Reagenzien	465
c) spezielle Methoden	467
IV. Alkin-(1)-yl-molybdän-Verbindungen	469
V. Aryl-molybdän-Verbindungen	470
a) aus Molybdän-halogeniden durch Substitution mit Aryl-lithium, -magnesiumbromid und Diaryl-quecksilber	470
b) aus Natrium-molybdaten und heterocyclischen Fluorkohlenstoff-Verbindungen bzw. Diaryl-jodonium-Salzen	472
c) durch ortho-Metallierung	472
d) durch Decarbonylierung von Benzoyl-molybdänen	473
B. Umwandlung	474
(Reaktionen an der Molybdän-Kohlenstoff σ -Bindung)	
I. Spaltungsreaktionen	474
a) Protische Lösungsmittel und Säuren	474
b) Reaktionen mit reduzierenden Agenzien	476

c) Reaktionen mit Halogenen und Metallhalogeniden	476
d) Oxidative Spaltung	477
e) Thermolyse und Photolyse	478
f) Spaltung durch Umalkylierungen	479
II. Insertionsreaktionen	479
a) Carbonylierung	479
b) Sulfonierung	479
c) Reaktionen mit Alkinen	480
III. $\sigma \rightarrow \pi$ -Umlagerungen	481
C. Bibliographie	483

Inhalt

Organo-wolfram-Verbindungen

A. Herstellung	489
I. Alkyl-wolfram-Verbindungen	490
a) alkylierte Wolfram-halogenide RWCl_5 , W_2R_6 , WR_6	490
b) Alkyl-tricarbonyl-(cyclopentadienyl)-wolfram(II) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{R}$	493
1. aus Natrium-[tricarbonyl-(cyclopentadienyl)-wolfram] und Halogen-alkan	493
2. durch sonstige Methoden	494
α) Insertion von Carbenen und Alkenen in $\text{W}-\text{H}$	496
β) aus Wolfram-Olefin Kation-Komplexen mit NaBH_4	497
γ) durch Umwandlung im Alkyl-Rest unter Erhalt der $\text{W}-\text{C}$ Bindung	497
δ) aus Acetyl-pentamethyl-cyclopentadien mit Tris-(acetonitril)-tricarbonyl-wolfram	498
c) Alkyl-dicarbonyl-(cyclopentadienyl)-(tert.-phosphin)-wolfram(II) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2(\text{L})\text{R}$	498
d) Alkyl-bis-(cyclopentadienyl)-wolfram-Komplexe $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{WR}^1\text{R}^2$, $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(=\text{O})\text{R}_2$, $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{L})\text{R}]\text{X}$	499
e) Organo-Ylid-Komplexe des Wolframs	502
II. Acyl-wolfram-Verbindungen	503
a) Direkte Carbonylierung von $\sigma\text{-C}$ -Wolfram-Verbindungen	503
b) Acylobildungsreaktionen durch Umsetzung von Alkyl-carbonyl-wolframen mit C- und P-Donor-Liganden	503
c) Acylierung von Natrium-wolframaten mit Acyl-halogeniden	505
d) durch sonstige Methoden	506
III. Alken-(1)-yl-wolfram-Verbindungen	507
a) durch nucleophile Substitution von Chlor in aktivierten Vinyl-halogeniden	507
b) spezielle Methoden	508
IV. Alkin-(1)-yl-wolfram-Verbindungen	509
V. Aryl-wolfram-Verbindungen	511
a) aus Wolfram-halogeniden durch Substitution mit Arylierungs-Reagenzien	511
b) durch Substitution von Halogenen in Aromaten bzw. Heteroaromaten mit Natrium-wolframaten	512
c) durch sonstige Methoden	514
B. Umwandlung	514
(Reaktionen an der Wolfram-Kohlenstoff σ -Bindung)	
I. Spaltungsreaktionen	514
a) Protische Lösungsmittel und Säuren	514
b) Reaktionen mit Wasserstoff	516
c) Reaktionen mit Halogenen und Metallhalogeniden	516
d) Reaktionen mit Sauerstoff	517
e) Thermolyse	517
II. Insertionsreaktionen	517
a) Carbonylierung	517
b) Sulfonierung	518
c) Nitrosierung	518
III. $\sigma \rightarrow \pi$ -Umlagerungen	518
C. Bibliographie	520