

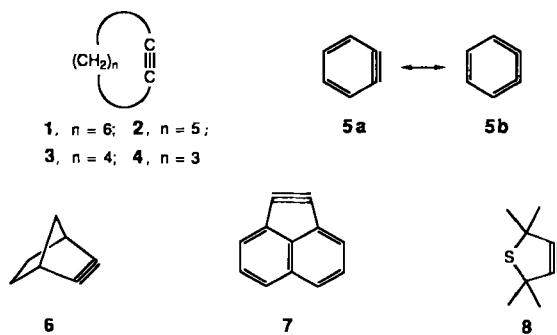
# Metall-Komplexe mit kleinen Cycloalkinen und Arinen

Von Martin A. Bennett\* und Heinz P. Schwemlein\*

Cyclooctin ist das kleinste unsubstituierte Cycloalkin, das in freier Form isoliert werden kann, und es ist gegenüber Übergangsmetall-Komplexen reaktiver als acyclische Alkine. Kleinere Cycloalkine wie Cycloheptin, Cyclohexin, Dehydrobenzol und Cyclopentin, die in freier Form instabil sind, können durch Koordination an einkernige, elektronenreiche Fragmente mit Übergangsmetallen, z. B.  $[ZrCp_2(PMe_3)_2]$  und  $M(PR_3)_2$  ( $M = Ni, Pt$ ), oder durch Bildung von zwei- oder mehrkernigen Metall-Komplexen, beispielweise  $[Os_3H_2(CO)_9(C_6H_4)]$  und  $[Pt_2(\mu\text{-}PPh_2)(\mu\text{-}C_5H_6)(PPh_3)_3]$ , stabilisiert werden. Die Alkine können zwei bis vier  $\pi$ -Elektronen an das Metallzentrum abgeben, wobei für die frühen Übergangsmetalle die höhere Anzahl bevorzugt wird. In die Cycloalkin-Metall- und Arin-Metall-Bindungen der einkernigen Komplexe lassen sich leicht Moleküle einschieben, die  $C=O$ -,  $C=C$ -,  $C\equiv C$ - und  $C\equiv N$ -Bindungen enthalten; dies ist eine Eigenschaft, die in der organischen Synthese nützlich sein kann. Das hochgradig ungesättigte 1,2,4,5-Tetradehydrobenzol fungiert in  $\{[Ni(Cy_2PCH_2CH_2PCy_2)\}_{2-}(\mu\text{-}C_6H_2)$  als verbrückender Ligand zwischen zwei Metallzentren.

## 1. Einleitung

Während Cyclooctin **1** noch in Substanz isoliert werden kann, sind die kleineren Homologe Cycloheptin **2**, Cyclohexin **3** und Cyclopentin **4** instabile, hochreaktive Verbindungen, welche in Abwesenheit geeigneter Abfangreaktionen bereitwillig oligomerisieren. Das zweifellos am intensivsten untersuchte Mitglied dieser Verbindungsklasse ist Dehydrobenzol (1,2-Didehydrobenzol) **5**, dessen Existenz zum ersten Mal durch die klassischen Untersuchungen von *Wittig* und *Roberts* in den fünfziger Jahren nachgewiesen wurde und das nun als organisches Standardreagens betrachtet werden kann. Obwohl der wichtigste Beweis für das Vorliegen von Dehydrobenzol und kleinen Alkinen als Zwischenstufen



ursprünglich von Abfangreaktionen und kinetischen Untersuchungen kam, konnten einige dieser Spezies in Matrices bei tiefen Temperaturen oder in der Gasphase bei geringem Druck auch spektroskopisch untersucht werden. Es überrascht nicht, daß die Lebensdauer der Cycloalkine mit abnehmender Ringgröße kürzer wird; sie kann jedoch durch Methylsubstituenten in Nachbarposition zur Dreifachbindung verlängert werden. So kann 3,3,7,7-Tetramethylcyclo-

heptin isoliert werden, 3,3,6,6-Tetramethylcyclohexin aber nicht. Außer Cyclopentin werden Norbornin (Bicyclo[2.2.1]hept-2-in) **6**, Dehydroacenaphthylen **7** und 2,2,5,5-Tetramethylthiacyclopentin **8** als weitere kurzlebige Fünfring-Alkine angenommen. Es gibt jedoch keinen Hinweis auf die Existenz der kleineren Ringe Cyclobutin und Cyclopropin. Gute Übersichtsartikel über die Chemie von Dehydrobenzol und Cycloalkinen stehen zur Verfügung<sup>[1–11]</sup>.

*Wittig* und *Bickelhaupt* versuchten 1958 als erste, Übergangsmetall-Komplexe mit Dehydrobenzol herzustellen<sup>[12]</sup>. Sie behandelten 1,2-Dilithiobenzol mit mehreren Übergangsmetall-Salzen, konnten aber nur Biphenyl und Polypheylene isolieren. Neuere Arbeiten haben gezeigt, daß Dehydrobenzol und Cycloalkine Komplexe mit frühen und späten Übergangselementen bilden, von denen einige stabil und isolierbar sind, während andere als reaktive Zwischenverbindungen auftreten. Die Chemie der Komplexe ist, was auch nicht überrascht, ausgeprägt anders als die der freien Kohlenwasserstoffe, und einige Komplexe sind vielversprechende Reagentien für die organische Synthese. Vor der Diskussion dieser Entwicklungen ist es hilfreich, die gegenwärtigen Ansichten über die Bindungsverhältnisse in den organischen Liganden zusammenzufassen.

## 2. Struktur und Eigenschaften von Dehydrobenzol und Cycloalkinen

Dehydrobenzol im Grundzustand kann als ein Resonanzhybrid der Cycloalkin-Struktur **5a** und der Cumulen-Struktur **5b** beschrieben werden; Berechnungen hierzu wurden nach mehreren Näherungsmethoden durchgeführt<sup>[13–20]</sup>. Abbildung 1 zeigt die Bindungslängen und -winkel, die mit einem ab-initio-6-31G\*-Basissatz berechnet wurden<sup>[19]</sup>. Die Bindungslängen sind korrigierte Werte auf der Grundlage der Standard- $C=C$ - und  $C\equiv C$ -Bindungslängen von 1.334 Å bzw. 1.203 Å. Die Länge der acetylenischen Bindung C1-C2 fällt in den Bereich von 1.22–1.25 Å und ist damit nur geringfügig länger als eine normale  $C\equiv C$ -Bindung; über den Trend bei den anderen C-C-Abständen sind die Meinungen unterschiedlich.

[\*] Dr. M. A. Bennett, Dr. H. P. Schwemlein [<sup>†</sup>]  
Research School of Chemistry  
Australian National University  
Canberra, ACT-2601 (Australien)

[<sup>†</sup>] Gegenwärtige Adresse:  
Ciba-Geigy AG  
Entwicklungszentrum Agro  
CH-4333 Münchwilen AG (Schweiz)

Das Mikrowellen-Spektrum von Dehydrobenzol **5** in der Gasphase konnte unter Verwendung der durch ab-initio-Berechnungen ermittelten Struktur simuliert werden: Die vorhergesagten und die gefundenen Rotationskonstanten stim-

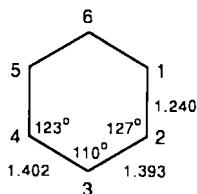


Abb. 1. Berechnete Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von Dehydrobenzol [19].

men überein (Abweichung 1 %)<sup>[21]</sup>. Das IR-Spektrum von **5**, gemessen in einer Argon-Matrix<sup>[22]</sup>, zeigt eine C≡C-Valenzschwingungsbande bei  $2085\text{ cm}^{-1}$ , einem geringfügig niedrigeren Wert als für acyclische Alkine (ca.  $2200\text{ cm}^{-1}$ ). Die C1-C2-Bindungslänge von  $1.344\text{ \AA}$ , die durch eine Kraftfeld-Analyse des IR-Spektrums ermittelt wurde<sup>[23a]</sup>, ist jedoch größer als die aus neueren Berechnungen erhaltene<sup>[23b]</sup>.

Strukturbestimmungen und spektroskopische Untersuchungen von isolierbaren Cycloheptinen und -octinen sind in<sup>[11]</sup> zusammengefaßt, woher auch der Großteil der folgenden Informationen stammt. In Cyclooctin **1** ist die durch Elektronenbeugung bestimmte C≡C-Bindungslänge mit  $1.23\text{ \AA}$  deutlich größer als diejenige von Cyclononin ( $1.21\text{ \AA}$ ). Der innere C≡C-C-Bindungswinkel beträgt in **1**  $158.5^\circ$ ; er ähnelt dem in 1,5-Cyclooctadiin **9** ( $159.3^\circ$ , Rönt-



genstrukturanalyse). Die entsprechenden Winkel in Cycloheptin **2**, Cyclohexin **3** und Cyclopentin **4** wurden zu  $150.4/145$ ,  $130.6$  bzw.  $116.2^\circ$  berechnet. Die IR-C≡C-Valenzschwingungen von **1** (gemessen in Lösung) und **2** (gemessen in einer Argon-Matrix) betragen  $2260/2206$  bzw.  $2121\text{ cm}^{-1}$ <sup>[24]</sup>. Der entsprechende Wert für freies 3,3,7,7-Tetramethylcycloheptin ( $2190/2170\text{ cm}^{-1}$ ) ist höher als für das unsubstituierte Cycloheptin **2**.

Eine Folge der *cis*-Verzerrung einer Alkin-Einheit ist die Aufhebung der Entartung der in-plane- und out-of-plane-

$\pi$ -Orbitale. Die Aufspaltung ist durch Photoelektronenspektroskopie für die Achtringe **1** und **9** nicht messbar, wohl aber für die stärker gespannten Siebenringe 3,3,7,7-Tetramethylcycloheptin und 3,3,6,6-Tetramethylthiacycloheptin (ca.  $0.3\text{ eV}$ )<sup>[25, 26]</sup>. Für Cyclohexin wird eine Aufspaltung von ca.  $1\text{ eV}$  vorhergesagt<sup>[26]</sup>. Ab-initio-Berechnungen von Cyclohexin **3**<sup>[27, 28]</sup> und Cyclopentin **4**<sup>[29]</sup> bestätigen, daß diese Teilchen in ihren Grundzuständen als hochgradig gespannte Alkine mit diradikalischem Charakter betrachtet werden können, was einem teilweisen Bruch der  $\pi$ -Bindung entspricht. Als Werte für die C≡C-Valenzschwingungen von **3** werden  $2003$ <sup>[27]</sup> oder  $2169\text{ cm}^{-1}$ <sup>[28]</sup> vorhergesagt; wie erwartet ist der für **4** vorhergesagte Wert viel geringer ( $1828\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[29]</sup>. Dieser ist vergleichbar mit der versuchsweise zugeordneten Wellenzahl von  $1930\text{ cm}^{-1}$  für die C≡C-Valenzschwingung des Matrix-isolierten Dehydroacenaphthylens **7**<sup>[30]</sup>.

Noch eine weitere Konsequenz der *cis*-Verzerrung eines Alkins, die merkliche Absenkung des LUMOs, wird durch ab-initio-Berechnungen deutlich. Sie ist auf eine wirkungsvolle Mischung der  $\pi^*$ -Orbitale mit einem  $\sigma^*$ -Orbital, welches energetisch nur geringfügig höher liegt, zurückzuführen<sup>[31]</sup>. Das HOMO ist nur wenig beeinflußt. Diese Eigenschaft erklärt die charakteristische Elektrophilie von Dehydrobenzol und Cycloalkinen, z. B. ihre bereitwillige Reaktion mit Alkoholen, Aminen, Thiolen, Wasser und Carbanionen: Es besteht eine starke Wechselwirkung zwischen dem LUMO von Dehydrobenzol oder vom Alkin und dem HOMO des Nucleophils. Im Gegensatz dazu ist die Wechselwirkung zwischen dem Dehydrobenzol- oder Cycloalkin-HOMO und dem Elektrophil-LUMO normal.

### 3. Metall-Komplexe mit kleinen Cycloalkinen

#### 3.1. Cyclooctin und verwandte Achtring-Verbindungen

Obgleich Cyclooctin isoliert werden kann, ist es doch beträchtlich reaktiver als acyclische Alkine oder größere Cycloalkine; z. B. reagiert es mit Diels-Alder-Reagentien schon bei Raumtemperatur. Diese gesteigerte Reaktivität wird auch in seiner Übergangsmetall-Chemie deutlich. So dissozi-

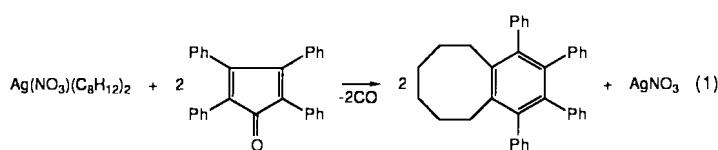


Martin A. Bennett, 1935 in Harrow bei London geboren, studierte am Imperial College of Science in London und promovierte dort 1960 bei Sir Geoffrey Wilkinson mit einer Arbeit über Olefin- und Carbonylkomplexe von Übergangsmetallen. Nach einem Jahr als Postdoktorand bei A. Adamson an der University of Southern California kehrte er als Turner and Newall Fellow nach London zurück, um bei Sir Ronald Nyholm am University College London zu arbeiten. 1967 ging er an die Research School of Chemistry der Australian National University in Canberra. Sein Interesse gilt der Aktivierung von Molekülen durch Verbindungen der Übergangsmetalle, insbesondere der Platinmetalle. M. A. Bennett ist Autor von etwa 170 Veröffentlichungen. 1980 wurde er zum Mitglied der Australian Academy of Science gewählt und 1981 von der Royal Society of Chemistry ausgezeichnet; 1977 erhielt er die H. G. Smith Medal und 1987 den G. J. Burrows Award. Als Alexander-von-Humboldt-Stipendiat hielt er sich 1973 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a. d. Ruhr und 1981 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg auf.

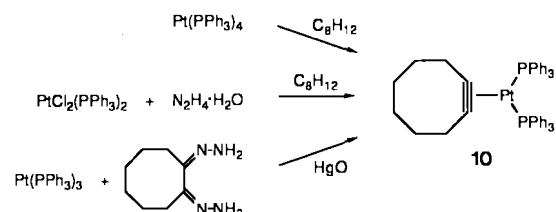
Heinz P. Schwemlein, geboren am 20. Juni 1955 in Balingen, studierte Chemie (1975–1981) an der Universität Konstanz. Diplom und Doktorarbeit (1981–1985) machte er auf dem Gebiet der ansa-Metallocene bei Prof. H. H. Brintzinger. Von 1985–1987 arbeitete er als Postdoc mit Martin A. Bennett an Metall-Dehydrobenzol-Komplexen. Seit 1988 ist er in der Entwicklungsanalytik des Entwicklungszentrums Agro der CIBA-GEIGY AG in der Schweiz tätig.

ieren Cyclooctin-Metall-Komplexe weniger leicht als Komplexe mit acyclischen Alkinen. Cyclooctin cyclooligomerisiert auch sehr viel bereitwilliger in Gegenwart von Übergangsmetall-Verbindungen als acyclische Alkine.

Während 4-Octin keine stabilen Komplexe mit einwertigen Münzmetallen bildet, reagiert Cyclooctin zu den luftstabilen, festen Komplexen  $\text{CuBr}(\text{C}_8\text{H}_{12})_n$  ( $n = 1, 2$ )<sup>[32]</sup>,  $\text{AgNO}_3(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ <sup>[33]</sup> und  $\text{AuBr}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ <sup>[32]</sup>. Diese Verbindungen sind in Lösung labil und reagieren mit Tetracyclon zu einem Addukt, das sich von Cyclooctin ableitet [Gl. (1)].



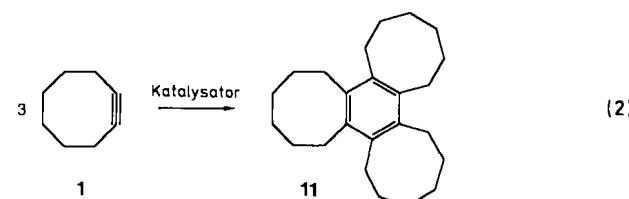
Der stabilere Platin(0)-Komplex **10** kann bei Raumtemperatur in hoher Ausbeute durch direkte Reaktion von Cyclooctin mit entweder  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ <sup>[34]</sup> oder ethanolischem *cis*- $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  in Gegenwart von Hydrazin-Hydrat<sup>[32]</sup> hergestellt werden. **10** entsteht in geringerer Ausbeute, wenn Cyclooctin *in situ* durch Oxidation von 1,2-Cyclooctandionbis-hydrazone mit Quecksilberoxid in Gegenwart von  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$  erzeugt wird<sup>[35]</sup> (Schema 1). Ein Austausch der Triphenyl-



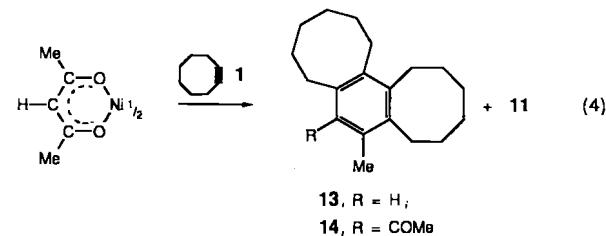
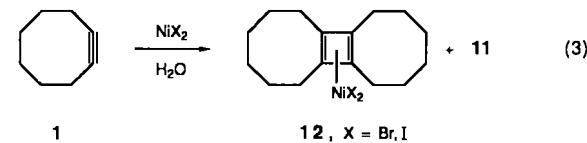
Schema 1. Synthese von Cyclooctinbis(triphenylphosphan)platin **10**.

phosphan-Liganden von **10** durch Ethan-1,2-diyi-bis(diphenylphosphan) (dppe) liefert  $[\text{Pt}(\text{dppe})(\text{C}_8\text{H}_{12})]$ . Versuche, Analoga von **10** durch Reaktion von Cyclooctin mit den zweifach koordinierten Komplexen  $\text{PtL}_2$  ( $L = t\text{BuPh}_2\text{P}$ ,  $t\text{Bu}_2\text{PhP}$ ) herzustellen, waren jedoch erfolglos, wahrscheinlich wegen sterischer Hinderung durch die raumerfüllenden Phosphane<sup>[36]</sup>. Im Gegensatz zu 4-Octin und anderen acyclischen Alkinen wird Cyclooctin nicht leicht aus dem  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ -Komplex verdrängt, und **10** reagiert nicht mit typischen Diels-Alder-Reagentien.

Während Cyclooctin in Abwesenheit von Katalysatoren thermisch ziemlich stabil ist, cyclotrimerisiert es in Gegenwart vieler Übergangsmetall-Verbindungen einschließlich  $\text{TiCl}_4$ <sup>[37]</sup>,  $\text{NiX}_2$  ( $X = \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$ )<sup>[38]</sup>, Nickel(II)-acetylacetonat<sup>[38]</sup>, Bis(acrylnitril)nickel<sup>[32]</sup>,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ <sup>[39]</sup> und  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ <sup>[40]</sup> zu Octadecahydrobenzotricycloocten **11** [Gl. (2)]. Die durch  $\text{TiCl}_4$  katalisierte Reaktion läuft sauber

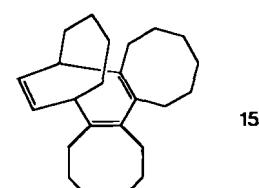


und schnell bei Raumtemperatur ab, diejenige mit  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  dagegen nur in siedendem THF. Führt man die Reaktion zwischen Cyclooctin und Nickel(II)-halogeniden in Gegenwart geringer Mengen Wasser durch, werden außer **11** auch in geringen Ausbeuten die Dodecahydrocyclobutabis-cycloocten-Nickel(II)-Komplexe **12** erhalten [Gl. (3)]<sup>[38]</sup>. Außerdem werden bei der Reaktion von Cyclooctin mit Nickel(II)-acetylacetonat kleine Mengen der aromatischen Verbindungen **13** und **14** gebildet [Gl. (4)]<sup>[38]</sup>. Diese stam-



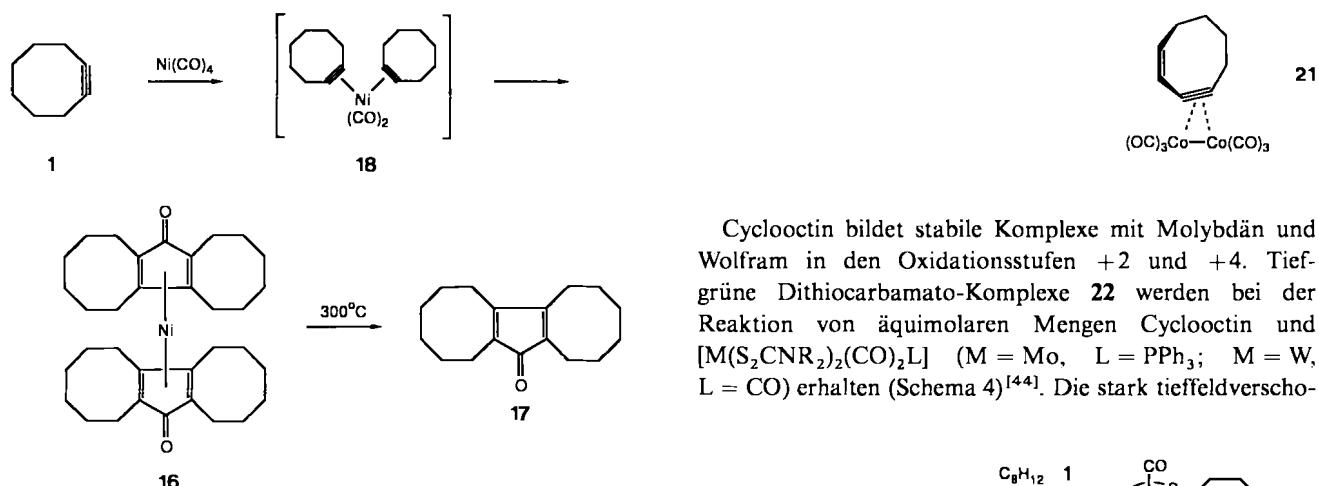
men wahrscheinlich von einer Metall-unterstützten Kondensation von zwei Molekülen Cyclooctin mit einem der  $\beta$ -Diketonato-Liganden und anschließendem Verlust von Wasser oder Essigsäure, da Cyclooctin nicht mit freiem Acetylaceton reagiert. Es ist bemerkenswert, daß nur gespannte Cycloalkine wie Cyclooctin isolierbare Cyclobutadien-Komplexe durch direkte Reaktion mit Nickel(II)-halogeniden ergeben, obwohl die Cyclooligomerisierung von acyclischen Alkinen durch  $\text{Ni}^0$ - und  $\text{Ni}^{II}$ -Verbindungen katalysiert werden kann.

Die Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_8\text{H}_{12})]$  **10** mit Cyclooctin im Molverhältnis 1:1 bei  $75^\circ\text{C}$  ergibt ein nichtaromaticisches Trimer, für welches Struktur **15** vorgeschlagen wurde<sup>[32]</sup>; erhöht man den relativen Anteil an Cyclooctin, so bildet sich eine Mischung aus **11** und **15**. Da Acenaphthylenbis(triphenylphosphan)platin nur die Bildung von **11** aus Cyclooctin katalysiert, ist **10** offensichtlich für die Bildung von **15** wesentlich; dies muß aber noch weiter untersucht werden.



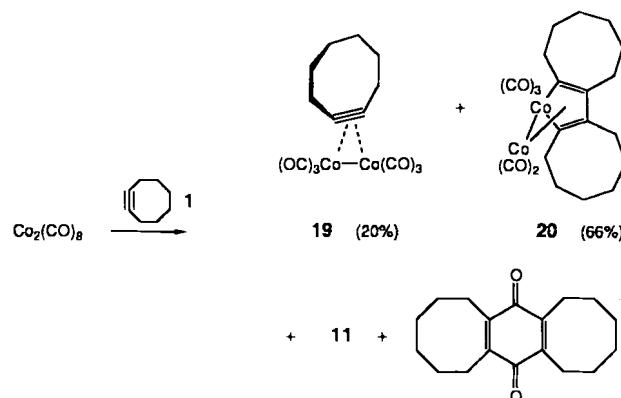
Für die Reaktion von Cyclooctin **1** mit Carbonyl-Metall-Verbindungen ist die bereitwillige Oligomerisierung des Alkins mit CO charakteristisch. So entsteht aus **1** und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in Ether der Cyclopentadienon-Komplex **16**, aus welchem bei  $300^\circ\text{C}$  Dodecahydrocyclopentadicycloocten-13-on **17** freigesetzt wird (Schema 2)<sup>[38]</sup>. Es gibt Beweise für eine Bis-cyclooctin-Komplex-Zwischenstufe **18**.

Im Dunkeln katalysieren  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  langsam die Trimerisierung von Cyclooctin **1** zu **11**. Unter UV-Be-



Schema 2. Bildung von Dodecahydrocyclopentadicycloocten-13-on 17.

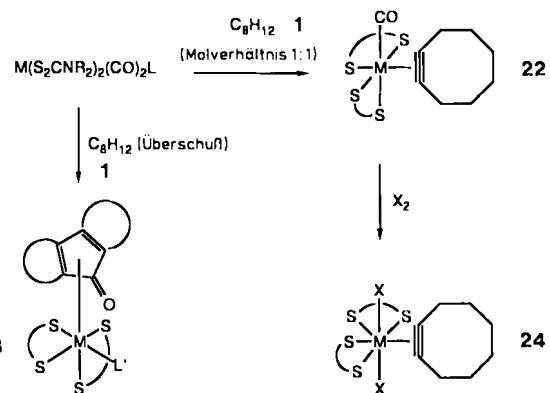
strahlung bilden sich aus  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und 1 hauptsächlich  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe von 17 und Dodecahydrobenzo[1,2:4,5]dicycloocten-7,14-dion<sup>[39]</sup>. Unter ähnlichen Bedingungen ergibt  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit 1 vorwiegend 11 und Dodecahydrobenzo[1,2:4,5]dicycloocten-7,14-diol, ferner kleinere Anteile an entsprechendem Chinon und dem Komplex  $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{C}_8\text{H}_{12})_3]$ <sup>[40]</sup>. Cyclooctin 1 reagiert mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in Ether oder Pentan bei Raumtemperatur zu einem  $\mu$ -Alkin-Komplex 19 des „normalen“ Typs und einem Komplex mit der empirischen Formel  $[\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]$ , welcher laut einer Röntgenstrukturanalyse Struktur 20 hat (Schema 3)<sup>[41]</sup>. Solche Komplexe sind bei der Reaktion von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit acyclischen Alkinen nicht beobachtet worden,



Schema 3. Reaktion von Octacarbonyldicobalt mit 1.

obwohl sie Vorstufen für die gut bekannten „fly-over“-Komplexe  $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{alkin})_3]$  sein könnten, die unter verschärften Bedingungen gebildet werden<sup>[42]</sup>. Die Komplexe 19 und 20 katalysieren getrennt voneinander die Cyclotrimerisierung von Cyclooctin zu 11. Die Bildung von 20 und anderen Oligomerisationsprodukten kann durch Zugabe einer äquimolaren Menge  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  zu Cyclooctin größtenteils unterdrückt werden, und 19 kann dann in 71 % Ausbeute isoliert werden<sup>[43]</sup>. Der  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Komplex 21 des noch stärker gespannten *cis*-Cyclooct-1-en-3-ins wurde ähnlich hergestellt, jedoch führten Versuche, das Alkin aus diesem Komplex durch Cer-Ionen-Oxidation freizusetzen, sogar bei  $-40^\circ\text{C}$  zur Polymerisation<sup>[43]</sup>.

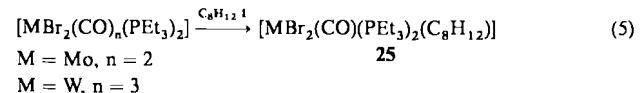
Cyclooctin bildet stabile Komplexe mit Molybdän und Wolfram in den Oxidationsstufen +2 und +4. Tiefgrüne Dithiocarbamato-Komplexe 22 werden bei der Reaktion von äquimolaren Mengen Cyclooctin und  $[\text{M}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{CO})_2\text{L}]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{L} = \text{PPh}_3$ ;  $\text{M} = \text{W}, \text{L} = \text{CO}$ ) erhalten (Schema 4)<sup>[44]</sup>. Die stark tieffeldverscho-



Schema 4. Reaktionen von Cyclooctin-Molybdän- und -Wolfram-Komplexen.  $\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3$ ;  $\text{L}' = \text{CO}, \text{C}_8\text{H}_{12}$ ;  $\text{SS} = \text{Me}_2\text{NCS}_2, \text{Et}_2\text{NCS}_2$ ;  $\text{X} = \text{Br}, \text{I}; \text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ .

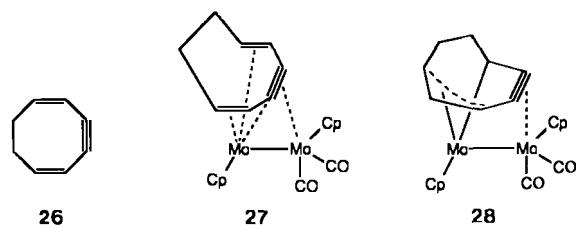
benen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Alkin-C-Atome sowie die unvermeidbare Reaktion der Komplexe mit CO und tertiären Phosphanen weisen darauf hin, daß Cyclooctin in 22 vier Elektronen von seinen zueinander orthogonal ausgerichteten  $\pi$ -Orbitalen auf das Metall-Atom überträgt. In dieser Hinsicht gleichen die Komplexe 22 den entsprechenden acyclischen Alkin-Komplexen. Die letztgenannten reagieren allerdings unter verschärften Bedingungen mit einem Überschuß Alkin (unter Substitution von CO) zu den Bisalkin-Komplexen  $[\text{M}(\text{alkin})_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$ . Im Gegensatz dazu reagieren die Komplexe 22 bereitwillig mit Cyclooctin im Überschuß (unter Zurückhalten von CO) zu den Komplexen 23 (Schema 4)<sup>[45]</sup>. Weiterhin werden die Komplexe 22 leicht durch Iod und Brom zu den Cyclooctin-Komplexen 24 mit Molybdän(IV) bzw. Wolfram(IV) oxidiert<sup>[44]</sup>; acyclische Alkin-Analoga sind nicht bekannt. Die Cyclooctin-Molybdän(IV)-Komplexe  $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2(\text{C}_8\text{H}_{12})]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) geben anders als die entsprechenden Komplexe mit  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{PhC}_2\text{H}$  und  $\text{PhC}_2\text{Ph}$  nur schwer das koordinierte Alkin ab.

Cyclooctin bildet auch mit zweiwertigen Metallen und tertiären Phosphanen als weiteren Liganden Komplexe [25, Gl. (5)], aber ein Versuch, diese Verbindungen zu halogenieren, führte zu deren Zersetzung.

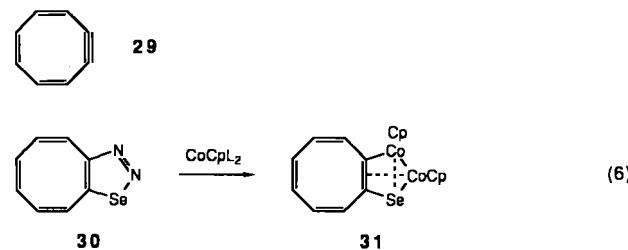


Das unbekannte 1,5-Cyclooctadien-3-in 26 kann in Form eines purpurfarbenen Dimolybdän-Komplexes 27 ( $\text{Cp} = \eta^5$ -Cyclopentadienyl) stabilisiert werden, welcher durch Erhit-

zen von  $\{\text{Mo}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}_2$  mit Cyclooctatetraen in *n*-Octan gebildet wird<sup>[46]</sup>. Die Alkin-Einheit ist senkrecht zur Mo-Mo-Bindung ausgerichtet, und die beiden C=C-Bindungen sind an eines der Molybdän-Atome koordiniert. Für die Bildung von **27** ist offensichtlich eine Wasserstoff-Wanderung im Achtring erforderlich, und ein solcher Prozeß läuft auch ab, wenn **27** in polaren Lösungsmitteln gelöst wird. Dabei bildet sich das thermodynamisch stabile Isomer **28**, in welchem die verbrückende Alkin-Einheit erhalten ist, aber  $\eta^1,\eta^3$ -Wechselwirkungen zwischen den verbleibenden C=C-Bindungen und einem der Molybdän-Atome bestehen.

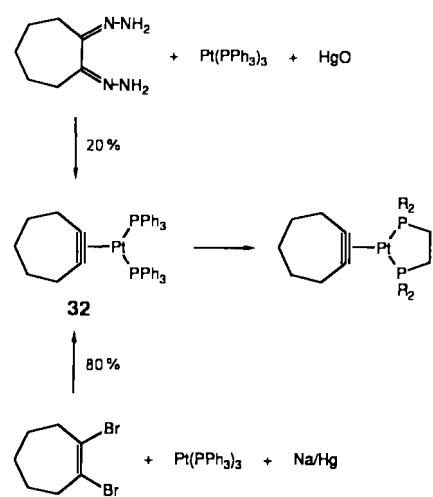


Ein Versuch, das unbekannte 1,3,5-Cyclooctatrien-7-in **29** durch Komplexierung an ein Metall zu stabilisieren, war nicht erfolgreich. Die Umsetzung des Selenadiazols **30** mit  $\text{CoCpL}_2$  ( $L = \text{PPh}_3, \text{C}_2\text{H}_4$ ) gab einen grünschwarzen Komplex **31**, in welchem ein  $\text{C}_8\text{H}_6\text{Se}$ -Fragment an eine  $\text{Co}_2\text{Cp}_2$ -Einheit gebunden ist [Gl. (6)]<sup>[47]</sup>.



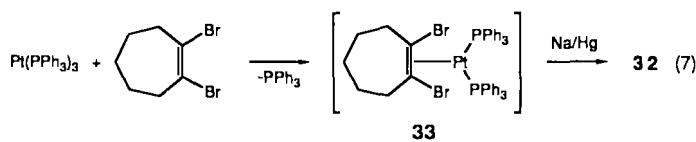
### 3.2. Cycloheptin und verwandte Siebenring-Verbindungen

Während freies Cycloheptin nicht isoliert werden kann, wurde sein Platin(0)-Komplex **32** in 20% Ausbeute durch Quecksilberoxid-Oxidation von 1,2-Cycloheptandionbisy-



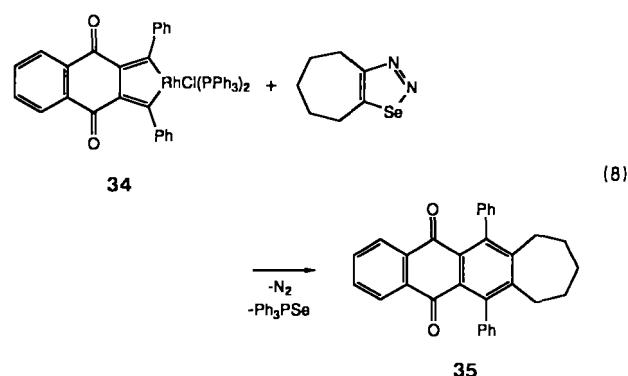
Schema 5. Synthese von Cycloheptin-Platin(0)-Komplexen. R = Ph, Me.

drazon in Gegenwart von  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$  hergestellt sowie in 80% Ausbeute durch Reaktion von  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$  oder  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  mit 1,2-Dibromcyclohepten in Gegenwart von 1% Natriumamalgam (Schema 5)<sup>[35, 48]</sup>. In der ersten Reaktion wird zweifellos das instabile Cycloheptin durch  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$  abgefangen. Dies könnte auch für die zweite Reaktion gelten, da Cycloheptin durch Alkali- oder Erdalkalimetall-Reduktion von 1,2-Dibromcyclohepten erzeugt werden kann. Neuere Untersuchungen (Abschnitt 3.3., 3.4.) legen jedoch nahe, daß eher der instabile Komplex **33** reduziert wird [Gl. (7)].



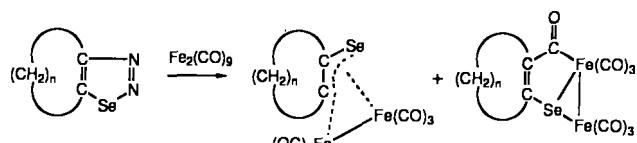
Chelatisierende Phosphane  $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$ ) ersetzen  $\text{PPh}_3$  in **32**, ohne das Cycloalkin zu verdrängen (Schema 5).

Das Palladium(0)-Analogon von **32** wurde aus  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , 1,2-Dibromcyclohepten und 1% Na/Hg hergestellt. Weitere Versuche, Cycloheptin-Metall-Komplexe durch Erzeugen des Cycloalkins in Gegenwart eines niedrigwertigen Metall-Komplexes zu bilden, sind nicht bekannt. Zweifellos wird ein niedrigwertiger Metall-Komplex die drastischen thermischen oder oxidierenden Bedingungen nur schwerlich überleben, und außerdem konkurriert die Abfangreaktion durch den Komplex mit der Oligomerisierung des Alkins. Dennoch schiebt sich Cycloheptin, erzeugt durch thermische Zersetzung von 4*H*-5,6,7,8-Tetrahydro-1-selena-2,3-diazaazulen, in die Kohlenstoff-Rhodium-Bindung des Metallacyclopentadiens **34** ein und ergibt das Anthrachinon **35** in 47% Ausbeute<sup>[49]</sup> [Gl. (8)]. Die Selenadiazole selbst reagieren mit



Metall-Carbonylen zu stabilen Komplexen, die immer noch Selen enthalten (Schema 6)<sup>[50]</sup>.

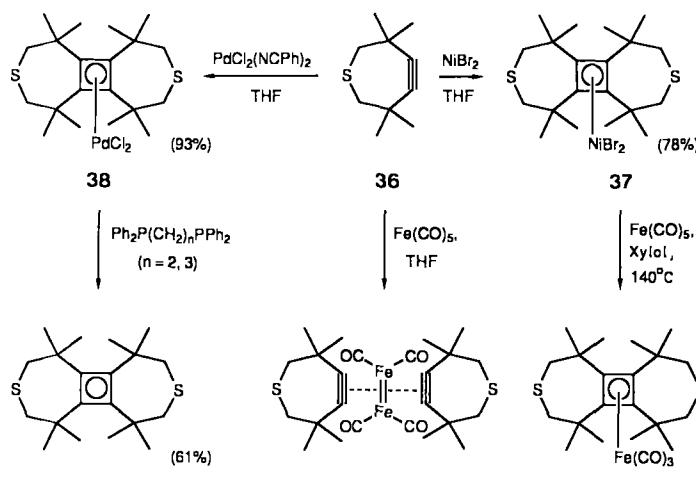
Das isolierbare gespannte Cycloalkin 3,3,6,6-Tetramethylthiacyclohept-4-in **36** dimerisiert bei der Reaktion mit was-



Schema 6. Reaktion von Selenadiazolen mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .

serfreiem  $\text{NiBr}_2$  oder  $\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2$  und ergibt in hohen Ausbeuten tiefviolette bzw. gelbe Kristalle der entsprechenden monomeren Cyclobutadien-Metalldihalogenid-Komplexe **37** und **38**<sup>[51, 52]</sup> (Schema 7). Die Cyclobutadien-Einheit kann durch Erhitzen von **37** mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  von Nickel auf Eisen übertragen werden<sup>[53]</sup> und sie kann aus **38** (aber nicht aus **37**) durch Erhitzen mit  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$  ( $n = 2, 3$ ) verdrängt werden. Wie erwartet, hat das freie Cyclobutadien alternierend lange und kurze C-C-Bindungen (1.600, 1.344 Å)<sup>[54]</sup>, während die C-C-Bindungslängen in **38**<sup>[55]</sup> und im  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Komplex **39**<sup>[53]</sup> mit ca. 1.45–1.48 Å nahezu gleich sind.

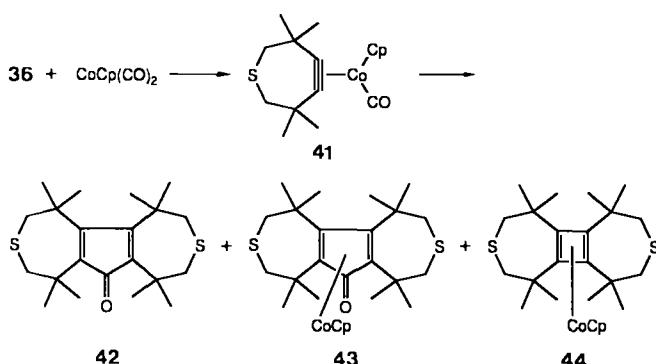
Die direkte Reaktion von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit **36** führt zum Komplex **40**, in welchem zwei Cycloalkin-Einheiten senkrecht



Schema 7. Reaktionen von 3,3,6,6-Tetramethylthiacyclohept-4-in **36** mit Übergangsmetall-Verbindungen.

zum  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ -Fragment orientiert sind; der bemerkenswert kurze Fe-Fe-Abstand von 2.225(3) Å deutet auf eine Doppelbindung zwischen den Metall-Atomen hin<sup>[56]</sup>.

Bei tiefen Temperaturen reagiert **36** mit  $\text{CoCp}(\text{CO})_2$  nahezu zu quantitativ zum Monoalkin-Komplex **41**; beim Erhitzen wird, vermutlich über **41** als Zwischenstufe, eine Mischung des Cyclopentadienons **42**, seines  $\text{CoCp}$ -Komplexes **43** und des Cyclobutadien-Komplexes **44** gebildet (Schema 8).

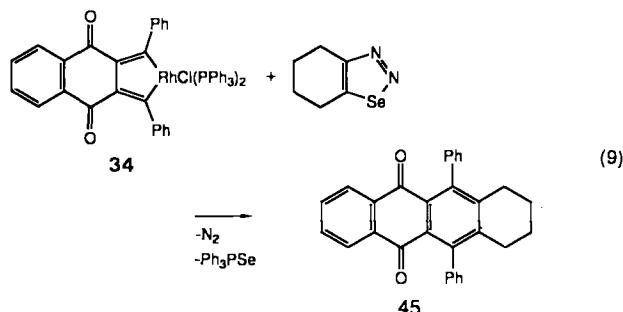


Schema 8. Reaktion von 3,3,6,6-Tetramethylthiacyclohept-4-in **36** mit dem Komplex  $\text{CoCp}(\text{CO})_2$ .

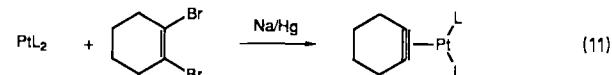
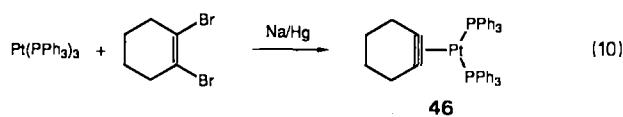
### 3.3. Cyclohexin und verwandte Sechsring-Verbindungen

Cyclohexin ist viel kurzlebiger als Cycloheptin, und die meisten Versuche, *in situ* erzeugtes Cyclohexin in Form eines

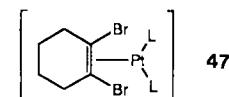
niederwertigen Metall-Komplexes zu stabilisieren, waren erfolglos. Jedoch schiebt sich thermisch erzeugtes Cyclohexin in die Rh-C-Bindung von **34** ein, wobei das Anthrachinon **45** in 38 % Ausbeute entsteht [Gl. (9)]<sup>[49]</sup>.



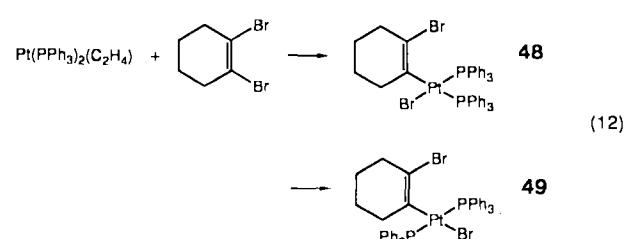
Der Cyclohexin-Platin(0)-Komplex **46** kann in Form farbloser, luftstabiler Kristalle in 70–90 % Ausbeute durch Reaktion von 1,2-Dibromcyclohexen, 1 % Natriumamalgam und  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$  hergestellt werden [Gl. (10)]<sup>[35, 48]</sup>. Die entsprechenden Komplexe  $[\text{PtL}_2(\text{C}_6\text{H}_8)]$  ( $L = t\text{Bu}_2\text{PhP}$ ,  $t\text{Bu}-\text{Ph}_2\text{P}$ ) werden in ca. 30 % Ausbeute durch eine gleichartige Reaktion mit den zweifach koordinierten Komplexen  $\text{PtL}_2$  an Stelle von  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$  erhalten [Gl. (11)]<sup>[36]</sup>. Der Cyclo-



xin-Palladium-Komplex  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_8)]$  wurde ähnlich aus  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  in 25 % Ausbeute hergestellt<sup>[35]</sup>. Bei diesen Reaktionen fungiert wahrscheinlich nicht das freie Cycloalkin als Zwischenstufe, sondern der instabile 1,2-Dibromcyclohexen-Komplex **47**, der rasch reduziert wird (siehe Abschnitt 3.4.).

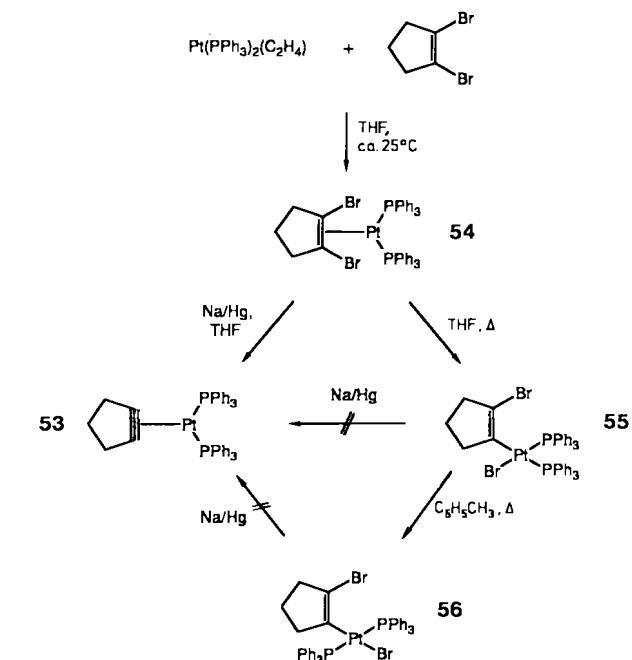
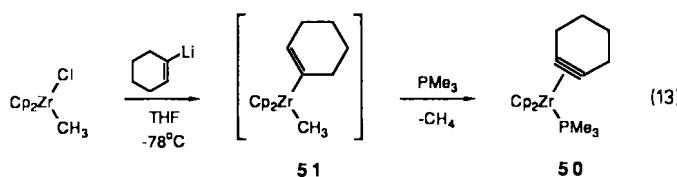


In Abwesenheit von Natriumamalgam reagiert 1,2-Dibromcyclohexen bei Raumtemperatur mit dem Ethylen-Komplex  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$  zum *cis*-Produkt **48** der oxidativen Addition, welches langsam zur *trans*-Verbindung **49** isomerisiert [Gl. (12)]. Vermutlich wird **48** über **47** gebildet.



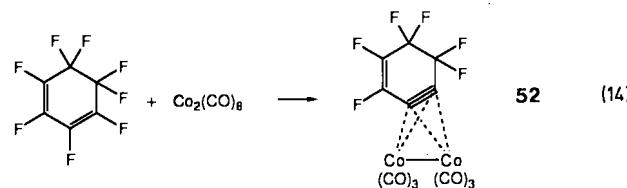
Weder **48** noch **49** werden durch 1 % Natriumamalgam zu **46** reduziert<sup>[58]</sup>. Die Phosphan-Liganden von **46** können ohne Beeinflussung des koordinierten Cyclohexins durch Diphenylmethylphosphan und mehrere ditertiäre Bisphosphane, z. B.  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$  ( $n = 2,3,4$ ),  $(Z)\text{-Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPH}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ <sup>[35, 36, 59]</sup>, ersetzt werden.

Bislang wurde nur von einem weiteren Übergangsmetall (nämlich Zirconium) berichtet, das einkernige Cyclohexin-Komplexe bildet. Behandlung von  $[\text{ZrClMe}(\eta^5\text{-Cp})_2]$  mit 1-Cyclohexenyllithium bei tiefer Temperatur und anschließende Zugabe von Trimethylphosphan ergibt den Cyclohexin-Zirconium-Komplex **50** in 60 % Ausbeute als luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff<sup>[60]</sup>. Die Reaktion verläuft über **51** als reaktive Zwischenstufe, aus der durch Eliminierung von Methan das koordinativ ungesättigte Zirconocen  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-Cp})_2(\text{C}_6\text{H}_8)]$  entsteht, welches durch  $\text{PMc}_3$  abgefangen wird [Gl. (13)].



Schema 9. Synthese von Cyclopentinbis(triphenylphosphoran)platin **53**.

Ein bemerkenswertes Beispiel für die Stabilisierung eines kleinen Cycloalkins durch Koordination liefert die Reaktion von Octafluor-1,3-cyclohexadien mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  bei 80 °C. Der resultierende zweikernige Komplex **52** (Ausbeute 15 %) enthält Hexafluorcyclohex-1-en-3-in, das über seine Dreifachbindung an zwei Cobalt-Atome gebunden ist, wobei die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung in der üblichen Weise rechtwinklig zur Co-Co-Achse orientiert ist [Gl. (14)]<sup>[61]</sup>. Andere untersuchte

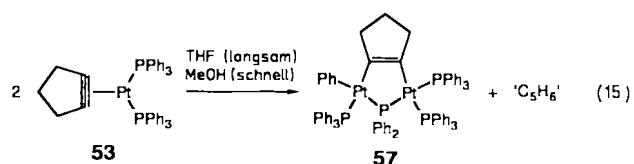


Metall-Carbonyle oder Organometall-Vorstufen reagierten nicht in vergleichbarer Weise mit  $\text{C}_6\text{F}_8$ , und über Versuche, diese interessante Reaktion auszuweiten, ist nicht berichtet worden.

### 3.4. Cyclopentin und verwandte Fünfring-Verbindungen

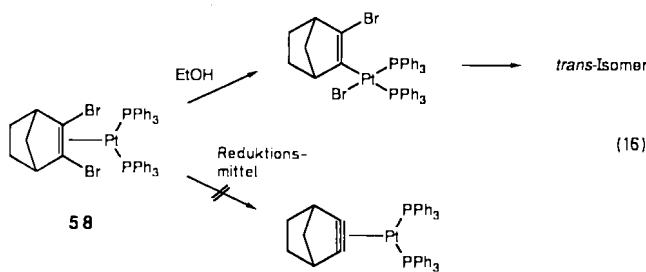
Frühe Versuche, Cyclopentinbis(triphenylphosphoran)platin **53** ähnlich wie das Cyclohexin-Analogon **46** durch Behandlung einer Mischung von 1,2-Dibromcyclopenten und  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$  mit 1 % Natriumamalgam herzustellen, waren erfolglos<sup>[35]</sup>. Kürzlich wurde **53** jedoch als farbloser, sehr reaktiver Feststoff auf dem in Schema 9 gezeigten Weg synthetisiert<sup>[58]</sup>. Reaktion von Ethylenbis(triphenylphosphoran)platin mit 1,2-Dibromcyclopenten gibt den Olefin-Komplex **54**, welcher unter oxidativer Addition zu den *cis*- und *trans*-Produkten **55** bzw. **56** isomerisiert. Dieser Prozeß ist bei Raumtemperatur langsam, so daß **54** (anders als der

entsprechende Cyclohexin-Komplex **47**, vgl. Abschnitt 3.3.) isoliert werden kann. Reduktion von **54** mit 1 % Natriumamalgam in THF bei Raumtemperatur gibt **53**, welches  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde (Abschnitt 3.5.). Unter Verlust eines  $\text{C}_5\text{H}_6$ -Fragments (langsam in THF, schnell in Methanol bei Raumtemperatur) und unter Spaltung einer P-Ph-Bindung entsteht aus zwei Molekülen **53** vermutlich gemäß Gleichung (15) der zweikernige Komplex **57**, welcher überbrückendes Cyclopentin (oder Cyclopenten-1,2-diyil) und eine  $\text{PPh}_2$ -Gruppe enthält, wie durch Röntgenstrukturanalyse gezeigt wurde<sup>[62]</sup>.



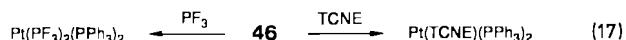
Weder **55** noch **56** wird durch 1 % Natriumamalgam zu **54** reduziert. Ähnliches wird bei der Sechsring-Reihe festgestellt (Abschnitt 3.3.), so daß diese Produkte der oxidativen Addition als Zwischenstufen bei der Bildung von Cycloalkin-Komplexen ausscheiden. Der Befund aus der Fünfring-Reihe weist stark darauf hin, daß die Sechs- und Siebenring-Analoga von **54**, d. h. **47** bzw. **33**, Zwischenstufen bei der Bildung der entsprechenden Cycloalkin-Komplexe **46** und **32** sind, obwohl sie nicht beobachtet oder isoliert wurden.

Versuche, mit einer ähnlichen Methode Norbornin **6** zu stabilisieren, blieben erfolglos<sup>[63]</sup>. Die Reaktion von 2,3-Dibrombicyclo[2.2.1]hept-2-en mit  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$  oder mit  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$  führt zum Olefin-Komplex **58**, welcher sich (wie **53**) langsam in das *cis*- und schließlich in das *trans*-Produkt der oxidativen Addition umlagert [Gl. (16)]. **58** wird jedoch, anders als **53**, nicht durch Natriumamalgam, Naphthalinnatrium oder *n*-Butyllithium angegriffen.

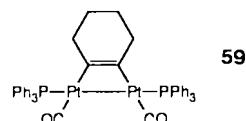


### 3.5. Reaktivität von Cycloalkin-Metall-Komplexen

Die präparativen Ergebnisse zeigen deutlich, daß sechs- bis achtgliedrige Cycloalkine generell weniger gut aus ihren Metall-Komplexen freigesetzt werden als vergleichbare acyclische Alkine. Chelatisierende ditertiäre Bisphosphane ersetzen nur  $\text{PPh}_3$  aus den  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ -Komplexen von Cyclohexin, Cycloheptin und Cyclooctin (46, 32 bzw. 10)<sup>[35, 59]</sup>. Offenbar die einzigen  $\pi$ -Acceptor-Liganden, die fähig sind, Cyclohexin vollständig aus 46 zu ersetzen, sind  $\text{PF}_3$  und Tetracyanethylen (TCNE) [Gl. (17)]; über den Verbleib von Cyclohexin ist nichts bekannt.

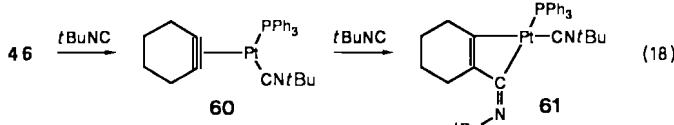


Interessanterweise ist Kohlenmonoxid inert gegenüber dem Cycloheptin-Komplex 32, reagiert aber mit dem Cyclohexin-Komplex 46 zum zweikernigen  $\mu$ -Cyclohexin- oder Cyclohexen-1,2-diyl-Platin(I)-Komplex 59; ferner entstehen nicht identifizierte Carbonyl(triphenylphosphoran)-Platin(0)-



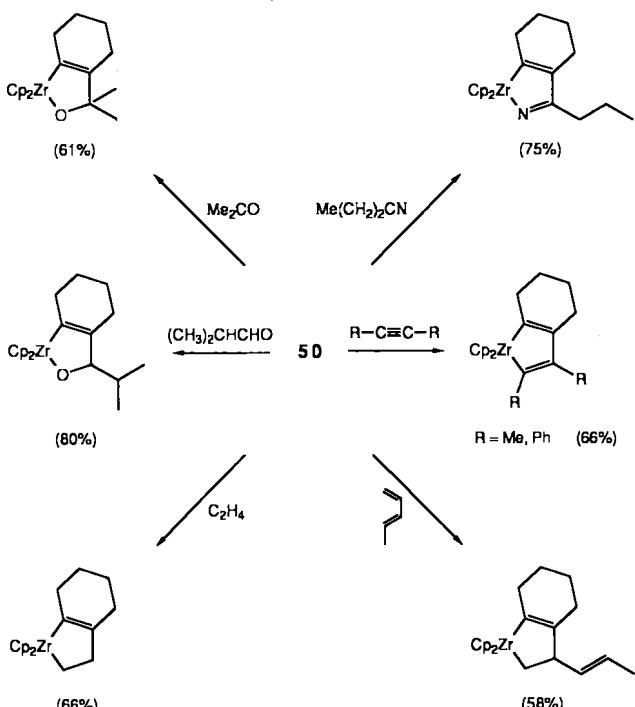
Komplexe. Auch hier ist über den Verbleib des ersetzen Cyclohexins nichts bekannt<sup>[35]</sup>. Die Reaktion erinnert an die Bildung des Cyclopenten-1,2-diyl-Komplexes 57 aus Cyclopentenbis(triphenylphosphoran)platin 53 [Gl. (15)]. Dies legt nahe, daß einkernige Metall-Komplexe der kleineren Cycloalkine gespannt sind und daß die Spannung, zumindest im Fall von Platin, durch die Bildung eines Dimetalla-Vierings mit zwei M-C- $\sigma$ -Bindungen abgeschwächt werden kann.

Eine Folge dieser Spannung ist die bereitwillige Insertion einfacher ungesättigter Moleküle in die Cycloalkin-Metall-Bindung. So reagiert 46 mit *tert*-Butylisonitril bei Raumtemperatur zuerst zum Substitutionsprodukt 60 und dann zum Insertionsprodukt 61 [Gl. (18)]; 32 zeigt keine vergleichbare Reaktion<sup>[35]</sup>.



Der Cyclohexin-Zirconium-Komplex 50 geht mit vielen Substraten derartige Insertionsreaktionen ein, beispiels-

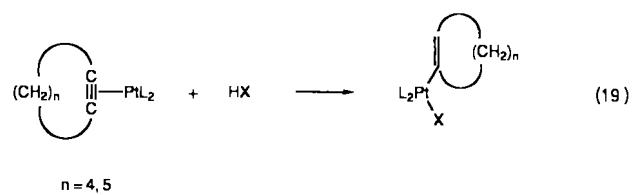
weise mit Alkenen, Alkinen, Aldehyden, Ketonen und Nitriilen, gegenüber denen der Platin-Komplex 46 inert ist (Schema 10). Im ersten Schritt wird wahrscheinlich der Trimethylphosphoran-Ligand von 50 durch das ungesättigte Mole-



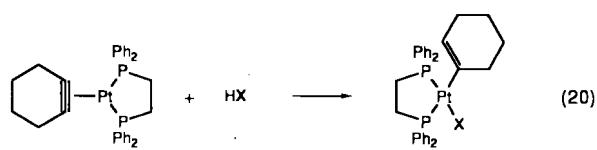
Schema 10. Insertion in  $[\text{Zr}-\text{Cp}_2(\text{PMc}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]$  50.

kül ersetzt, und danach erfolgt die Kupplung. In einigen Fällen kommt man zum gleichen Ergebnis, wenn man  $[\text{Zr}(\eta^5-\text{Cp})_2(\text{C}_6\text{H}_5)]$  in situ bei tiefen Temperaturen erzeugt und anschließend die ungesättigte Verbindung zusetzt<sup>[60]</sup>.

Die Bis(triphenylphosphoran)-Platin(0)-Komplexe von Cyclohexin (46) und Cycloheptin (32) sowie ihre Analoga mit ditertiären Bisphosphoran-Liganden werden durch starke Säuren HX ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{CO}_2\text{CF}_3$ ) leicht protoniert und bilden  $\eta^1$ -Cycloalkenyl-Platin(II)-Komplexe [Gl. (19)]. Säure im Überschuß spaltet die Pt-C- $\sigma$ -Bindung und führt zu  $\text{PtX}_2\text{L}_2$ .

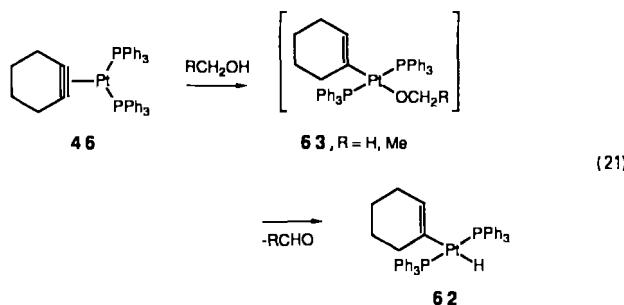


Ähnliche Reaktionen sind für Platin(0)-Komplexe mit acyclischen Alkinen gut bekannt. Die Cyclohexin-Verbindungen sind jedoch einzigartig in dieser Reihe, da sie sogar durch schwache Säuren irreversibel protoniert werden. Zum Beispiel reagiert  $[\text{Pt}(\text{dppe})(\text{C}_6\text{H}_5)]$  mit Thiophenol, *p*-Kresol, Nitromethan, Acetonitril, Phenylacetonitril, Carboxamiden und (in Gegenwart von Wasser) mit Ketonen [Gl. (20)]<sup>[35, 59]</sup>.

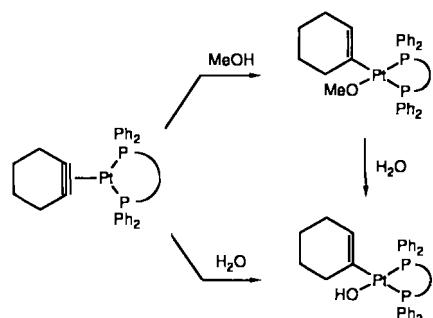


$\text{X} = \text{SPh}, p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{Me}, \text{CH}_2\text{NO}_2, \text{CH}_2\text{CN}, \text{CH}(\text{Ph})\text{CN}$

**46** reagiert auch mit Methanol oder Ethanol unter Rückfluß bereitwillig zum  $\eta^1$ -Cyclohexenyl-Hydrido-Komplex **62**. Zunächst wird **46** wahrscheinlich zum Alkoxid **63** protoniert, das dann unter  $\beta$ -Hydrid-Wanderung und Aldehyd-Eliminierung **62** bildet [Gl. (21)]. Die entsprechenden Kom-

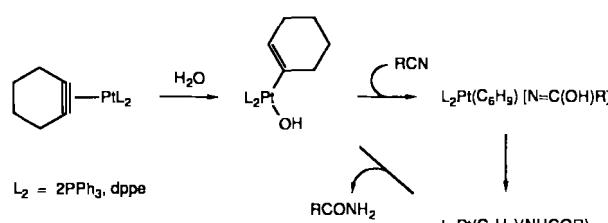


plexe [ $\text{Pt}(\text{PP})(\text{C}_6\text{H}_5)$ ] mit ditertiären Bisphosphan-Liganden  $\text{PP}$  reagieren mit Methanol zu den isolierbaren Methoxyplatin(II)-Spezies [ $\text{Pt}(\text{OMe})(\text{PP})(\text{C}_6\text{H}_5)$ ], welche sogar bei langerem Erhitzen stabil sind. Sie werden leicht zu den monomeren Hydroxy-Komplexen [ $\text{Pt}(\text{OH})(\text{PP})(\text{C}_6\text{H}_5)$ ] hydrolysiert, welche auch direkt aus [ $\text{Pt}(\text{PP})(\text{C}_6\text{H}_5)$ ] und Wasser erhalten werden können (Schema 11)<sup>[35, 48, 59]</sup>.



Schema 11. Reaktionen von  $\text{Pt}(\text{PP})(\text{C}_6\text{H}_5)$  mit Wasser und Methanol.

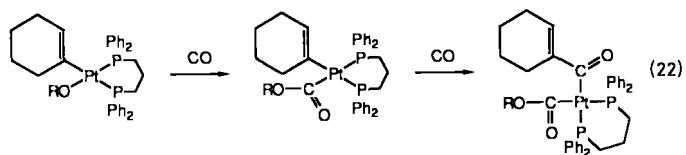
Die Fähigkeit von **46** und [ $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{dppe})$ ], die Bildung von Carboxamiden aus Cyaniden und Wasser zu katalysieren, beruht zweifellos darauf, daß sich anfänglich Hydroxy-Platin(II)-Komplexe bilden (Schema 12)<sup>[64]</sup>, obwohl bei der Reaktion von Wasser mit **46** niemals [ $\text{Pt}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$ ] isoliert wurde.



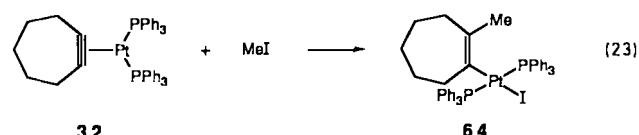
Schema 12. Katalyse der Synthese von Carboxamiden aus Wasser und Cyaniden durch Cyclohexin-Platin(0)-Komplex.

Die Entdeckung dieser Hydroxy-Verbindungen hat zur Synthese vieler monomerer Alkyl- oder Aryl-Hydroxy-Platin(II)-Komplexe geführt, deren Chemie außerhalb des Rahmens dieses Aufsatzes liegt. Wir erwähnen hier nur, daß die  $\eta^1$ -Cyclohexenyl-Hydroxy- und -Methoxy-Platin(II)-

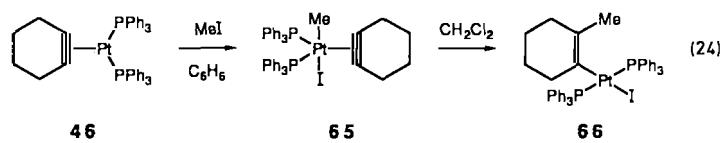
Komplexe bereitwillig CO einschieben und die entsprechenden Hydroxycarbonyl- und Methoxycarbonyl-Komplexe ergeben. Bei  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$  als weiterem Liganden wird außerdem CO in die Pt-C- $\sigma$ -Bindung eingeschoben, wobei Acyl-Cyclohexenyl-Komplexe entstehen [Gl. (22)]<sup>[65]</sup>.



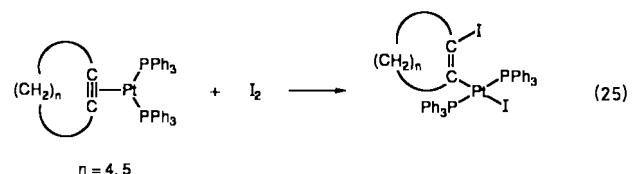
Auch Elektrophile wie Methyljodid und Iod addieren sich an Cycloalkin-PtL<sub>2</sub>-Komplexe<sup>[66]</sup>. So reagiert Methyljodid mit **32** zum 2-Methylcyclohept-1-enyl-Komplex **64** als Hauptprodukt [Gl. (23)]; zusätzlich entsteht wenig *trans*-[ $\text{Pt}(\text{Me})(\text{PPh}_3)_2$ ]. Das letztere ist die einzige Organo-Platin-Verbindung, die von [ $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{PhC}_2\text{Ph})$ ] mit Methyljodid erhalten wird.



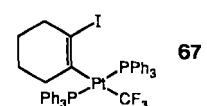
Der erste Schritt dieser „Einschub“-Reaktion ist wahrscheinlich die oxidative Addition von Methyljodid an das Metall-Atom. Für die Reaktion von Methyljodid mit dem Cyclohexin-Komplex **46** in Benzol kann das Produkt **65** der oxidativen Addition isoliert werden; in Dichlormethan lagert es sich in den 2-Methylcyclohex-1-enyl-Komplex **66** um [Gl. (24)]. Iod reagiert ähnlich mit **32** und **46** zu den



*trans*-2-Iodcycloalk-1-enyl-Komplexen [Gl. (25)], während [ $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{dppe})$ ] und [ $\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_{10})(\text{dppe})$ ] vorwiegend  $\text{PtI}_2(\text{dppe})$  bilden.



Bei der Reaktion mit **46** wirkt Trifluormethyljodid als eine Quelle positiver Iod-Ionen: Das Produkt ist der 2-Iodcyclohex-1-enyl-Komplex **67**<sup>[66]</sup>.



### 3.6. Struktur, spektroskopische Eigenschaften und Bindungsverhältnisse einiger Cycloalkin-Metall-Komplexe

Wichtige Parameter aus Röntgenstrukturanalysen von Cycloalkin-Metall-Komplexen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die grundlegenden Strukturdaten von den  $\text{MC}_2$ -Einheiten der Cycloalkin-Pt( $\text{PPh}_3$ )<sub>2</sub>-Komplexe **10**, **32** und **46**<sup>[48, 67–69]</sup> sind denen des Komplexes [Pt( $\text{PPh}_3$ )<sub>2</sub>( $\text{PhC}_2\text{Me}$ )] **68** mit dem acyclischen Alkin  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  sehr

Tabelle 1. Ausgewählte Strukturparameter der Alkin-Metall-Komplexe [Pt( $\text{PPh}_3$ )<sub>2</sub>( $\text{C}_n\text{H}_{12}$ )] **10**, [Pt( $\text{PPh}_3$ )<sub>2</sub>( $\text{C}_7\text{H}_{10}$ )] **32**, [Pt( $\text{PPh}_3$ )<sub>2</sub>( $\text{C}_6\text{H}_8$ )] **46**, [Pt( $\text{PPh}_3$ )<sub>2</sub>( $\text{PhC}_2\text{Me}$ )] **68**, [ZrCp<sub>2</sub>( $\text{PMc}_3$ )( $\text{C}_6\text{H}_8$ )] **50** und [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>n</sub>( $\text{C}_6\text{F}_6$ )] **52**.

Verb.	$d(\text{C}\equiv\text{C}) [\text{\AA}]$	„Bend-back“-Winkel [°]	Winkel C-M-C [°]	$d(\text{M}-\text{C}) [\text{\AA}]$	Lit.
<b>10</b>	1.279(13)	34.0	36.6	2.036(9) [a]	[68, 69]
<b>32</b>	1.283(5)	41.3	36.5	2.050(4) [a]	[48, 67]
<b>46</b>	1.297(8)	52.7	37.1	2.039(5) [a]	[67]
<b>68</b>	1.277(25)	38(Me) 41(Ph)	36.7	2.014(16)(Me) 2.044(17)(Ph)	[70]
<b>50</b>	1.295(25)	54.4	32.1	2.204(13)	[60]
<b>52</b>	1.36	59		1.92	[61]

[a] Mittelwert.

ähnlich<sup>[70]</sup>. Das Pt-Atom ist in allen vier Komplexen nahezu planar koordiniert. Die durch Koordination veränderten  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungslängen (1.28–1.30 Å) unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander. Der Winkel der Substituenten am Alkin-Kohlenstoff-Atom („Bend-back“-Winkel) ist für **10**, **32** und **68** sehr ähnlich und beträgt 34–41°; der kleine Ring in **46** führt dagegen zu einer Zunahme auf 53°. Ähnlich starke Abweichungen von der Linearität werden in **50**<sup>[60]</sup> und **52**<sup>[61]</sup> beobachtet. Die C-C-C-Winkel in den Sechsringen von **46** und **50** sowie im Achtring von **10** sind nahe den erwarteten Tetraeder-Werten. Dies deutet darauf hin, daß Ringspannung abgebaut wird, wenn das Cycloalkin an das Metall-Atom gebunden wird. Überraschenderweise sind jedoch einige der Bindungswinkel im Cycloheptin von **32** beträchtlich verzerrt, und einige C-C-Bindungen sind hier wesentlich kürzer als normale C-C-Einfachbindungen.

Die Bindungsverhältnisse in einkernigen Alkin-Metall-Komplexen ähneln denen in Alken-Metall-Komplexen<sup>[71, 72]</sup>. Die „Hinbindung“ vom gefüllten Alkin- $\pi_{||}$ -Orbital in ein leeres Metall-Orbital wird durch eine Rückbindung von einem gefüllten Metall- $\pi$ -Orbital in ein leeres Alkin- $\pi^*$ -Orbital ergänzt. Anders als bei Alkenen ist ein zusätzliches Elektronenpaar vom orthogonalen Alkin- $\pi_{\perp}$ -Orbitalsatz verfügbar, so daß Alkine bis zu vier Elektronen übertragen können, insbesondere auf leere d-Orbitale früher Übergangsmetalle<sup>[73]</sup>.  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungsfrequenzen im IR-Spektrum<sup>[72]</sup> und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Alkin-Kohlenstoff-Atome<sup>[74]</sup> sind nützliche qualitative Indikatoren für die Natur der Alkin-Metall-Bindung. Die Verschiebung  $\Delta\delta(\text{C}\equiv\text{C})$  relativ zu  $\delta(\text{C}\equiv\text{C})$  des freien Alkins gibt einen groben Anhaltspunkt dafür, in welchem Ausmaß die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung durch Koordination verändert wurde<sup>[72]</sup>. Für Cyclooctin-Komplexe (Tabelle 2) liegen die  $\Delta\delta(\text{C}\equiv\text{C})$ -Werte in einem Bereich von ca. 150–600 cm<sup>-1</sup>, wobei sie für die labilen Cu<sup>1</sup>, Ag<sup>1</sup> und Au<sup>1</sup>-Komplexe am niedrigsten sind. Die chemischen Verschiebungen der Alkin-Kohlenstoff-Atome korrelieren qualitativ mit der Anzahl der  $\pi$ -Elek-

tronen, die vom Alkin auf das Metall übertragen werden; sie liegen bei  $\delta = 100$ –140 für Zwei-Elektronen-Donoren und bei 200–240 für Vier-Elektronen-Donoren<sup>[74]</sup>. Die Cyclooctin-Molybdän- und -Wolfram-Komplexe veranschaulichen dies gut: So muß Cyclooctin in den Komplexen **22**, R = Me, Et, und **25** vier  $\pi$ -Elektronen übertragen, um den Metall-Atomen die 18-Elektronen-Konfiguration zu ermöglichen, und dies wird durch die chemischen Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigt (Tabelle 2). Im Gegensatz dazu fungiert Cyclooctin in den Komplexen **23** als Zwei- $\pi$ -Elektronen-Donor. In den Oxomolybdän(iv)-Komplexen [MoO( $\text{S}_2\text{CNR}_2$ )<sub>2</sub>( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ )] muß Cyclooctin mit den starken Oxo-Donor-Liganden um das freie  $d_{xy}$ -Orbital des Metalls konkurrieren, und die chemischen Verschiebungen lassen vermuten, daß Cyclooctin bei diesen Verbindungen etwa drei  $\pi$ -Elektronen überträgt<sup>[44]</sup>.

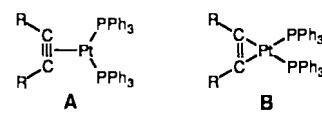
Tabelle 2. IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheiten einiger Cyclooctin-Metall-Komplexe.

Verbindung	$\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) [\text{cm}^{-1}]$	$\delta(^{13}\text{C})$	Lit.
[CuBr( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ )]	2060	–	[32]
[CuBr( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ ) <sub>2</sub> ]	2085	–	[32]
[AuBr( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ ) <sub>2</sub> ]	2035	–	[32]
[Pt( $\text{PPh}_3$ ) <sub>2</sub> ( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ )] <b>10</b>	1810/1793	–	[32, 35]
[Pt(dppe)( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ )]	1775	–	[35]
[M( $\text{S}_2\text{CNR}_2$ ) <sub>2</sub> (CO)( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ )]: M = Mo, W <b>22</b>	[a]	216.3 ± 1.9	[44]
[M( $\text{S}_2\text{CNR}_2$ ) <sub>2</sub> ( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ ) <sub>2</sub> CO]- ( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ ) <b>23</b>	1835–1870	128.2 ± 0.5; 120.5 [b]; 130.4 ± 0.4; 140.0 ± 0.6 [c]	[45]
[MX <sub>2</sub> ( $\text{S}_2\text{CNR}_2$ ) <sub>2</sub> ( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ )]: M = Mo, W <b>24</b>	1720–1750	227.4 ± 6.9	[44]
[MoO( $\text{S}_2\text{CNR}_2$ ) <sub>2</sub> ( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ )]	1851	145.7 ± 0.2	[44]
[MBr <sub>2</sub> (CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ )] <b>25</b>	–	236.0 [b]; 227.8 [c]	[44]
[Mo(CO)( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ ) <sub>3</sub> ]	1585	95.0, 106.8	[40]
[Co <sub>2</sub> (CO) <sub>n</sub> ( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ )] <b>19</b>	1625	99.9	[41, 43]

[a] Nicht lokalisiert. [b] M = Mo. [c] M = W.

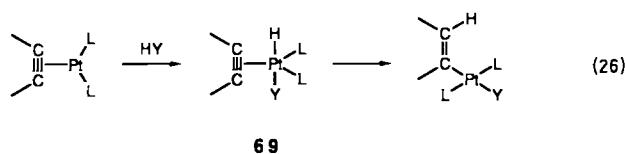
Der Komplex [Mo(CO)( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ )<sub>3</sub>]<sup>[40]</sup> scheint eine Ausnahme zu sein: Um eine 18-Elektronen-Konfiguration am Metall zu erreichen, müßte jedes Alkin durchschnittlich 3 1/3 Elektronen übertragen; die gemessenen Signale ( $\delta = 95.0$ , 106.8) sind jedoch eher für einen Zwei-Elektronen-Donor typisch und unterscheiden sich stark von denen des Hex-3-in-Komplexes [W(CO)(Et<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Et)<sub>3</sub>] ( $\delta = 170.8$ , 191.1)<sup>[74]</sup>.

Die Pt( $\text{PPh}_3$ )<sub>2</sub>-Komplexe acyclischer Alkine weisen  $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C})$ -Frequenzen von ca. 1800 cm<sup>-1</sup> auf, und ihre  $\text{C}\equiv\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale liegen im Bereich von  $\delta = 100$ –120, so daß sie als 16-Elektronen-Platin(0)-Komplexe **A** klassifiziert werden können, bei denen die Alkine Zwei-Elektronen-Donoren sind. Alternativ dazu kann man die acyclischen Alkine als an das Metallatom zweifach  $\sigma$ -gebunden auffassen, d. h. den Komplex als Platin(II)-Dicarbanion oder Platinacyclopropen **B** ansehen. Es kann gezeigt werden, daß die beiden Betrachtungsweisen gleichwertig sind, wenn die Metall-Alkin-Wechselwirkung sehr stark ist<sup>[71, 75]</sup>. Man nimmt an,



daß die Zurückbiegung der Substituenten des Alkins bei Koordination („Bend-back“-Winkel ca. 40°) eine Folge der Rückbindung ist und einen Hinweis auf das Ausmaß der Störung des Alkins durch die Koordination gibt<sup>[75, 76]</sup>. Bei der Koordination an Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> werden auch die Substituenten der kleineren Cycloalkine etwas zurückgebogen (ca. 12° bei Cyclohexin, Cycloheptin und Cyclooctin, bezogen auf die C—C≡C-Winkel der freien Liganden gemäß Abschnitt 2.1.). Dieser Faktor trägt sicherlich entscheidend zur großen Stabilität der Komplexe bei.

Der „Bend-back“-Winkel von 53° in Cyclohexin-Komplexen weist vermutlich auf eine außergewöhnlich starke Metall-Ligand-Rückbindung hin. Für **46** ist dies wahrscheinlich auf eine gute Überlappung des niedrigliegenden LUMOs von Cyclohexin (Abschnitt 2) mit dem HOMO von Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (hauptsächlich d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-Charakter) zurückzuführen, während die σ-Bindung durch Überlappung des energetisch höherliegenden HOMOs von Cyclohexin mit dem LUMO der Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Einheit (welches die 6p<sub>y</sub>-, 6p<sub>z</sub>- und 6s-Orbitale umfaßt) gebildet wird. Es ist noch nicht klar, wieso die Cyclohexin-Platin(0)-Komplexe so reaktiv gegenüber schwachen Säuren sind. Acyclische Alkin-Komplexe werden von HCl oder CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H wahrscheinlich zuerst am Metall-Atom protoniert, wodurch die Hydrido-Platin(II)-Spezies **69** gebildet wird; das Hydrid wandert dann zum koordinierten Alkin [Gl. (26)]<sup>[77]</sup>. Die Rückbindung zum



Alkin in der Hydrido-Zwischenstufe ist möglicherweise stark genug, um auch eine Anlagerung von starken Donor-Anionen, die von schwachen Säuren stammen, zu gewährleisten.

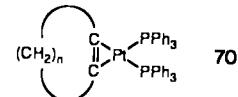
Die chemischen Verschiebungen der Alkin-C-Atome und die Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J<sub>Pc</sub> sind in [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(cycloalkin)] größer als in [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeC<sub>2</sub>Me)], und beide nehmen mit abnehmender Ringgröße zu (Tabelle 3). Die

Tabelle 3. Vergleich von IR- und NMR-Daten der C≡C-Einheiten der cyclischen bzw. acyclischen Komplexe [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>)] **32**, [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>)] **46**, [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>)] **53**, [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeC<sub>2</sub>Me)], [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>)] und [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>)].

Verb.	IR		<sup>13</sup> C-NMR		Lit.
	ν [cm <sup>-1</sup> ]	Δν [cm <sup>-1</sup> ]	δ( <sup>1</sup> J <sub>Pc</sub> [Hz])	δ( <sup>1</sup> J <sub>Pp</sub> [Hz])	
<b>32</b>	1770	351	124.0 (318)	29.4 (3420)	[35, 58]
<b>46</b>	1721	448, 282	131.6 (395)	28.3 (3406)	[35, 58]
<b>53</b>	1630	198	155.5 (436)	28.1 (3437)	[58]
[a]	1812	458	113.1 (274)	31.2 (3454)	[78]
[b]	1848	273	—	—	[35]
[c]	1780	389, 223	—	—	[35]

[a] [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeC<sub>2</sub>Me)]. [b] [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>)]. [c] [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>)].

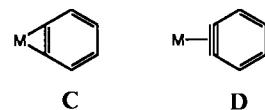
Zunahme von <sup>1</sup>J<sub>Pc</sub> ist konsistent mit einem zunehmenden Pt-6s-Charakter im bindenden σ-Orbital, das für die Alkin-Metall-Bindung verwendet wird, d.h. die Metallacyclopropen-Struktur **70** wird für kleinere Ringe zunehmend wichtiger. Dem entspricht der zunehmende diradikalische Charakter kleiner Ringe im freien Zustand (Abschnitt 2.).



Trotz sehr ähnlicher C≡C-Abstände in **10**, **32** und **46** nehmen die ν(C≡C)-Werte innerhalb dieser Reihe von ca. 1800 auf ca. 1700 cm<sup>-1</sup> ab; bei **53** fällt der Wert sogar auf ca. 1630 cm<sup>-1</sup>. Diese Abnahme korreliert gut mit einem zunehmenden Metallacyclopropen-Charakter, obgleich sie auch von unterschiedlichen Kopplungen der C≡C-Streckschwingung mit anderen Schwingungen des Rings stammen könnte. Die Werte für Δν(C≡C) (d.h. die Differenzen zu ν der freien Cycloalkine) nehmen generell für kleinere Cycloalkine ab und sind geringer als solche für acyclische Alkine. Dies spiegelt die Tatsache wider, daß cyclische Alkine durch Koordination weniger gestört werden als acyclische.

#### 4. Einkernige Metall-Komplexe mit Dehydrobenzol

Viele Dehydrobenzol-Komplexe sind mehrkernig, wobei die C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Einheit durch zwei σ-Bindungen an zwei Metall-Atome oder über σ- und π-Bindungen an drei oder vier Metall-Atome gebunden ist. Für einkernige Dehydrobenzol-Komplexe kommen zwei Grenzformen der Koordination in Betracht: Die σ-gebundenen Verbindungen (ob einkernig oder mehrkernig) können als *o*-Phenylen-Derivate (**C**) und die π-gebundenen einkernigen Verbindungen als Dehydrobenzol-Komplexe (**D**) aufgefaßt werden. Zumaldest für ein-

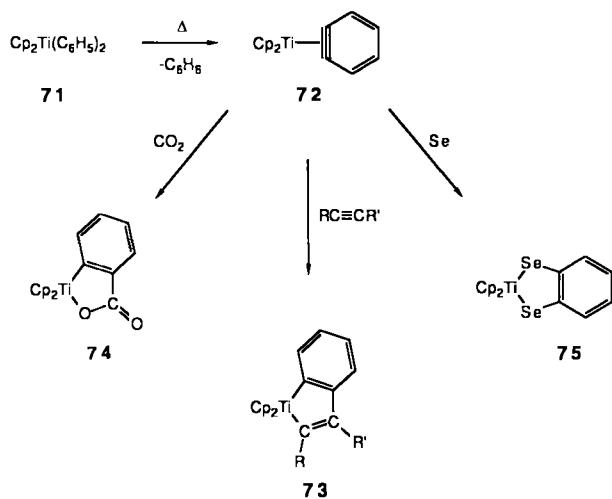


kernige Verbindungen sind die beiden Darstellungsweisen äquivalent, wenn die Metall-Ligand-Wechselwirkung stark ist. Es ist schwierig, in diesem Zusammenhang zwischen den Begriffen Dehydrobenzol und *o*-Phenylen zu unterscheiden.

##### 4.1. Komplexe der frühen Übergangsmetalle (Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, W, Re) und Actinoid-Elemente (U, Th)

Ein Dehydrobenzol-Chrom-Komplex ist eine der Zwischenverbindungen, die bei der hydrolytischen σ/π-Umlagerung von [Cr(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub>] zu [Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)]<sup>+</sup>, der klassischen Hein-Reaktion<sup>[79]</sup>, vorgeschlagen wurden. Generell werden Dehydrobenzol-Komplexe als reaktive Zwischenverbindungen bei der thermischen Zersetzung von Perphenyl-Derivaten von frühen Übergangselementen sowie Uran und Thorium angenommen; in einigen Fällen konnten sie sogar isoliert werden. Erwärmte man festes oder in Kohlenwasserstoffen gelöstes TiCp<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> **71**, so entsteht als organisches Hauptprodukt Benzol. Es wird nahezu kein Biphenyl gebildet, so daß Radikale an der Reaktion nicht beteiligt sein können. Das Benzol wird hauptsächlich durch Abspaltung einer Phenyl-Gruppe mit einem *ortho*-Wasserstoff-Atom der anderen Phenyl-Gruppe gebildet (auf einem untergeordneten Reaktionsweg wird ein Wasserstoff-Atom von einem der Cp-Ringen abgespalten<sup>[80–82]</sup>). Ähnliche Vorgänge laufen

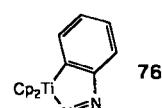
ab, wenn man Titan-Komplexe, die substituierte Arylgruppen enthalten, erhitzt. Die vermuteten Zwischenverbindungen, z. B. **72**, können mit Alkinen<sup>[83–85]</sup>,  $\text{CO}_2$ <sup>[86]</sup> oder Selen<sup>[87]</sup> als die erwarteten Titanacylen **73**–**75** abgefangen werden (Schema 13). **72** wird wahrscheinlich auch gebildet, wenn  $\text{TiCl}_2\text{Cp}_2$  mit *o*-Bromfluorbenzol und Magnesium behandelt wird, denn in Gegenwart von Diphenylacetylen kann der Titanacyclus **73**,  $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$ , in 15% Ausbeute isoliert werden<sup>[88]</sup>.



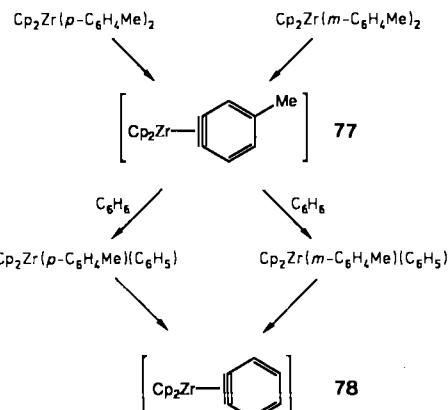
$\text{R} = \text{R}' = \text{Ph};$   
 $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{R}' = \text{Ph};$   
 $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CF}_3$  [für  $\text{Cp}_2\text{Ti}(m\text{- oder }p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_2$ ]

Schema 13. Synthese und Ablangreaktionen von  $\text{TiCp}_2(\text{C}_6\text{H}_4)$  **72**.

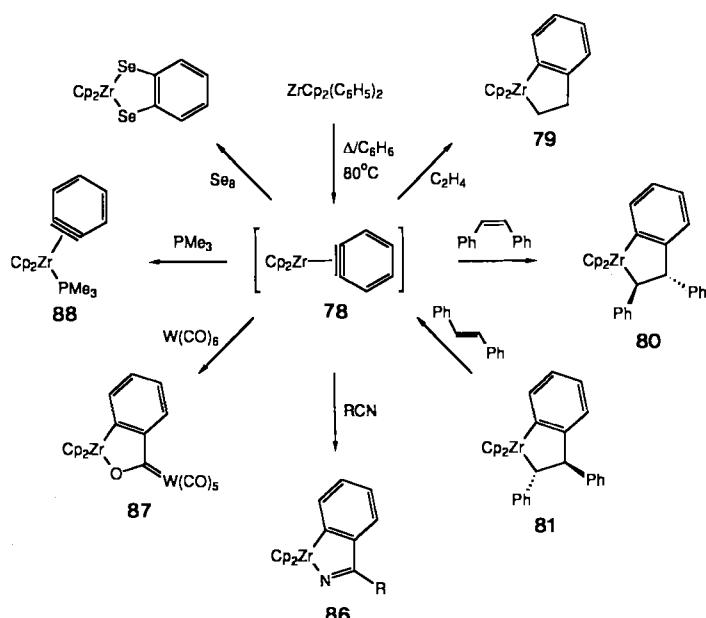
Erhitzt man **71** (oder seine *m*- oder *p*-Tolyl-Analoga) in Benzol oder Ether bei 80–130 °C unter Stickstoff (100 atm) und hydrolysiert anschließend die Lösung, werden neben dem Hauptprodukt Ammoniak auch kleine Mengen Anilin (bzw. die entsprechenden Toluidine) gebildet. Anilin entsteht auch aus  $\text{TiCl}_2\text{Cp}_2$ , *o*-Bromfluorbenzol und Magnesium unter  $\text{N}_2$  (100 atm). Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß **72** mit  $\text{N}_2$  zur Einschub-Verbindung **76** reagiert. Aus den entsprechenden Zirconium-Komplexen werden keine aromatischen Amine freigesetzt<sup>[89]</sup>.



Erhitzt man den Zirconium-Komplex  $\text{ZrCp}_2(\text{Aryl})$  in aromatischen Lösungsmitteln, so werden seine Aryl-Gruppen sukzessive durch Aryl-Gruppen vom Lösungsmittel ersetzt (Schema 14)<sup>[90]</sup>, was auf ein koordinativ ungesättigtes 16-Elektronen-Arin-Metall-Zwischenprodukt hindeutet (z. B. **77**). Die Ablangreaktionen derartiger Arin-Zirconocen-Komplexe mit ungesättigten Verbindungen wurden intensiver untersucht als solche des Titan-Systems – möglicherweise deshalb, weil sich die Titanocen-Komplexe weniger leicht durch Abspaltung von  $\text{Cp}$  zersetzen. Typische Reaktionen von  $\text{ZrCp}_2(\text{C}_6\text{H}_4)$  **78** sind in Schema 15 zusammengefaßt. Beispielsweise führt die Insertion von Ethylen zum Zirconaindian **80** und **81** entste-

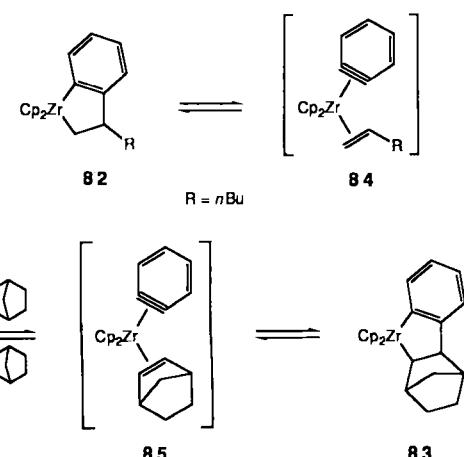


Schema 14. Austausch der Aryl-Liganden in  $\text{ZrCp}_2(\text{Aryl})$ .



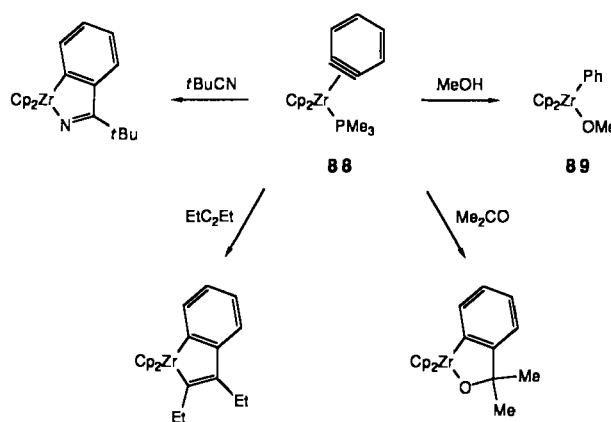
Schema 15. Reaktionen von  $\text{ZrCp}_2(\text{C}_6\text{H}_4)$  **78**.

hen stereospezifisch mit *cis*- bzw. *trans*-Stilben<sup>[92]</sup>. Das Zirconaindian **82** aus der Reaktion von **78** mit 1-Hexen reagiert beim Erhitzen mit Norbornen zu einem neuen Zirconaindian **83** (Schema 16). Dies legt nahe, daß **82** und **83** mit den Dehydrobenzol-Olefin-Zirconocen-Komplexen **84** und **85** im Gleichgewicht stehen<sup>[91]</sup>.



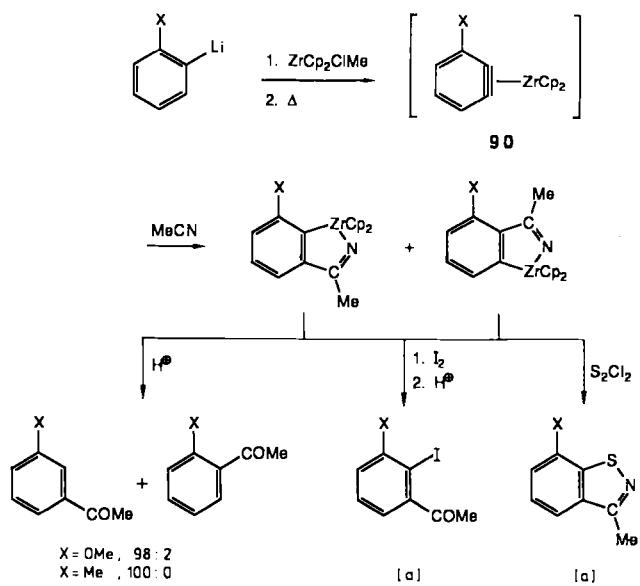
Schema 16. Olefinaustausch im Zirconaindian-Komplex **82**.

**78** reagiert auch mit Cyaniden zu den Azazirconacyclopentenen **86**, welche zu Ketonen hydrolysiert werden können (Schema 15)<sup>[93, 96]</sup>. Die bezeichnende Oxophilie der  $\text{Cp}_2\text{Zr}$ -Einheit wird durch die Reaktion von **78** mit  $\text{W}(\text{CO})_6$  zum Zirconaoxycarben-Komplex **87** demonstriert<sup>[94]</sup>. **78** kann nahezu quantitativ in Form seines stabilen Trimethylphosphan-Addukts **88** abgefangen werden, welches nach einer Röntgenstrukturanalyse  $\eta^2$ -Dehydrobenzol enthält<sup>[95]</sup>. Der Trimethylphosphan-Ligand kann in Lösung leicht durch andere Liganden ersetzt werden, so daß **88** als bequeme Quelle für **78** eingesetzt werden kann. Insertionsreaktionen von **88** mit *tert*-Butylcyanid, 3-Hexin und Aceton liefern hohe Ausbeuten; die Methanolysen von **88** gibt den stabilen Methoxy-Komplex **89** (Schema 17).



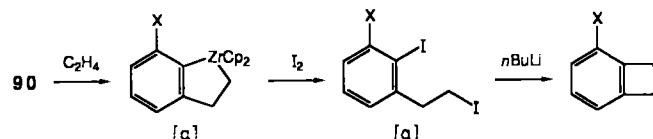
Schema 17. Reaktionen von  $[\text{ZrCp}_2(\text{PMe}_3)(\text{C}_6\text{H}_4)]$  **88**.

Eine breiter anwendbare Methode zur Erzeugung von Arin-Zirconocen-Komplexen besteht darin, den Chlor(methyl)-Komplex  $\text{ZrCp}_2\text{Cl}(\text{Me})$  mit Aryllithium umzusetzen<sup>[96]</sup>. Der resultierende Komplex  $[\text{ZrCp}_2(\text{Aryl})(\text{Me})]$  geht beim Erhitzen unter Abspaltung von Methan in den kurzelbigen Arin-Komplex **90** über, der mit Cyaniden oder Ethylen abgefangen werden kann (Schema 18). Auf diese Weise lassen sich Komplexe mit substituiertem Dehydrobenzol her-



Schema 18. Synthese und Reaktionen von  $\text{ZrCp}_2(\text{arin})$  **90**. [a] Einziges Isomer für  $\text{X} = \text{OMe}, \text{Me}$ .

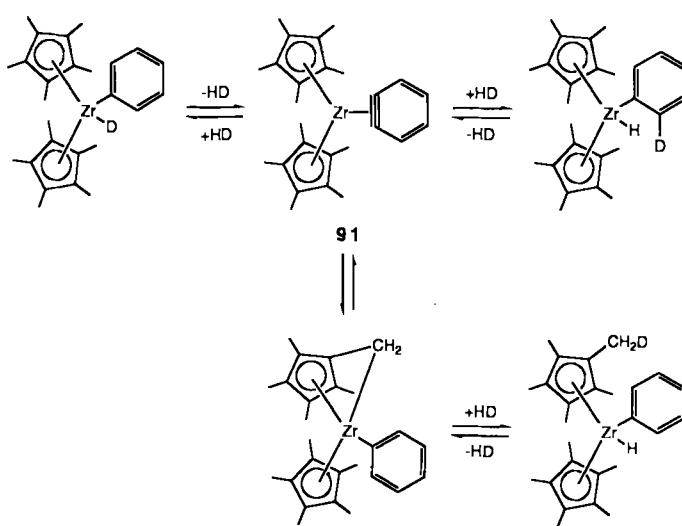
stellen, die sonst nicht zugänglich wären. Zirconocen-Komplexe mit zweifach  $\sigma$ -substituiertem Aryl-Ligand können wahrscheinlich wegen sterischer Hinderung – nicht hergestellt werden. Die Zirconacyclen aus der Abfangreaktion von **90** lassen sich ohne vorherige Isolierung in organische Produkte, z. B. aromatische Ketone,  $\sigma$ -Iodphenylketone, Isothiazole (Schema 18) und Dihydrocyclobutabenzoole (Schema 19), überführen. Die sterische Hinderung durch den



Schema 19. Synthese von Dihydrocyclobutabenzenen aus Arin-Zirconocen-Komplexen **90**. [a] Gemisch aus Regioisomeren.

Substituenten X bei der Annäherung des Absangreagens ist wahrscheinlich Ursache der hohen Regiospezifität, die bei der Reaktion von Cyaniden mit Zirconocen-Komplexen beobachtet wird, deren Dehydrobenzol-Liganden in Nachbarposition der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung substituiert sind.

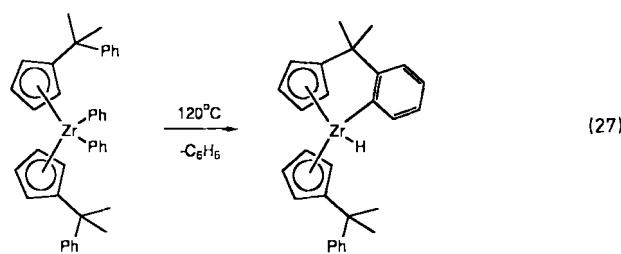
Auch Phenyl-Derivate von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium<sup>[97, 98]</sup>, -uran<sup>[98]</sup> und -thorium<sup>[99]</sup> unterliegen einem Phenylgruppen-Austausch mit aromatischen Lösungsmitteln, und die intermediären Dehydrobenzol-Komplexe können mit Ethylen und Diphenylacetylen abgefangen werden. In  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöstes  $[\text{ZrCp}_2^*\text{D}(\text{Ph})]$  baut bei Raumtemperatur Deuterium in beide *ortho*-Positionen der Phenylringe und in die  $\text{Cp}^*$ -Methylgruppen ein; diese Vorgänge verlaufen wahrscheinlich über den Dehydrobenzol-Komplex **91** (Schema 20). Erhitzt man entweder  $\text{ZrCp}_2^*\text{Ph}_2$



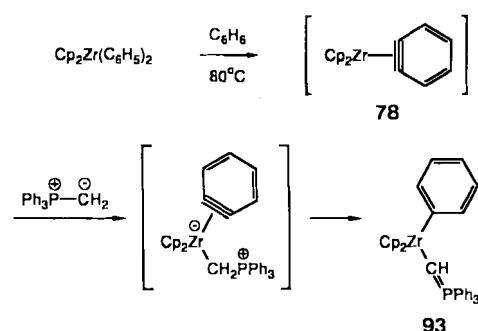
Schema 20. H/D-Austausch in  $[\text{ZrCp}_2^*\text{D}(\text{Ph})]$ .

oder  $[\text{ZrCp}_2^*\text{H}(\text{Ph})]$  in Benzol, wird der metallacyclische Komplex **92** durch Wasserstoff-Übertragung von einer  $\text{Cp}^*$ -Methylgruppe auf koordiniertes Dehydrobenzol gebildet<sup>[97, 98]</sup>. Beim Erhitzen der substituierten Zirconium-Komplexe  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{Ph})_2\text{Ph}_2]$  und  $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{tBu})_2\text{Ph}_2]$  finden ähnliche Prozesse statt; im ersten Fall wird eine Phenyl-

C-H-Bindung des  $\text{CMe}_2\text{Ph}$ -Substituenten bevorzugt gespalten [Gl. (27)]<sup>[100]</sup>.



Läßt man  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  mit  $\text{ZrCp}_2(\text{C}_6\text{H}_4)$  78 reagieren, so bildet sich unter Übertragung eines Wasserstoff-Atoms vom Ylid auf den Dehydrobenzol-Ligand der Phenylzirconium(iv)-Komplex 92, wahrscheinlich über einen Zirconium(ii)-Komplex 93 als Zwischenstufe (Schema 21). Ver-

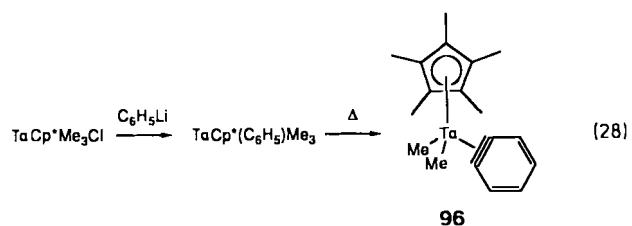


Schema 21. Reaktion von  $\text{ZrCp}_2(\text{C}_6\text{H}_4)$  78 mit Methylentriphenylphosphoran.

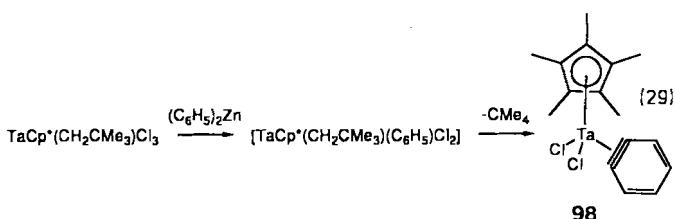
gleichbar reagiert (4-Methyldehydrobenzol)zirconocen 77 mit  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  zu einer Mischung von 3- und 4-Tolyl-Derivaten im Verhältnis von 2:3<sup>[101]</sup>. Das Titan-Analogon von 77 verhält sich ähnlich, spaltet aber konkurrierend  $\text{PPPh}_3$  ab, wobei sich  $\text{CH}_2$  in die Titan-Arin-Bindung einschiebt und die isomeren Titanacyclobutane 94 und 95 gebildet werden<sup>[102]</sup>.



Die Eliminierung von Benzol aus Komplexen mit zwei benachbarten  $\sigma$ -Phenyl-Gruppen oder benachbarten  $\sigma$ -Phenyl- und  $\sigma$ -Alkyl-Gruppen wurde benutzt, um Dehydrobenzol-Komplexe von Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram und Rhenium herzustellen, jedoch hat die Chemie der meisten dieser Komplexe wenig Beachtung gefunden. Behandlung von  $[\text{TaCp}^*\text{Me}_3\text{Cl}]$  mit Phenyllithium (Molverhältnis 1:1) ergibt  $[\text{TaCp}^*(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Me}_3]$ , welches in Chlorbenzol beim Erhitzen auf  $120^\circ\text{C}$  Methan verliert und den hellgelben, ziemlich luftstabilen Dehydrobenzol-Tantal(III)-Komplex 96 [Gl. (28)] liefert<sup>[103]</sup>, der als erster einkerniger Dehydrobenzol-Komplex strukturell charakterisiert wurde<sup>[103, 104]</sup>. Das Niob-Analogon 97 kann auf die gleiche Weise hergestellt werden. 97 und 98 reagieren unter Ethylen-Insertion zu den



erwarteten Metallainden-Komplexen. Die Dichlortantal-Verbindung 98 kann direkt durch Umsetzung von  $[\text{TaCp}^*(\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{Cl}]$  mit Diphenylzink hergestellt werden [Gl. (29)], wobei der vermutete Neopentyl-Phenyl-Zwischenkomplex nicht beobachtet wurde<sup>[103]</sup>.



Behandlung von  $\text{TaCp}_2^*\text{Cl}_2$  mit Phenyllithium (Molverhältnis 1:2) gibt direkt den Dehydrobenzol-Tantal(III)-Komplex  $\text{TaCp}_2^*\text{H}(\text{C}_6\text{H}_4)$ , der mit dem  $\sigma$ -Phenyl-Komplex  $\text{TaCp}_2^*(\text{C}_6\text{H}_5)$  im Gleichgewicht steht, wie durch temperaturvariable NMR-Spektroskopie gezeigt wurde. Bei  $50^\circ\text{C}$  beträgt die freie Aktivierungsenergie für die  $\beta$ -Hydrid-Wanderung  $70.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[105]</sup>.

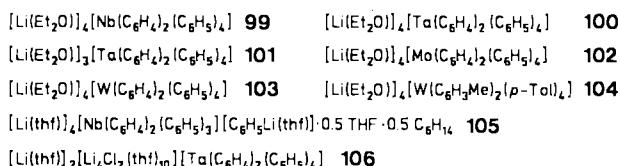
Sarry et al.<sup>[106-111]</sup> haben gezeigt, daß Pentahalogenide von Tantal, Niob, Wolfram und Molybdän mit Phenyllithium (oder Aryllithium) im Überschuß in Ether zu den bemerkenswerten Komplexen der allgemeinen Formel  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_n\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  reagieren, in denen zwei Dehydrobenzol-Einheiten an jedes Übergangsmetall-Atom gebunden sind. Die bislang beschriebenen Verbindungen sind in Tabelle 4 mit ihren formalen Oxidationszuständen und Elektronenkonfigurationen aufgeführt; diese wurden unter der Annahme berechnet, daß sich Dehydrobenzol entweder als neutraler Donor oder als dianionischer Ligand verhält. Die Produkte sind sehr empfindlich gegenüber kleinen Änderungen der experimentellen Bedingungen und der verwendeten Reagentien. Für Tantal und Niob können aus ähnlichen Reaktionsgemischen unterschiedliche Verbindungen erhalten werden, in denen die Oxidationszahlen der Metall-Atome um 1 differieren. Die Produkte sind generell sehr empfindlich gegenüber Hitze, Luft und Feuchtigkeit und neigen dazu, Ether abzuspalten, so daß die Anteile an Ether in 99–104 nur Annäherungen sind.

In frühen Arbeiten wurden die Bisdehydrobenzol-Komplexe mit  $M = W$ , Ta und Nb in Analogie zum bekannten Chrom(III)-Komplex als Hexaphenylmetallate  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_n\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]$  formuliert<sup>[106-108]</sup>. Verbindungen dieses Typs sind zweifellos Vorstufen zu den Bisdehydrobenzol-Komplexen und können in einigen Fällen isoliert werden. Zum Beispiel reagiert  $\text{MoCl}_5$  mit Phenyllithium (Molverhältnis 1:10) zum Bisdehydrobenzol-Komplex 102, während *p*-Tolyllithium unter den gleichen Bedingungen den Hexa(*p*-tolyl)molybdat-Komplex  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_6]$  gibt. Im Gegensatz dazu reagiert  $\text{WBr}_5$  mit *p*-Tolyllithium zum

Tabelle 4. Anionische Bis(arin)-Komplexe aus Reaktionen von Pentahalogenenfrüher Übergangsmetalle mit Aryllithium-Verbindungen.

Edukte	Produkte	Oxidationszustand, d <sup>n</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> neutral (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Dianion)	Lit.
NbBr <sub>5</sub> /PhLi/Et <sub>2</sub> O	<b>99</b> (schwarz) [a]	Nb <sup>0</sup> , d <sup>5</sup> (Nb <sup>V</sup> , d <sup>1</sup> )	[108, 110]
TaBr <sub>5</sub> /PhLi/Et <sub>2</sub> O	<b>100</b> (schwarz) [b]	Ta <sup>0</sup> , d <sup>5</sup> (Ta <sup>IV</sup> , d <sup>1</sup> )	[107, 110]
TaBr <sub>5</sub> /PhLi/Et <sub>2</sub> O	<b>101</b> (hellgrün) [c]	Ta <sup>1</sup> , d <sup>4</sup> (Ta <sup>V</sup> , d <sup>0</sup> )	[107, 110]
MoCl <sub>5</sub> /PhLi/Et <sub>2</sub> O	<b>102</b> (schwarz) [d]	Mo <sup>0</sup> , d <sup>6</sup> (Mo <sup>IV</sup> , d <sup>2</sup> )	[107]
WBr <sub>5</sub> /PhLi/Et <sub>2</sub> O	<b>103</b> (schwarz) [e]	W <sup>0</sup> , d <sup>6</sup> (W <sup>IV</sup> , d <sup>2</sup> )	[108, 110]
WBr <sub>5</sub> /p-TolLi/Et <sub>2</sub> O	<b>104</b> (violettschwarz) [e]	W <sup>0</sup> , d <sup>6</sup> (W <sup>IV</sup> , d <sup>2</sup> )	[111]
NbCl <sub>5</sub> /PhLi/THF	<b>105</b> (dunkelblau) [f]	Nb <sup>-1</sup> , d <sup>6</sup> (Nb <sup>III</sup> , d <sup>2</sup> )	[112]
TaCl <sub>5</sub> /PhLi/THF	<b>106</b> (gelb) [g]	Ta <sup>1</sup> , d <sup>4</sup> (Ta <sup>V</sup> , d <sup>0</sup> )	[112]

[a] Thermisch instabil;  $\mu_{eff} = 1.81 \mu_B$ . [b]  $\mu_{eff} = 1.68 \mu_B$ . [c] Zwischenstufe bei der Synthese von **100**. [d] In Lösung: Gleichgewicht diamagnetisch/paramagnetisch; im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur breite Signale. [e] Diamagnetisch. [f] Enthält fünfzehn koordiniertes Nb. [g] Enthält sechszehn koordiniertes Ta.

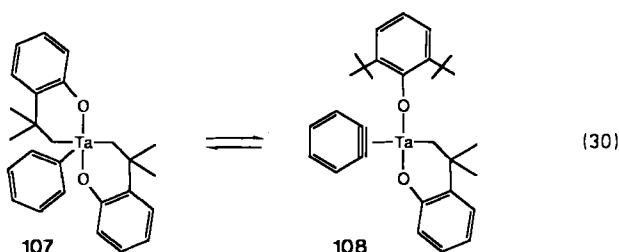


Bis(4-methyldehydrobenzol)-Komplex **104**<sup>[111]</sup>. Das stark basische Aryllithium abstrahiert offensichtlich *ortho*-Protonen von den Aryl-Gruppen; die genauen Verhältnisse und Mechanismen wurden jedoch nicht aufgeklärt.

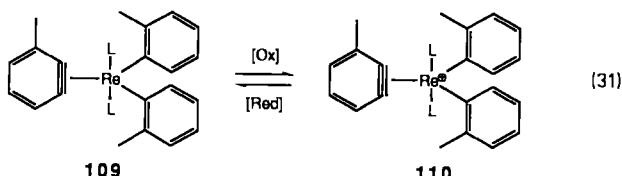
Kürzlich wurden die Strukturen von Komplexen der empirischen Formeln **105** und **106** röntgenographisch bestimmt, welche in geringen Ausbeuten bei den Reaktionen von NbCl<sub>5</sub> bzw. TaCl<sub>5</sub> mit Phenyllithium in THF isoliert wurden<sup>[112]</sup>. Das Niob-Atom in **105** hat eine ungefähr trigonal-bipyramidal Koordinationssphäre mit zwei η<sup>2</sup>-Dehydrobenzol-Liganden und einer σ-gebundenen Phenyl-Gruppe in äquatorialer sowie zwei σ-Phenyl-Gruppen in axialer Position. Das Tantal-Atom in **106** ist durch zwei *cis*-ständige η<sup>2</sup>-Dehydrobenzol-Liganden und vier σ-Phenyl-Gruppen annähernd oktaedrisch koordiniert (Abb. 2). Betrachtet

kungen zwischen Lithium-Ionen und Kohlenstoff-Atomen der Dehydrobenzol- und der Phenyl-Ringe bestehen. Diese Wechselwirkungen sind für die Stabilisierung dieser Strukturen wichtig.

Es gibt ein weiteres Beispiel eines Dehydrobenzol-Tantal-Komplexes als Zwischenverbindung, die nicht durch Cp, Cp\* oder PMe<sub>3</sub> stabilisiert wird. Bei 120 °C steht der phenylsubstituierte Metallaspiro-Komplex **107** im Gleichgewicht mit dem Dehydrobenzol-Komplex **108**, wobei ein Wasserstoff-Atom reversibel von einer Phenyl-Gruppe auf die dem Ta benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppe des Metallacyclus übertragen wird [Gl. (30)]<sup>[113, 114]</sup>.



Die Umsetzung von Tetra-*o*-tolylrhodium mit zwei Äquivalenten PMe<sub>3</sub> oder PMe<sub>2</sub>Ph (L) bei -40 °C liefert unter schneller Eliminierung von Toluol die dunkelroten 3-Methyldehydrobenzol-Komplexe **109**, die paramagnetisch (ein ungepaartes Elektron) und sehr stabil gegen Luft und Hitze sind [Gl. (31)]<sup>[115]</sup>. Sie werden vollständig reversibel zu den diamagnetischen Kationen **110** oxidiert, welche als PF<sub>6</sub><sup>⊖</sup>,



[Ox] = [FeCp<sub>2</sub>]<sup>⊕</sup>, I<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, Ag[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>], CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H;  
[Red] = Li[Et<sub>3</sub>BH], Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>MgCl

CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>⊖</sup>, BPh<sub>4</sub><sup>⊖</sup> und I<sub>5</sub><sup>⊖</sup>-Salze isoliert werden können. Die Röntgenstrukturanalysen von **109** (L = PMe<sub>2</sub>Ph) und **110** (L = PMe<sub>3</sub>; I<sub>5</sub><sup>⊖</sup>-Salz) zeigen, daß beide Spezies annäherungsweise trigonal-bipyramidal sind, wenn man annimmt, daß die C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Einheit eine Koordinationsstelle besetzt; die tertiären Phosphane besetzen die axialen Positionen. **109** und **110** sind bemerkenswert inert gegenüber etlichen Substraten einschließlich CO, H<sub>2</sub>, Olefinen, Acetylenen, Acetonitril und Aceton.

#### 4.2. Komplexe der späten Übergangsmetalle (Ag, Ni, Pt)

Die ersten Anzeichen einer Komplexbildung zwischen Dehydrobenzol und einem d<sup>10</sup>-Metall-Atom lieferte die Beobachtung, daß die Cycloaddition von Dehydrobenzol an Benzol stark von katalytischen Mengen Silber beeinflußt wird. Die normale 1,4-Cycloaddition zu Benzobarrenen wird unterdrückt, und als Hauptprodukte entstehen nun Benzocyclooctatetraen und Biphenyl. Friedman<sup>[116]</sup> schlug vor, daß

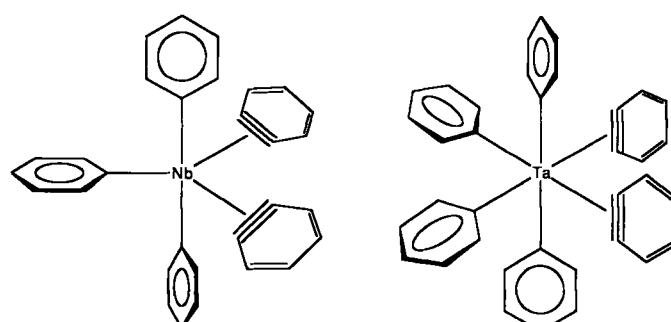
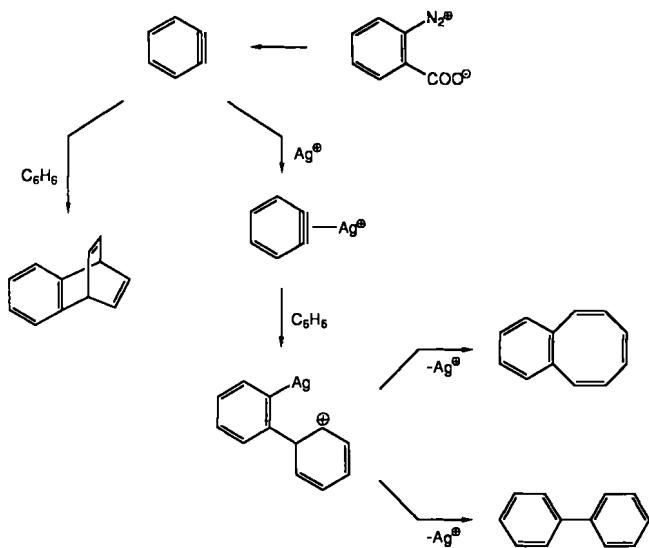


Abb. 2. Primäre Koordinationssphäre der Anionen der Komplexe **105** und **106**.

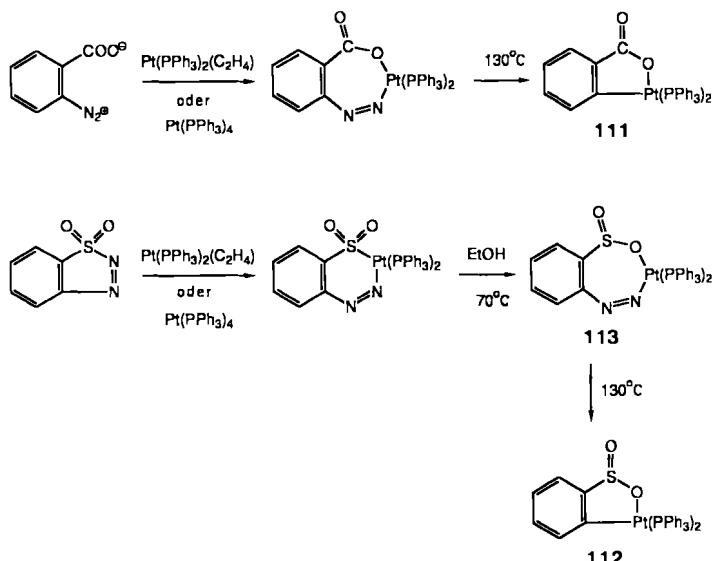
man C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> als dianionischen Ligand, kann die Koordinationssphäre von **105** und **106** alternativ dazu als ungefähr pentagonal-bipyramidal (siebenfach koordiniert) bzw. quadratisch-antiprismatisch (achtfach koordiniert) beschrieben werden. Beide Anionen haben eine komplizierte sekundäre Koordinationssphäre, in welcher ausgedehnte Wechselwir-

ein Dehydrobenzol-Silber-Komplex gebildet wird, welcher stärker elektrophil als Dehydrobenzol ist (Schema 22). Ähnliche Effekte werden bei anderen Cycloadditionen von Dehydrobenzol beobachtet<sup>[117]</sup>.



Schema 22. Einfluß von  $\text{Ag}^+$  auf die Cycloaddition von Dehydrobenzol an Benzol.

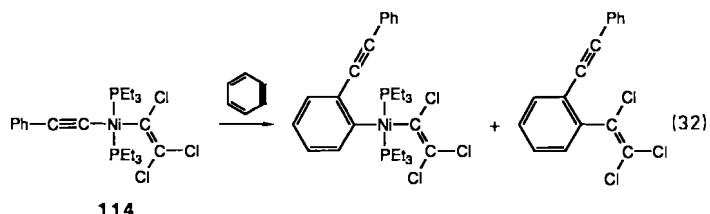
Ein früher Versuch,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4)]$  durch Umsetzung von 1,2-Dilithiobenzol mit *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  darzustellen, schlug fehl<sup>[118]</sup>. Gleichermassen erfolglos waren Bemühungen, Dehydrobenzol mit nullwertigen Platin-Komplexen abzufangen. So führt die thermische Zersetzung von 2-Diazo-1,2,3-thiadiazol-*S,S*-dioxid in Gegenwart von  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$  oder  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$  zu den metallacyclischen Platin(II)-Komplexen 111 bzw. 112 als Endprodukten (Schema 23)<sup>[34, 119, 120]</sup>. Diese eliminieren



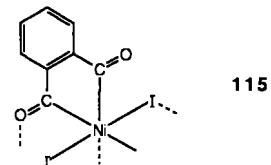
Schema 23. Reaktion von Dehydrobenzol-Vorläufern mit  $\text{Pt}^0$ -Komplexen.

nicht  $\text{CO}_2$  oder  $\text{SO}_2$ , wodurch  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4)]$  entstünde, obwohl 113, eine Vorstufe von 112, unter UV-Bestrahlung Dehydrobenzol freisetzt, welches mit Furan oder Tetracyclon abgefangen werden kann<sup>[34, 120]</sup>. Freies Dehydrobenzol

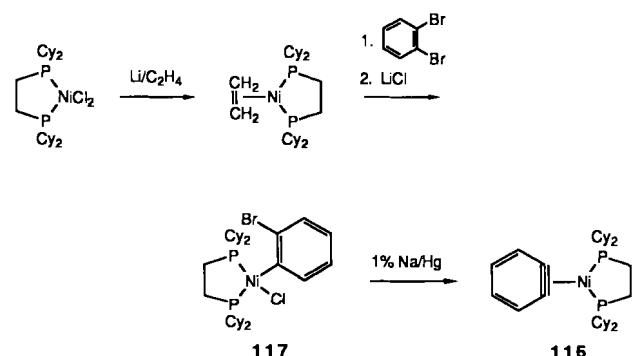
schiebt sich auch in die Acetylid-Metall-Bindung des Nickel(II)-Komplexes 114 ein [Gl. (32)]<sup>[121]</sup>.



Obwohl behauptet wurde, daß  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  mit *o*-Diiodbenzol zu einem Dehydrobenzol-Komplex reagierte, wurde nachträglich gezeigt, daß es sich um einen polymeren Nickel(IV)-Komplex 115 mit einer dreizähnigen Benzol-1,2-dicarbonyl-Gruppe handelte<sup>[122]</sup>.



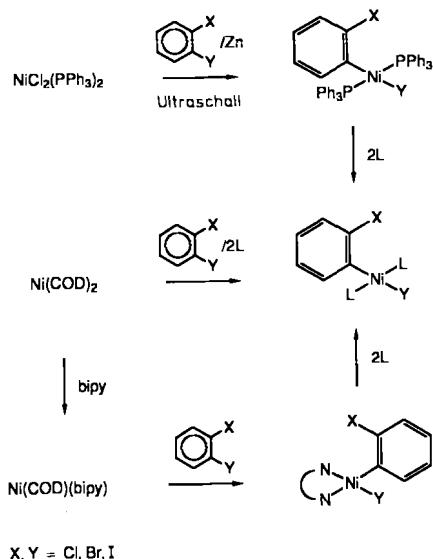
Der erste einkernige Dehydrobenzol-Nickel(0)-Komplex, 116, wurde als gelber, kristalliner Feststoff durch Reduktion des (2-Bromphenyl)chlornickel(II)-Komplexes 117 mit 1% Natriumamalgam (Schema 24) hergestellt und seine Struktur durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt<sup>[123]</sup>. Die Kom-



Schema 24. Synthese von  $[\text{Ni}(\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2)(\text{C}_6\text{H}_4)]$  116; Cy = Cyclohexyl.

plexe  $\text{NiL}_2(\text{C}_6\text{H}_4)$  mit L = PCy<sub>3</sub>, P*i*Pr<sub>3</sub> (Cy = Cyclohexyl) wurden ähnlich hergestellt<sup>[124]</sup>; dem PEt<sub>3</sub>-Komplex (vgl. Abschnitt 6.) wurde allerdings eine dimerie  $\mu$ -*o*-Phenylenstruktur zugeordnet<sup>[125]</sup>. Reduktion von 117, Ph statt Cy, mit verschiedenen Reduktionsmitteln gab nur  $\text{Ni}(\text{dppe})_2$  statt des erwarteten Dehydrobenzol-Komplexes<sup>[124]</sup>.

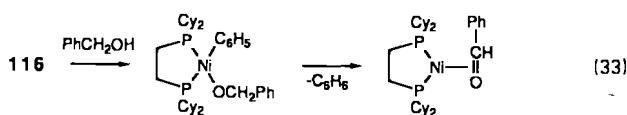
Leider können 116 und seine Analoga nicht wie die Zirconium-Verbindung 78 durch Erhitzen von Diphenyl- oder Methyl(phenyl)nickel(II)-Komplexen hergestellt werden, da die an Nickel(II)  $\sigma$ -gebundenen Kohlenstoff-Liganden generell eher reduktiv eliminiert werden als Wasserstoff abspalten<sup>[126]</sup>. Man muß daher auf Synthesemethoden mit hohen Ausbeuten an (2-Halogenphenyl)nickel(II)halogeniden als Vorstufen zurückgreifen, die in Schema 25 zusammengefaßt sind<sup>[124]</sup>.



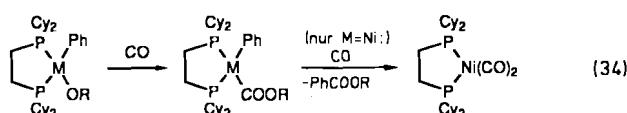
Schema 25. Synthese von (2-Halogenphenyl)nickel(II)-halogeniden. COD = Cyclooctadien, bipy = Bipyridin.

Einkernige Dehydrobenzol-Pt<sup>0</sup>-Komplexe PtL<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (2 L = 2 PEt<sub>3</sub>, 2 PCy<sub>3</sub>, 2 PiPr<sub>3</sub>, Cy<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PCy<sub>2</sub>) werden ähnlich wie ihre thermisch weniger stabilen Nickel-Analoga hergestellt, wobei 43% Natriummangan ist [124]. Versuche, ML<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (M = Ni, Pt; L = PMe<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>) mit der Reduktionsmethode herzustellen, schlugen fehl, jedoch können die Triisopropylphosphoran-Liganden von M(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) teilweise oder vollständig durch sterisch weniger anspruchsvolle tertiäre Phosphane ausgetauscht werden, wobei die Reaktion im Fall von Nickel schneller und vollständiger verläuft. Isoliert oder durch NMR-Spektroskopie identifiziert wurden [M(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] (M = Ni, Pt) und [Pt(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] (L = PMe<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, PMe<sub>2</sub>Ph, PMePh<sub>2</sub>) [124].

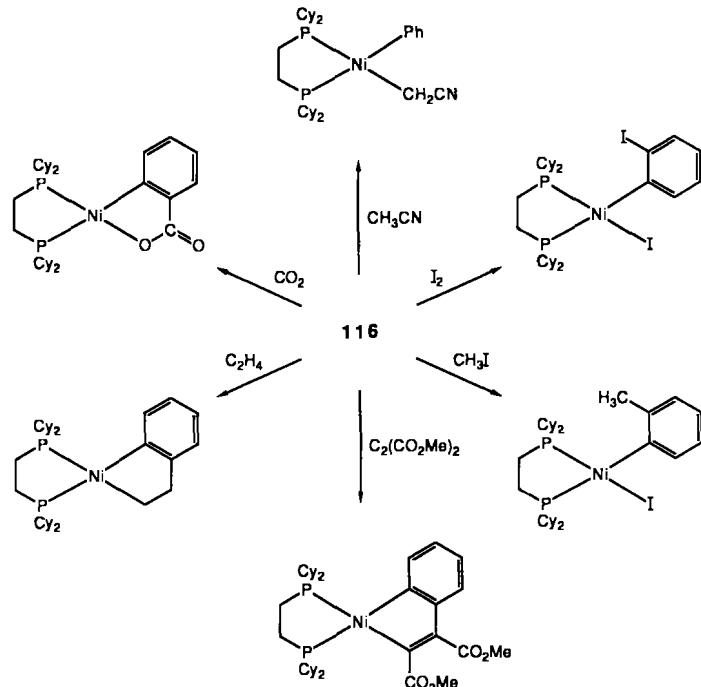
Die Dehydrobenzol-Nickel- und -Platin-Komplexe sind noch reaktiver gegenüber Wasser, Alkoholen und anderen protischen Lösungsmitteln als die Cyclohexin-Komplexe 46. Der Nickel-Komplex 116 reagiert schnell mit primären und sekundären Alkoholen zu Alkoxyden. Diese sind bei Raumtemperatur instabil und bilden unter Eliminierung von Benzol den Nickel(0)-Komplex des entsprechenden Aldehyds oder Ketons [z. B. Gl. (33)].



Das Pt<sup>II</sup>-Methoxid [Pt(OMe)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(Cy<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PCy)] ist thermisch stabil, wird aber durch Spuren von Wasser sofort zum entsprechenden Hydroxid hydrolysiert. Die M-O-Bindungen derartiger Alkoxide von Nickel(II) und Platin(II) schieben bereitwillig CO ein, aber nur im Fall von Platin kann das Insertionsprodukt isoliert werden; im Fall von Nickel werden die σ gebundenen Ph- und COOR-Gruppen reduktiv eliminiert [Gl. (34)] [124].



Die Dehydrobenzol-Nickel-Bindung von 116 wird durch andere Elektrophile wie Iod und Methyliodid angegriffen; außerdem reagiert 116 unter Insertion von CO<sub>2</sub>, Ethylen oder Dimethylacetylenedicarboxylat zu Metallacyclen (Schema 26) [123]. Während Acetonitril in den Dehydrobenzol-Zirconocen-Komplex 78 einschiebt [93], wird es durch 116



Schema 26. Reaktionen von [Ni(Cy<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PCy<sub>2</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] 116.

deprotoniert [124]. Anders als bei 78 schiebt sich bei 116 Di-phenylacetylen nicht ein, sondern es ersetzt Dehydrobenzol, und man erhält [Ni(Cy<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PCy<sub>2</sub>)(PhC<sub>2</sub>Ph)] [123].

#### 4.3. Struktur, spektroskopische Eigenschaften und Bindungsverhältnisse einiger Dehydrobenzol-Komplexe

In Tabelle 5 sind die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten C-C-Bindungslängen von komplexiertem Dehy-

Tabelle 5. Vergleich der Längen der C-C-Bindungen [Å] von Dehydrobenzol in einigen Komplexen mit denen in freiem Dehydrobenzol [a].

C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	116	88	96	105	106	109	110
[b]							
C1-C2	1.240	1.332(6)	1.364(8)	1.364(5)	1.419(7)	1.384(8)	1.34(1)
					1.410(7)	1.402(8)	
C2-C3	1.393	1.386(6)	1.389(8)	1.410(5)			
C3-C4	1.402	1.383(7)	1.383(9)	1.362(2)			
C4-C5	1.421	1.390(8)	1.380(9)	1.403(6)	1.388(8)	1.380(9)	1.37(1)
C5-C6	1.402	1.383(7)	1.377(9)	1.375(6)	1.416(7)	1.404(9)	1.43(1)
C6-C1	1.393	1.389(6)	1.406(8)	1.408(6)			1.44(2)

[a] C-Atome wie in Abb. 1 numeriert. [b] Werte aus [19]. [c] Kürzeste Bindung: C4-C5.

drobenzol im Vergleich mit denen für freies Dehydrobenzol (erhalten durch ab-initio-Berechnung [19]) aufgeführt. In allen Fällen ist die acetylenische Bindung (C1-C2) durch die

Koordination verlängert; die verbleibenden C-C-Bindungen sind höchstens geringfügig kürzer als in freiem Dehydrobenzol.

In **116** wird Dehydrobenzol als Zwei-Elektronen-Donor betrachtet, vergleichbar mit Alkinen der 16e-ML<sub>2</sub>(alkin)-Komplexe (M = Ni, Pt). Die C1-C2-Bindung von 1.332 Å ist länger als in den meisten ML<sub>2</sub>(alkin)-Komplexen (typischer Wert 1.29 Å), aber die Verlängerung durch Koordination relativ zur C≡C-Bindung im freien Ligand ( $\Delta d = 0.08 - 0.09$  Å) ist ungefähr gleich. Entsprechend sind die  $\tilde{v}$ (C≡C)-Werte mit 1580 cm<sup>-1</sup> für ML<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-Komplexe (M = Ni, Pt) geringer als die Werte von ca. 1700 cm<sup>-1</sup> für ML<sub>2</sub>(alkin)-Komplexe, während die Abnahme relativ zu den Werten der freien Liganden in beiden Komplex-Arten die gleiche Größenordnung hat ( $\Delta\tilde{v} = 400 - 500$  cm<sup>-1</sup>).

Abzählen der Elektronen legt nahe, daß Dehydrobenzol im Zirconium-Komplex **88** als Zwei-Elektronen-Donor fungieren sollte, da das Zirconium-Atom dann eine 18-Valenzelektronen-Konfiguration erreichen würde, aber der C1-C2-Abstand ist mit 1.364 Å beträchtlich größer als derjenige in **116**. Die anderen C-C-Abstände von **88** und **116** sind nahezu gleich groß, was die Metallacyclopropen-Struktur **118** mit delokalisierten Elektronen für diese Fälle plausibel erscheinen läßt.



**118**



**119**

Wenn Dehydrobenzol als Zwei-Elektronen-Donor angenommen wird, hat das Tantal-Atom von **96** jedoch nur 14 Valenzelektronen und damit einen hochgradigen Elektronenmangel. Der C1-C2-Abstand von **96** ähnelt dem von **88**, die verbleibenden C-C-Abstände des Sechsringes von **96** zeigen jedoch einen kleinen, aber deutlichen lang-kurz-Wechsel. Außerdem ist der Dehydrobenzol-Ligand in **96** senkrecht zur Ebene des Cp\*-Ringes ausgerichtet, während das Olefin des Ethylen-Komplexes TaCp\*Me<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) parallel zu dieser Ebene orientiert ist. Diese Beobachtungen führen zum Vorschlag, daß beide Sätze der orthogonalen Dehydrobenzol- $\pi$ -Orbitale an der Bindung zum Metall beteiligt sind<sup>[103, 104]</sup>. So könnte Dehydrobenzol in **96** bis zu vier  $\pi$ -Elektronen zur Bindung beisteuern (vgl. **119**).

Die chemischen Verschiebungen von Dehydrobenzol im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sprechen für diese Idee. Die  $\delta$ -Werte für C1 und C2 betragen in **116** und **96** 145.2 bzw. 230.5, wobei der letzter genannte Wert in einem Bereich liegt, der für Alkine erwartet wird, die sich als Vier- $\pi$ -Elektronendonoren verhalten (Abschnitt 3.6.). Der erste Wert ist etwas höher als bei typischen Zwei- $\pi$ -Elektronendonoren, aber der Unterschied ist wahrscheinlich dem kleinen Ring zuzuschreiben, der den Beitrag der Metallacyclopropen-Struktur **118** erhöht (Tabelle 3). Die chemischen Verschiebungen der nichtäquivalenten C1- und C2-Atome von **88** liegen mit  $\delta = 154.1, 174.3$  zwischen denen von **116** und **96**.

NMR-Spektren zeigen, daß der Dehydrobenzol-Ligand in **88**, **110** und **116**, bezogen auf die NMR-Zeitskala, starr ist, während der in **96** offensichtlich rasch um die Metall-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Achse rotiert ( $\Delta G^\ddagger \leq 37.8$  kJ mol<sup>-1</sup>). Auf den ersten Blick scheint dieser Prozeß mit der Vorstellung unvereinbar, daß

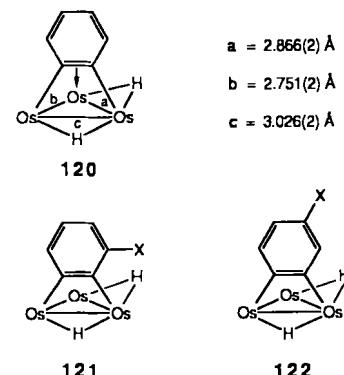
Dehydrobenzol mehr als zwei  $\pi$ -Elektronen überträgt; er könnte jedoch mit einer Pseudorotation der formal pseudo-tetragonal-pyramidalen Struktur von **96** verbunden sein.

Ein Merkmal der Strukturen von **105**, **106**, **109** und **110** besteht darin, daß die M-C(Arin)-Bindungen um 0.07–0.14 Å kürzer – und wahrscheinlich stärker – sind als die  $\sigma$ -M-C(Aryl)-Bindungen. Die C1-C2-Abstände in den Anionen von **105** und **106** [Mittelwerte 1.414(8) bzw. 1.393(8) Å] sind etwas größer als jene in **96** und **88**. Das gleiche gilt für die übrigen C-C-Bindungen im Dehydrobenzol, die einigen Anhaltspunkten zufolge alternierende Längen haben könnten. Die generell längeren Bindungen wurden den guten  $\sigma$ -Donor- und schwachen  $\pi$ -Acceptor-Eigenschaften der  $\sigma$ -gebundenen Phenyl-Coliganden und den ausgedehnten Wechselwirkungen der Anionen mit den Lithium-Ionen zugeschrieben<sup>[1112]</sup>.

## 5. Metalcluster-Komplexe mit Dehydrobenzol und kleinen Cycloalkinen

Die weitaus meisten Komplexe mit Dehydrobenzol als Ligand haben ein dreikerniges Carbonyl-Osmium-Gerüst<sup>[1127]</sup>. Diese Verbindungen können durch den Bruch aromatischer Kohlenstoff-Element-Bindungen (normalerweise C-H) einfacher Arene erzeugt werden. Während man sich für die Strukturen der Komplexe und ihre Dynamik interessierte, wurde ihrer Chemie wenig Beachtung geschenkt.

Die Stammverbindung [Os<sub>3</sub>H<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>( $\mu_3$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] **120** (Schema 27) wird in Form gelber Kristalle in ca. 30%



Schema 27. Strukturen der dreikernigen Osmium-Komplexe **120**–**122**. X = CH<sub>3</sub>, Cl; CO-Liganden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Ausbeute durch Erhitzen von Benzol mit Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> bei 194 °C<sup>[128]</sup> oder einfacher mit [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] unter Rückfluß<sup>[129]</sup> erhalten. Eine andere Herstellungsmethode ist die thermische Decarbonylierung von [Os<sub>3</sub>H( $\mu_2$ COPh)(CO)<sub>10</sub>]<sup>[130]</sup> oder [Os<sub>3</sub>H(OCH<sub>2</sub>Ph)(CO)<sub>10</sub>]<sup>[131]</sup>, welche durch Erhitzen von Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> mit Benzaldehyd bzw. Benzylalkohol und photoinduzierte Isomerisierung des „face-capping“-Benzol-Komplexes [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>( $\mu_3$ - $\eta^1$ : $\eta^2$ : $\eta^1$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)]<sup>[132]</sup> entstehen.

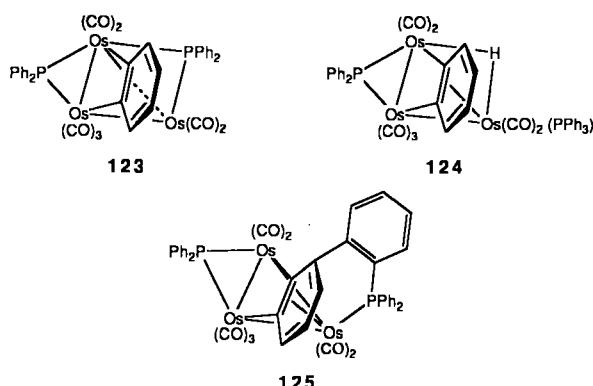
Die Röntgenstrukturanalyse von **120** zeigt, daß sich die C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Einheit über einem Triosmacyclopropan befindet, wobei der Diederwinkel zwischen den beiden Ringebenen 64° oder 69° (zwei unabhängige Moleküle) beträgt<sup>[129]</sup>. Das Dehydrobenzol, das vier Elektronen auf den Metallacyclus überträgt, ist durch  $\sigma$ -Bindungen an zwei Os-Atome und

durch eine  $\pi$ -Bindung an das dritte Os-Atom gebunden. Der Cluster hat 48 Valenzelektronen, und jedes Os-Atom erreicht die 18-Valenzelektronen-Konfiguration, wenn man drei Os-Os-Bindungen annimmt.

Die C-C-Abstände im Dehydrobenzol-Ligand unterscheiden sich nicht wesentlich vom Mittelwert [1.43(7) Å]. Die Hydrid-Liganden von **120** sind äquivalent – wahrscheinlich wegen schneller Rotation oder Umläppen der  $C_6H_4$ -Einheit sowie schneller, reversibler Hydrid-Wanderung zwischen dem Metall-Dreiring und dem  $C_6H_4$ -Ring (bezogen auf die NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur)<sup>[133]</sup>.

Zu **120** analoge Verbindungen wurden aus dem Komplex  $[Os_3(CO)_{10}(MeCN)_2]$  und mono- und disubstituierten Arenen hergestellt. Die Komplexe, die sich von Toluol und Chlorbenzol ableiten, existieren in Lösung als Mischungen der Stellungsisomere **121** und **122** (Schema 27)<sup>[129]</sup>.

Behandelt man  $Os_3(CO)_{12}$  mit Arylphosphanen oder Arylarsanen in hochsiedenden Lösungsmitteln (bequemer ist es, wenn man die Ligandenaustausch-Produkte von  $Os_3(CO)_{12}$  zuerst isoliert und dann thermolysiert), so werden P-C-(oder As-C-)Bindungen gespalten, wobei sich unter anderem  $\mu_3$ -Dehydrobenzol-Komplexe bilden. Diese werden chromatographisch (normalerweise in geringen Ausbeuten) isoliert. Die  $\mu_3$ -Dehydrobenzol-Verbindungen **123**–**125** aus der Reaktion von  $Os_3(CO)_{12}$  mit  $PPPh_3$  in Xylool unter Rückfluß oder der Thermolyse von  $[Os_3(CO)_{10}(PPPh_3)_2]$  wurden strukturell charakterisiert<sup>[134]–[136]</sup>, das Ruthenium-Analogon von **123** aus der Reaktion von  $[Ru_3(CO)_9(PPPh_3)_3]$  in Decalin oder Mesitylen unter Rückfluß<sup>[137]</sup> wurde ebenfalls röntgenographisch untersucht<sup>[138]</sup>. Komplex **125** entsteht offensichtlich durch „Insertion“ von koordiniertem  $C_6H_4$  in einen Phosphaosmacyclus.

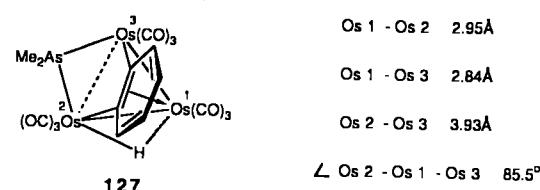


Ähnliche Komplexe (**126**–**129**, E = P, As) lassen sich aus  $PMc_2Ph$  oder  $AsMe_2Ph$  und  $Os_3(CO)_{12}$  herstellen. Für **126**, ein Analogon von **123**, legen temperaturvariable NMR-Untersuchungen nahe, daß der  $C_6H_4$ -Ligand in zwei unabhän-

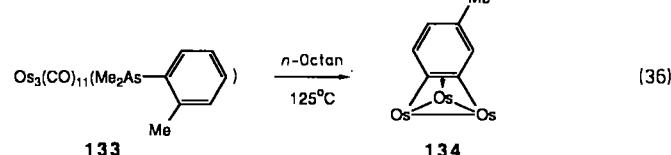
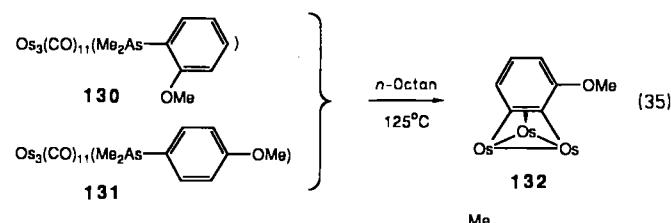
$Os_3(CO)_7(EMe_2)_2(C_6H_4)$	<b>126</b>
$Os_3H(CO)_9(EMe_2)(C_6H_4)$	<b>127</b>
$Os_3H(CO)_8(PMe_2Ph)(PMe_2)(C_6H_4)$	<b>128</b>
$Os_3H(CO)_8(PMe_2)(Me_2PC_6H_4C_6H_3)$	<b>129</b>

gigen Prozessen im Winkel von 60° um das Triosmacyclopropan rotiert<sup>[127], [139], [140]</sup>. Die Komplexe **127** und **128** enthalten gegenüber der sonst ähnlichen Verbindung **124** ei-

nen zusätzlichen Zwei-Elektronen-Donor als Ligand; entsprechend unterscheidet sich **129** von **125** nur durch die Gegenwart einer zusätzlichen CO-Gruppe. Um dies zu erklären, wurde zunächst vorgeschlagen<sup>[139]</sup>, daß  $C_6H_4$  in **127** nur zwei Elektronen an den Cluster abgibt. Die Röntgenstrukturanalyse von **127**, E = As, zeigt jedoch, daß das Dreieck der Metall-Atome – anders als in **124** – nur zwei Os-Os-Bindungen aufweist<sup>[140]</sup>. Die als Vier-Elektronen-Donor fungierende  $C_6H_4$ -Einheit ist an Os1  $\pi$ -gebunden und an die beiden durch  $AsMe_2$  verbrückten Os-Atome Os2,3  $\sigma$ -gebunden.



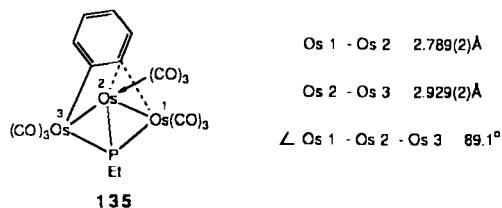
Aus  $^1H$ - und  $^{13}C(CO)$ -NMR-Spektren von **127** zwischen –60 °C und +27 °C wurde geschlossen, daß das überbrückende H-Atom von einer Os-Os-Bindung zur anderen wandert, wobei sich die CO-Gruppen neu ausrichten<sup>[140]</sup>. Wie in **120** wandert der Hydrid-Ligand auch reversibel zwischen den Metall-Atomen und dem Sechsring. So geben **130** und **131** in *n*-Octan bei 125 °C den gleichen 3-Methoxydehydrobenzol-Komplex **132** [Gl. (35)], und der *o*-Tolylidimethylarsan-Komplex **133** gibt nur den 4-Methyldehydrobenzol-Komplex **134** anstatt des erwarteten 3-Isomers [Gl. (36)] (die CO-Liganden wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen)<sup>[141]</sup>.



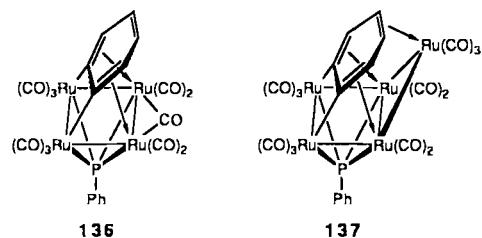
Ein mit **127** vergleichbarer Komplex, der SMe anstelle von  $AsMe_2$  enthält, wurde in geringer Ausbeute durch die Reaktion von  $Os_3(CO)_{12}$  mit Methyl(phenyl)sulfid hergestellt. Temperaturvariable NMR-Untersuchungen zeigen, daß neben der Wasserstoff-Wanderung zwischen den Os-Os-Bindungen ein energetisch anspruchsvollerer Prozeß abläuft, der eine Inversion am Schwefel einschließt<sup>[142]</sup>.

Auch andere Arten der Wechselwirkung zwischen Dehydrobenzol und Metall-Clustern sind gefunden worden. Im gelben Komplex **135**, welcher in hoher Ausbeute durch Erhitzen von  $[Os_3(CO)_{11}(PPh_2Et)]$  in Nonan gebildet wird, ist ein Dehydrobenzol-C-Atom an Os3  $\sigma$ -gebunden, während das benachbarte C-Atom die Os1-Os2-Bindung überbrückt<sup>[143]</sup>. Die PEt-Gruppe verbrückt alle drei Os-Atome,

jedoch bestehen wie in **127** nur zwei Os-Os-Bindungen, so daß C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> wieder vier Elektronen zum Cluster beisteuert. Ein interessantes Merkmal von **135** ist der Abstand zwischen den Dehydrobenzol-C-Atomen, der mit 1.53(5) Å eher für eine Einfachbindung typisch ist. Die Komplexe sind – wahrscheinlich aufgrund einer Schwingbewegung des Sechsringes – hochgradig fluktuierend, wodurch die beiden Os-gebundenen Dehydrobenzol-C-Atome gleichwertig werden.

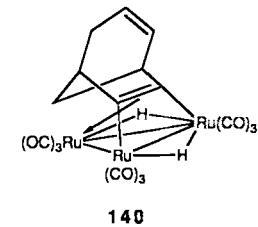
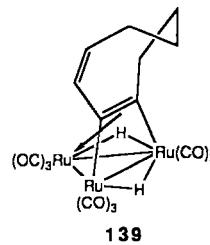
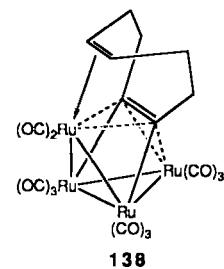


Beim Erhitzen von [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)] in Toluol bilden sich die mehrkernigen Komplexe [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)], **136** und **137**<sup>[144]</sup>. In **136** verbrückt Dehydrobenzol vier quadratisch-planar angeordnete Ru-Atome und liefert sechs Elektronen an sie. Dieselbe Struktureinheit wird in **137** vorgefunden, aber eine zusätzliche Ru(CO)<sub>3</sub>-Gruppe ersetzt nun



eine verbrückende CO-Gruppe und ist an die verbleibende Doppelbindung von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> gebunden, so daß dieses sich hier als Acht-Elektronen-Ligand verhält. Diese Art der Koordination liefert ein Modell für die Aktivierung von zwei *ortho*-C-H-Bindungen von Benzol an einer Kante einer (111)-Metalloberfläche<sup>[132, 144]</sup>.

Cycloolefine werden ähnlich wie Benzol bei der Reaktion mit Carbonylruthenium- und -osmium-Verbindungen dehydriert. Die Komplexe [Os<sub>3</sub>H<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>(cycloalkin)] aus Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> und Cyclopenten<sup>[128]</sup> oder Cycloocten<sup>[145, 146]</sup> ähneln in ihrer Struktur dem Dehydrobenzol-Komplex **120**. Ihre NMR-Spektren zeigen bei tiefen Temperaturen zwei Hydrid-Signale; oberhalb Raumtemperatur tritt jedoch Koaleszenz auf, die durch die Hydridwanderung zwischen den Os-Os-Bindungen und durch Rotation der organischen Liganden bedingt ist. Inden reagiert mit Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> zum Dehydroinden-Komplex [Os<sub>3</sub>H<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>)], dessen Wasserstoff-Liganden vom Fünfring stammen<sup>[147]</sup>. Ähnlich ergibt Cyclopentadien in 2% Ausbeute [Os<sub>3</sub>H<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)], von welchem angenommen wird, daß es Cyclopent-1-en-3-in enthält<sup>[148]</sup>. Bei der Reaktion von 1,5- oder 1,3-Cyclooctadien mit Ru<sub>4</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> oder Ru<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(CO)<sub>13</sub> wird in geringer Ausbeute ein Produktgemisch einschließlich des schwarzen C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>-Komplexes **138** gebildet<sup>[145]</sup>. Dieser enthält Cyclooct-1-en-5-in, welches in einer Schmetterling-Anordnung an vier Metall-Atome gebunden ist, wie durch Röntgenstrukturanalyse gezeigt wurde<sup>[149]</sup>. 1,3-Cyclooctadien und

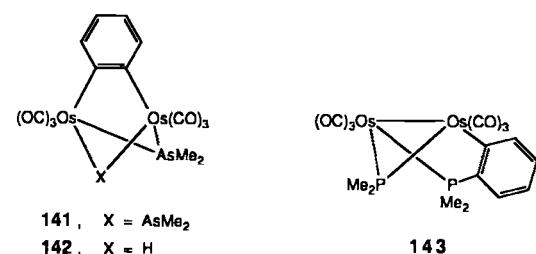


2,6-Bicyclo[3.2.1]octadien werden bei der Reaktion mit Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> dehydriert, wobei die Komplexe **139** bzw. **140** entstehen<sup>[145, 150]</sup>.

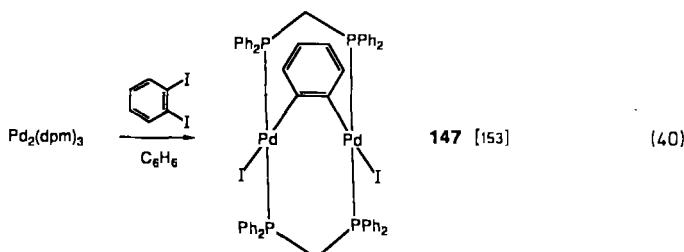
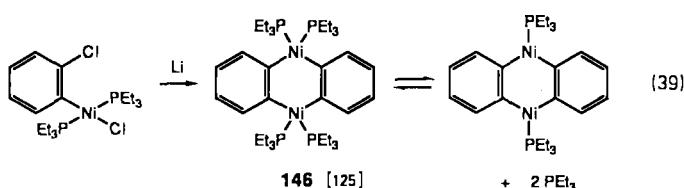
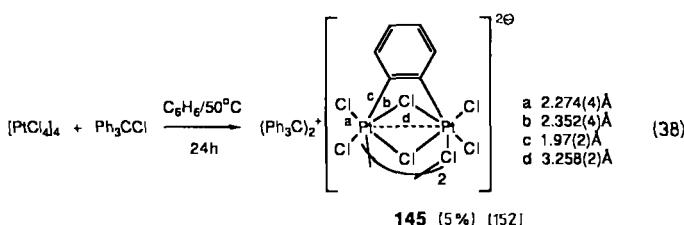
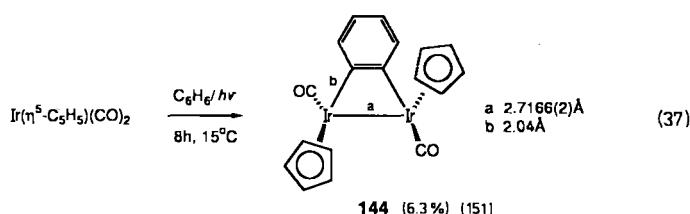
## 6. Zweikernige $\mu_2$ -Dehydrobenzol-Komplexe („ $\mu$ -*o*-Phenylen-Komplexe“)

Bei Verbindungen dieser Klasse ist die C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Gruppe durch zwei  $\sigma$ -Bindungen an zwei Metall-Atome gebunden. Es sind keine systematischen Synthesemethoden entwickelt worden, obwohl die Verbindungen prinzipiell als Vorstufen für einkernige  $\eta^2$ -Dehydrobenzol-Komplexe und für mehrkernige Cluster mit verbrückenden C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Gruppen dienen könnten.

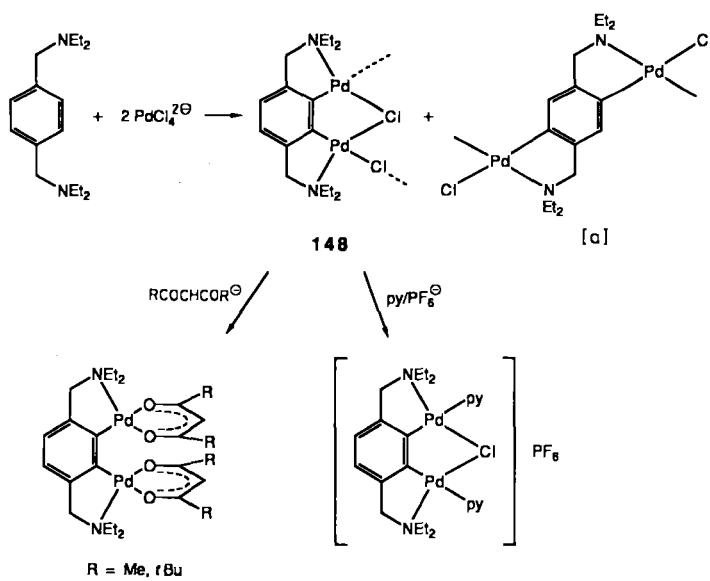
Beim Erhitzen von [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(AsMe<sub>2</sub>Ph)] bilden sich in geringer Ausbeute die zweikernigen  $\mu_2$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Komplexe **141** und **142** neben den dreikernigen  $\mu_3$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Spezies **126** und **127**; **142** entsteht auch beim Erhitzen von [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>(AsMe<sub>2</sub>Ph)]<sup>[139]</sup>. Anders als die dreikernigen Komplexe haben **141** und **142** temperaturunabhängige NMR-Spektren. Ersetzt man die AsMe<sub>2</sub>Ph-Liganden in den Edukten durch entsprechende Phosphor-Liganden, so erhält man keine zweikernigen Komplexe; bei der Umsetzung von [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>7</sub>(PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] **126** mit CO in Nonan unter Rückfluß entsteht jedoch durch Kupplung des C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Ligan- den mit einer der PMe<sub>2</sub>-Gruppen der zweikernige Komplex **143**.



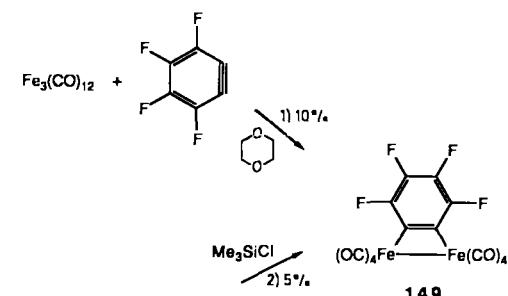
Andere  $\mu$ -*o*-Phenylen-Komplexe (**144–149**) wurden auf verschiedenen Wegen und in unterschiedlichen Ausbeuten erhalten, wie dies in den Gleichungen (37)–(40) und den Schemata 28, 29<sup>[125, 151–156]</sup> zusammengefaßt ist. Komplex **144** entsteht in geringer Ausbeute durch Bestrahlung von



$\text{IrCp}(\text{CO})_2$  in Benzol über eine instabile Hydrido(phenyl)-Komplex-Zwischenstufe [Gl. (37)]<sup>[151]</sup>. Die C-C-Bindungen in der  $C_6\text{H}_4$ -Einheit sind hier durchschnittlich 1.379(3) Å lang. Die Palladium(II)-Komplexe **147** (dpm = Dipivaloylmethan) und **148** werden durch zweifache oxidative Addition von *o*-Diodbenzol an einen Dipalladium(0)-Komplex [Gl. (40)]<sup>[153]</sup> bzw. durch Cyclometallierung (Schema



Schema 28. Synthese einiger substituierter  $\mu$ -*o*-Phenylenpalladium(II)-Komplexe [154]; py = Pyridin. [a] unlöslich.

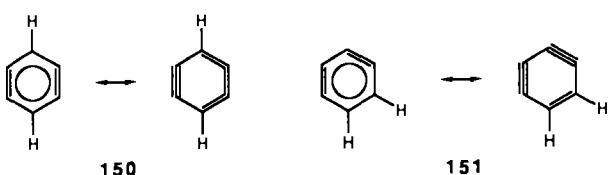


$$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{C}_6\text{F}_5\text{Li} \longrightarrow \text{Li}[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{C}_6\text{F}_5]$$

28)<sup>{154}</sup> erzeugt. Komplex **149** (Schema 29) wird unter anderem offenbar durch direktes Auffangen von Tetrafluordehydronbenzol (aus der Zersetzung von  $C_6F_5MgBr$  in Dioxan) mit  $Fe_3(CO)_{12}$  gebildet<sup>[155, 156]</sup>. Eine ähnliche Reaktion mit  $Co_2(CO)_8$  anstelle von  $Fe_3(CO)_{12}$  liefert eine vierkernige Spezies  $[Co_4(CO)_{10}(C_6F_4)]$ , während aus  $Pt(PPh_3)_4$  kein  $[Pt(PPh_3)_3(C_6F_4)]$  entsteht<sup>[155]</sup>.

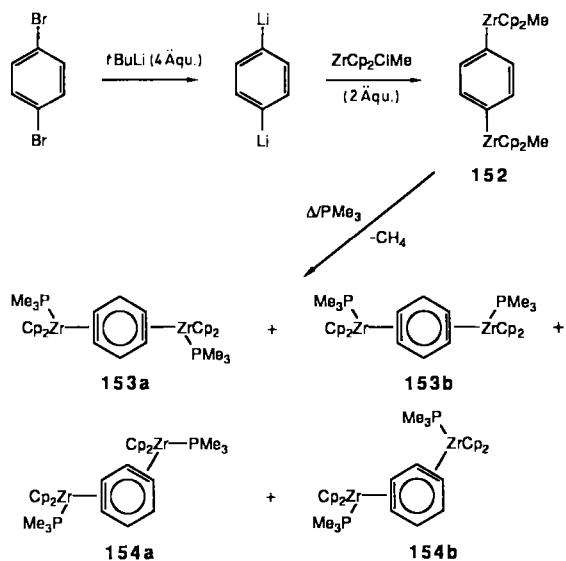
## **7. Metall-Komplexe mit Tetradehydrobenzol und Dimethoxytetradehydrobenzol**

Kürzlich wurde gezeigt, daß die höher ungesättigten Analoga von Dehydrobenzol 1,2,4,5-Tetrahydrobenzol **150** und 1,2,3,4-Tetrahydrobenzol **151**, in Form zweikerniger Metall-Komplexe stabilisiert werden können. Die freien Moleküle wurden nie beobachtet, und theoretische Berechnungen legen nahe<sup>[20]</sup>, daß ihre Ringöffnung zu  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$  energetisch viel günstiger ist als der entsprechende Vorgang für Dehydrobenzol zu  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  und  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ . Jedoch sind 1,2,4,5- und 1,2,3,4-Tetrabromarene brauchbare Tetrahydrobenzol-Vorläufer, die bei Behandlung mit zwei Äquivalenten Organolithium-Reagentien in Gegenwart geeigneter Diene die Bis-Diels-Alder-Addukte bilden<sup>[157]</sup>.

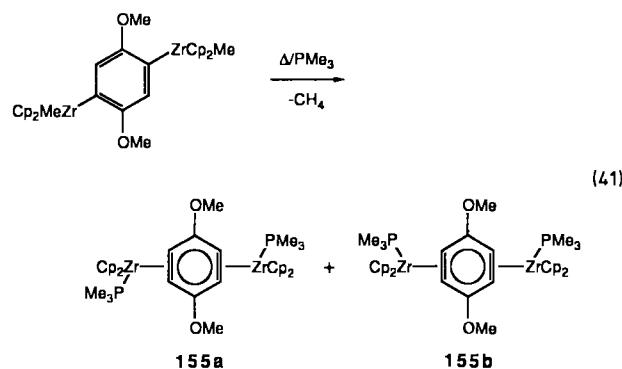


Die Zirconocen-Komplexe von **150** und **151** wurden ähnlich wie der Dehydrobenzol-Komplex **88** hergestellt (Schemma 30)<sup>[158]</sup>: Behandlung von 1,4-Dilithiobenzol mit zwei Äquivalenten  $\text{ZrCp}_2\text{ClMe}$  gibt den *p*-Phenylen-Zirconium-Komplex **152**, welcher beim Erhitzen  $\text{CH}_4$  eliminiert und in Gegenwart von  $\text{PMe}_3$  eine Mischung von zwei Isomerienpaaren bildet. Ein Paar (**153a, b**) enthält 1,2,4,5-Tetrahydrobenzol, das andere (**154a, b**) 1,2,3,4-Tetrahydrobenzol, jeweils an zwei  $\text{ZrCp}_2(\text{PMe}_3)$ -Einheiten gebunden. Die Isomeren jedes Paares unterscheiden sich durch die *anti*- oder *syn*-Anordnung der  $\text{PMe}_3$ -Liganden.

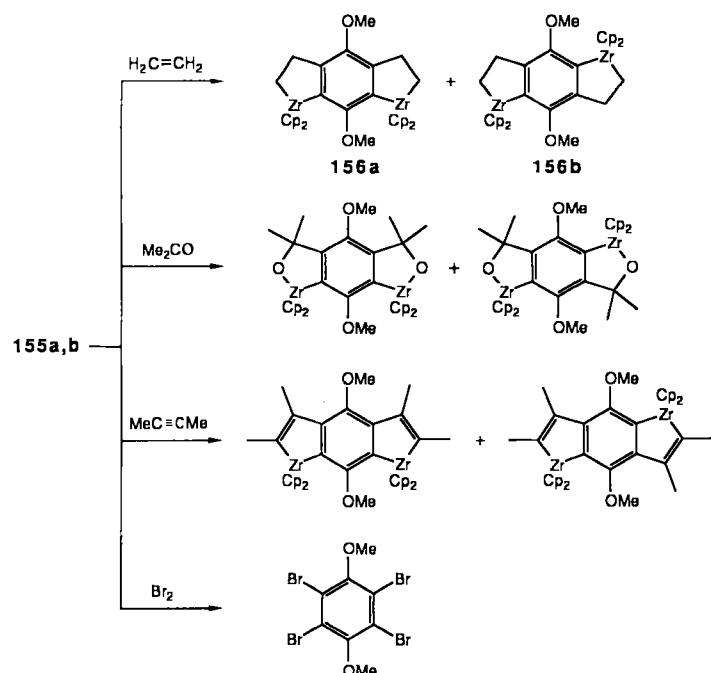
Beim Erhitzen mit Trimethylphosphan ergibt das Dimethoxy-substituierte Analogon von **152** das Isomerenpaar **155 a, b** [Gl. (41)]. Das *anti*-Isomer **155 a** kristallisiert aus dem Reaktionsgemisch; seine Struktur wurde röntgenkristallographisch bestätigt<sup>[158]</sup>. Ungesättigte organische Mo-



Schema 30. Synthese der Tetrahydrobenzol-Zirconocen-Komplexe **153a,b** und **154a,b**.

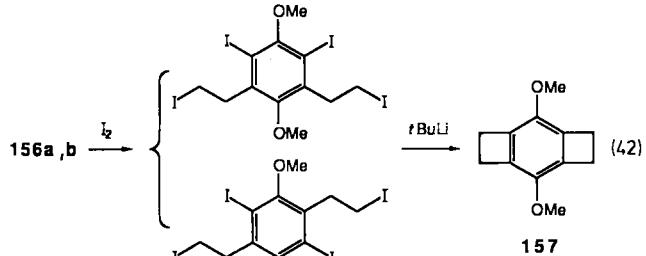


lcküle, z. B. Aceton, 2-Butin und Ethylen, reagieren mit **155a,b** zu Bis(metallacyclen) (Schema 31). Die Verbindungen **156a,b**, die so mit Ethylen erhalten wurden, geben bei

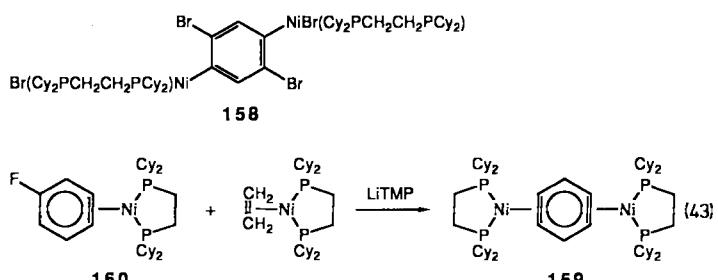


Schema 31. Reaktionen der Tetrahydrobenzol-Biszirconocen-Komplexe **155a,b**.

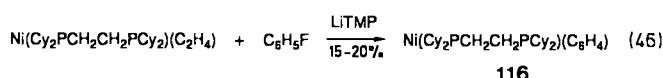
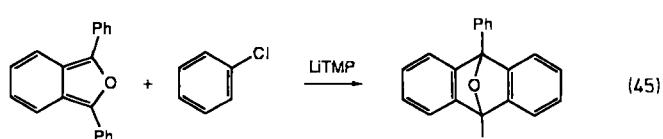
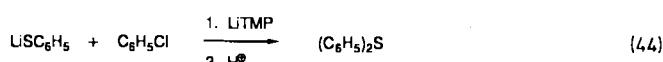
Behandlung mit Iod und *tert*-Butyllithium das Tetrahydrodicyclobutabenzol **157** [Gl. (42)].



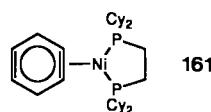
Aus Gründen, die in Abschnitt 4.2. besprochen wurden, ist eine andere Strategie notwendig, um einen Dinickel(0)-Komplex von 1,2,4,5-Tetrahydrobenzol herzustellen. Im Prinzip sollte man erwarten, daß der Dinickel(II)-Komplex **158** mit Alkalimetallen zum Tetrahydrobenzol-Dinickel(0)-Komplex **159** reduziert werden kann, aber alle Versuche, **158** oder seine Analoga durch zweifache oxidative Addition von 1,2,4,5-Tetrabrombenzol an Nickel(0)-Vorstufen herzustellen, schlugen fehl. Jedoch ergibt die Behandlung des 4-Fluordehydrobenzol-Nickel(0)-Komplexes **160** mit Lithiumtetramethylpiperid (LiTMP) im großen Überschuß in Gegenwart von  $[\text{Ni}(\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$  den gelben Feststoff **159** in ca. 60–70% Ausbeute [Gl. (43)]<sup>[159]</sup>.



Dem Erfolg dieser Synthese liegt folgende Beobachtung zugrunde: Wenn Chlorbenzol mit einem stark basischen, aber wenig nucleophilen Reagens wie LiTMP umgesetzt wird, kann das entstehende Dehydrobenzol entweder durch zugesetzte Nucleophile wie  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SLi}$  [Gl. (44)]<sup>[160]</sup> oder als Diels-Alder-Addukt (z. B. mit 1,3-Diphenylisobenzofuran) [Gl. (45)]<sup>[161]</sup> abgefangen werden. Wird bei dieser Reaktion der Nickel(0)-Komplex  $[\text{Ni}(\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$  als Absangreagens verwendet, kann der Dehydrobenzol-Ni<sup>0</sup>-Komplex **116** spektroskopisch beobachtet werden [Gl. (46)],



aber die Ausbeute ist gering (15–20%), und es entstehen weitere, nicht identifizierte Produkte. Wir nehmen an, daß im ersten Schritt der Gleichung 43 der *einkernige* Komplex **161** durch die Einwirkung von LiTMP auf **160** gebildet wird und daß **161** durch den Ethylen-Nickel(0)-Komplex zu **159** abgefangen wird. Die überraschend gute Ausbeute an **159** läßt vermuten, daß **161** langlebiger als Dehydrobenzol sein könnte.



Die Strukturen von **155a** und **159** weisen gleiche Merkmale auf, wobei die Koordinationsgeometrien denen der entsprechenden Dehydrobenzol-Komplexe **88** und **116** ähneln. In beiden Fällen liegen die Metall-Atome etwas außerhalb der Ebene der aromatischen Ringe (**155a** 0.17, **159** 0.08 Å). Die „acetylenische“ C1-C2-Bindung von **155a** ist geringfügig länger als diejenige von **159** (Abb. 3); entsprechendes gilt für die C1-C2-Bindungen in **88** und **116**.

	Bindungsängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
	C1 - C2	1.345(11)	∠ C1 - C2 - C3	121.1(6)
<b>155a</b>	C2 - C3	1.398(11)	∠ C2 - C3 - C4	118.8(7)
<b>155a</b>	C3 - C4	1.401(10)	∠ C6 - C1 - C2	120.1(6)
<b>159</b>	C1 - C2	1.313(12)	∠ C1 - C2 - C3	124.1(9)
<b>159</b>	C2 - C3	1.402(13)	∠ C2 - C3 - C4	112.2(8)
<b>159</b>	C3 - C4	1.417(13)	∠ C6 - C1 - C2	123.6(9)

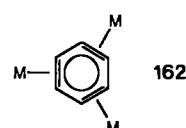
Abb. 3. Vergleich der Bindungsängen [Å] und -winkel [°] der 1,2,4,5-Tetrahydrobenzol-Liganden in **155a** und **159**.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Etliche Methoden für die Synthese thermisch stabiler, aber hochreaktiver einkerniger Komplexe kleiner Cycloalkine und Arine sind entwickelt worden. Diese Verbindungen werden hauptsächlich mit niederwertigen frühen Übergangselementen, z. B. Zr, Nb, Ta, Mo, W sowie mit niederwertigen späten ( $d^{10}$ ) Übergangselementen (Ni, Pt) gebildet. Ungesättigte Moleküle schieben sich bereitwillig in die Dehydrobenzol-Metall-Bindungen von z. B.  $[\text{ZrCp}_2(\text{PMe}_3)(\text{C}_6\text{H}_4)]$  und  $[\text{Ni}(\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCy})(\text{C}_6\text{H}_4)]$  ein, wobei neue Metallacyclen entstehen, die für die organische Synthese nützlich sein könnten. Die Arin-Zirconium-Verbindungen erscheinen in dieser Hinsicht als besonders vielversprechend, weil sie aus aromatischen Monohalogeniden hergestellt werden können, während für die Nickel-Verbindungen schwerer zugängliche *o*-Dihalogenarene benötigt werden. Nur wenige einkernige Komplexe von Dehydrobenzol oder kleinen Cycloalkinen mit den mittleren Übergangselementen sind bekannt, und neue Synthesemethoden dürften für solche Verbindungen notwendig sein<sup>[162–165]</sup>. Eine Möglichkeit ist die Übertragung einer Arin- oder Cycloalkin-Einheit von Zirconium oder Nickel auf ein anderes Metall-Zentrum. Dies könnte zu neuen einkernigen Arin- oder Cycloalkin-Komplexen führen – falls die Übertragung aber unvollständig ist, könnten neue interessante zwei- oder mehrkernige verbrückte Arin- oder Cycloalkin-Komplexe mit verschiedenen Metall-Zentren gebildet werden.

Eine potentiell wertvolle Reaktion ist die Erzeugung von koordinierten Arinen oder Cycloalkinen direkt aus Arenen oder Cycloolefinen durch Wasserstoff-Übertragung auf ein Metall-System. Bislang wurde dies nur mit  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  und dessen Derivaten in geringen Ausbeuten erreicht. Zweifellos haben die bescheidenen Ausbeuten, die Kosten für das Metall und die Reversibilität der Wasserstoff-Übertragung die synthetische Anwendung eingeschränkt.

Prinzipiell scheint es keinen Grund zu geben, weshalb die bislang entwickelten Methoden nicht auch für die Synthese einer Reihe metallstabilisierter Heteroarine und mehrkerniger Arine anwendbar sein sollten. Die Isolierung der ersten Komplexe mit 1,2,4,5-Tetrahydrobenzol weist auch darauf hin, daß sogar noch stärker ungesättigte cyclische Moleküle in ähnlicher Weise stabilisiert werden könnten, und ein naheliegendes Syntheseziel ist an drei Metall-Atome koordiniertes Hexadehydrobenzol **162**<sup>[166]</sup>.



Einer der Autoren (M.A.B.) möchte dem Institute of Molecular Science, Okazaki, Japan, für die Gewährung einer dreimonatigen Gastprofessur danken, die es ermöglichte, einen großen Teil dieses Aufsatzes zu schreiben, sowie Professor Hidemasa Takaya (jetzt Universität Kyoto) und seiner Gruppe für ihre Gastfreundschaft.

Eingegangen am 7. Februar,  
ergänzte Fassung am 5. Mai 1989 [A 735]

- [1] G. Wittig, *Pure Appl. Chem.* 7 (1963) 173.
- [2] G. Wittig, *Angew. Chem.* 77 (1965) 752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 731.
- [3] R. W. Hoffmann: *Dehydrobenzenes and Cycloalkynes*, Academic Press, New York 1967.
- [4] a) H. Viehe (Hrsg.): *Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York 1969; b) R. W. Hoffmann in [4a], S. 1063–1148.
- [5] A. Krebs in [4a], S. 987–1062.
- [6] H. Meier, *Synthesis* 1972, 235.
- [7] E. K. Fields in S. P. McManus (Hrsg.): *Organic Reactive Intermediates*, Academic Press, New York 1973, S. 448.
- [8] M. G. Reinecke in R. A. Abramovitch (Hrsg.): *Reactive Intermediates*, Vol. 2, Plenum Press, New York 1982, S. 367–414.
- [9] M. Nakagawa in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups: The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond, Part 2*, Wiley, New York 1978, S. 635–712.
- [10] T. L. Gilchrist in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, Supplement C: The Chemistry of Triple Bonded Functional Groups, Part 1*, Wiley, New York 1983, S. 383–419.
- [11] A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* 109 (1983) 189.
- [12] G. Wittig, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* 91 (1958) 883.
- [13] M. D. Newton, H. A. Fraenkel, *Chem. Phys. Lett.* 18 (1973) 244.
- [14] M. J. S. Dewar, W.-K. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5569.
- [15] K. Yamaguchi, A. Nishio, S. Yabushita, T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.* 53 (1978) 109.
- [16] J. O. Noell, M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 51.
- [17] W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1420.

- [18] M. J. S. Dewar, G. P. Ford, C. H. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3162.
- [19] C. W. Bock, P. George, M. Trachtman, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 1467.
- [20] a) L. Radom, R. H. Nobes, D. J. Underwood, W.-K. Li, *Pure Appl. Chem.* **58** (1986) 75; b) A. C. Scheiner, H. F. Schaefer III, B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3118.
- [21] R. D. Brown, P. D. Godfrey, M. Rodler, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1296.
- [22] O. L. Chapman, C.-C. Chang, J. Kolc, N. R. Rosenquist, H. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6586; O. L. Chapman, K. Mattes, C. L. McIntosh, J. Pacansky, G. V. Calder, G. Orr, *ibid.* **95** (1973) 613.
- [23] a) J. W. Laing, R. S. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 660. b) Neuere Berechnungen [20, 23c] legen nahe, daß die Bindungslänge C1-C2 tatsächlich 1.25–1.26 Å beträgt und daß die C-C-Streckschwingung dieser Bindung einen Wert von nur 1988 [20a] oder 1965–2010 cm<sup>-1</sup> [20b] hat; eine Bande bei 1860 cm<sup>-1</sup> im Gasphasen-Photoelektronenspektrum von C<sub>n</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> und C<sub>n</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup> wurde dieser Schwingung des neutralen Moleküls zugordnet [23d]. Die Bande bei 2085 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum von Matrix-isoliertem Dehydrobenzol – experimentell von einigen Gruppen bestätigt [23c] – stammt möglicherweise von einer anderen Spezies, die zusammen mit Dehydrobenzol in der Matrix erzeugt wird. Das Problem ist offensichtlich noch ungelöst; c) I. Hillier, M. A. Vincent, M. F. Guest, W. von Niessen, *Chem. Phys. Lett.* **134** (1987) 403; d) D. G. Leopold, A. E. S. Miller, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1379; e) I. R. Dunkin, J. G. McDonald, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 772; H.-H. Nam, G. E. Leroi, *J. Mol. Struct.* **157** (1987) 301; C. Wentrup, R. Blanch, H. Briehl, G. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1874.
- [24] A. Kröbs, W. Cholcha, M. Müller, T. Eicher, H. Pielaertzik, H. Schnöckel, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 5027.
- [25] G. Bieri, E. Heilbronner, E. Kloster-Jensen, A. Schmelzer, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* **57** (1974) 1265.
- [26] H. Schmidt, A. Schweig, A. Kröbs, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1471.
- [27] S. Olivella, M. A. Pericás, A. Riera, A. Solé, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 4160.
- [28] J. Tseng, M. L. McKee, P. B. Shvlin, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5474.
- [29] S. Olivella, M. A. Pericás, A. Riera, A. Solé, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6884.
- [30] O. L. Chapman, J. Gano, P. R. West, M. Regitz, G. Maas, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7033.
- [31] R. W. Strozier, P. Caramella, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 1340; N. G. Rondan, L. N. Domelsmith, K. N. Houk, A. T. Bowne, R. H. Levin, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3237; W. F. Maier, G. C. Lau, A. B. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4724.
- [32] G. Wittig, S. Fischer, *Chem. Ber.* **105** (1972) 3542.
- [33] G. Wittig, H.-L. Dorsch, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **711** (1968) 46.
- [34] T. L. Gilchrist, F. J. Graveling, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 821.
- [35] M. A. Bennett, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1750.
- [36] M. A. Bennett, H.-G. Fick, unveröffentlicht.
- [37] H. Meier, J. Heiss, H. Suhr, E. Müller, *Tetrahedron* **24** (1968) 2307.
- [38] G. Wittig, P. Fritze, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **712** (1968) 79.
- [39] H. Kolshorn, H. Meier, E. Müller, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1469.
- [40] H. Kolshorn, H. Meier, E. Müller, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1589.
- [41] M. A. Bennett, P. B. Donaldson, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 1995.
- [42] R. S. Dickson, P. J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* **12** (1974) 323.
- [43] H. Petersen, H. Meier, *Nouv. J. Chim.* **4** (1980) 687.
- [44] M. A. Bennett, I. W. Boyd, *J. Organomet. Chem.* **290** (1985) 165.
- [45] M. A. Bennett, I. W. Boyd, G. B. Robertson, W. A. Wickramasinghe, *J. Organomet. Chem.* **290** (1985) 181.
- [46] R. Goddard, S. A. R. Knox, F. G. A. Stone, M. J. Winter, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 559.
- [47] J. Knebel, C. P. Morley, G. Wilke, C. Krüger, J. M. Wallis, *J. Organomet. Chem.* **334** (1987) C39.
- [48] M. A. Bennett, G. B. Robertson, P. O. Whimp, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3797.
- [49] E. Müller, G. Odenigbo, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1435.
- [50] K. H. Pannell, A. J. Mayr, R. Hoggard, R. C. Pattersen, *Angew. Chem.* **92** (1980) 650; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 632.
- [51] H. Kimling, A. Krebs, *Angew. Chem.* **84** (1972) 952; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 932.
- [52] A. Krebs, H. Kimling, R. Kemper, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 431.
- [53] H. Irrgartinger, H. Kimling, A. Krebs, R. Mäusbacher, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2571.
- [54] H. Irrgartinger, H. Rodewald, *Angew. Chem.* **86** (1974) 783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 740.
- [55] H. J. Schmitt, K. Weidenhammer, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* **109** (1976) 2558.
- [56] H. J. Schmitt, M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch.* **B28** (1973) 508.
- [57] A. Krebs, B. Jessel, unveröffentlichte Ergebnisse, zit. in [11].
- [58] M. A. Bennett, G. F. Warnock, unveröffentlicht.
- [59] M. A. Bennett, A. Rokicki, *Aust. J. Chem.* **38** (1985) 1307.
- [60] S. L. Buchwald, R. T. Lum, J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7441.
- [61] N. A. Bailey, M. R. Churchill, R. L. Hunt, R. Mason, G. Wilkinson, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1964**, 401; R. L. Hunt, G. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 1270.
- [62] E. K. Ditzel, G. B. Robertson, unveröffentlicht.
- [63] P. G. Gassman, I. G. Cesa, *Organometallics* **3** (1984) 119.
- [64] M. A. Bennett, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 3030; neuere Übersicht: H. C. Bryndza, W. Tam, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1163.
- [65] M. A. Bennett, A. Rokicki, *J. Organomet. Chem.* **244** (1983) C41; *Organometallics* **4** (1985) 180.
- [66] T. G. Appleton, M. A. Bennett, A. Singh, T. Yoshida, *J. Organomet. Chem.* **154** (1978) 369.
- [67] G. B. Robertson, P. O. Whimp, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1051; *J. Organomet. Chem.* **32** (1971) C69.
- [68] G. B. Robertson, P. O. Whimp, *Aust. J. Chem.* **33** (1980) 1373.
- [69] L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, R. Walker, *Acta Crystallogr. B* **35** (1979) 2416.
- [70] B. W. Davies, N. C. Payne, *J. Organomet. Chem.* **99** (1975) 315.
- [71] D. M. P. Mingos in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1982, Kap. 19, S. 59.
- [72] S. Otsuka, A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.* **14** (1976) 245.
- [73] J. L. Templeton, P. B. Winston, B. C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7713; K. Tatsumi, R. Hoffmann, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 466.
- [74] J. L. Templeton, B. C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3288.
- [75] a) F. R. Hartley in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon, Oxford 1982; b) Kap. 39, S. 614, 691.
- [76] S. D. Ittel, J. A. Ibers, *Adv. Organomet. Chem.* **14** (1976) 33.
- [77] Vgl. [75a], Kap. 39, S. 702.
- [78] N. M. Boag, D. M. Grove, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2170.
- [79] R. P. A. Sneeden: *Organochromium Compounds*, Academic Press, New York 1975, S. 284.
- [80] J. Dvorak, R. J. O'Brien, W. Santo, *Chem. Commun.* **1970**, 411.
- [81] C. P. Boekel, J. H. Teuben, H. J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **81** (1974) 371; **102** (1975) 161.
- [82] V. N. Latyava, L. I. Vyshinskaya, V. P. Marin, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **46** (1976) 627.
- [83] H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41** (1968) 750.
- [84] J. Mattia, M. B. Humphrey, R. D. Rogers, J. L. Atwood, M. D. Rausch, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 3257.
- [85] M. D. Rausch, E. A. Mintz, *J. Organomet. Chem.* **190** (1980) 65.
- [86] I. S. Kolomnikov, T. S. Lobeeva, V. V. Gorbatchevskaya, G. G. Aleksandrov, Yu. T. Struchkov, M. E. Vol'pin, *Chem. Commun.* **1971**, 972.
- [87] B. Gautheron, G. Tainturier, S. Pouly, F. Théobald, H. Vivier, A. Laarif, *Organometallics* **3** (1984) 1495.
- [88] V. B. Shur, E. G. Berkovitch, M. E. Vol'pin, B. Lorenz, M. Wahren, *J. Organomet. Chem.* **228** (1982) C36.
- [89] E. G. Berkovitch, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, B. Lorenz, S. Rummel, M. Wahren, *Chem. Ber.* **113** (1980) 70.
- [90] a) G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **134** (1977) 189; b) neuere Übersicht: S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1047.
- [91] G. Erker, K. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3659.
- [92] K. Kropp, G. Erker, *Organometallics* **1** (1982) 1246.
- [93] S. L. Buchwald, A. Sayers, B. T. Watson, J. C. Dewan, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 3245.
- [94] G. Erker, U. Dorf, R. Mynott, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* **97** (1985) 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 584.
- [95] S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7411.
- [96] S. L. Buchwald, B. T. Watson, R. T. Lum, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7137.
- [97] L. E. Schock, C. P. Brock, T. J. Marks, *Organometallics* **6** (1987) 232.
- [98] F. D. Miller, R. D. Sanner, *Organometallics* **7** (1988) 818.
- [99] P. J. Fagan, J. M. Manriquez, E. A. Maatta, A. M. Seyam, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6650.
- [100] G. Erker, T. Mühlenernd, *J. Organomet. Chem.* **319** (1987) 201.
- [101] G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Organometallics* **4** (1985) 1310.
- [102] H. J. R. de Boer, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, J. M. Wallis, C. Krüger, *Angew. Chem.* **98** (1986) 641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 639.
- [103] S. J. McLain, R. R. Schrock, P. R. Sharp, M. R. Churchill, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 263.
- [104] M. R. Churchill, W. J. Youngs, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 1697.
- [105] G. Parkin, E. Bunel, B. J. Bunger, M. S. Trimmer, A. van Asselt, J. E. Bercaw, *J. Mol. Catal.* **41** (1987) 21.
- [106] B. Sarry, V. Dobruskin, H. Singh, *J. Organomet. Chem.* **13** (1968) 1.
- [107] B. Sarry, M. Schön, *J. Organomet. Chem.* **13** (1968) 9.
- [108] B. Sarry, H. Grossmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **359** (1968) 234; frühere Berichte mit Falschformulierungen: H. Funk, W. Hanke, *Angew. Chem.* **71** (1959) 408; B. Sarry, *ibid.* **71** (1959) 776.
- [109] B. Sarry, H. Singh, B. Hahn, R. Schaffernicht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **456** (1979) 181.
- [110] B. Sarry, R. Schaffernicht, *Z. Naturforsch.* **B36** (1981) 1238.
- [111] B. Sarry, P. Velling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **500** (1983) 199.

- [112] R. A. Bartlett, P. P. Power, S. C. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1966.
- [113] L. R. Chamberlain, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1665.
- [114] L. R. Chamberlain, J. L. Kerschner, A. P. Rothwell, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6471.
- [115] J. Arnold, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 704; *Organometallics* **8** (1989) 415.
- [116] L. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 3071.
- [117] E. Vedejs, R. A. Shepherd, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1863; L. A. Paquette, *Chem. Commun.* **1971**, 1076; P. Warner, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 723.
- [118] H. J. S. Winkler, G. Wittig, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 1733.
- [119] C. D. Cook, G. S. Jauhal, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 1464.
- [120] T. L. Gilchrist, F. J. Graveling, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 977.
- [121] R. G. Miller, D. P. Kuhlman, *J. Organomet. Chem.* **26** (1971) 401.
- [122] E. W. Gowling, S. F. A. Kettle, G. M. Sharples, *Chem. Commun.* **1968**, 21; N. A. Bailey, S. E. Hull, R. W. Jotham, S. F. A. Kettle, *ibid.* **1971**, 282.
- [123] M. A. Bennett, T. W. Hambley, N. K. Roberts, G. B. Robertson, *Organometallics* **4** (1985) 1992.
- [124] M. A. Bennett, J. S. Drage, T. Okano, R. Milczarek, N. K. Roberts, H. P. Schwemlein, unveröffentlicht.
- [125] J. E. Dobson, R. G. Miller, J. P. Wiggen, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 554.
- [126] A. Yamamoto: *Organotransition Metal Chemistry*, Wiley, New York 1986, Kap. 6, S. 243.
- [127] A. J. Deeming, *Adv. Organomet. Chem.* **26** (1986) 1.
- [128] A. J. Deeming, M. Underhill, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1415.
- [129] R. J. Goudsmit, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, M. J. Rosales, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2257.
- [130] K. A. Azam, A. J. Deeming, I. P. Rothwell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 91.
- [131] K. A. Azam, C. Choo Yin, A. J. Deeming, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1201.
- [132] M. A. Gallop, B. F. G. Johnson, J. Lewis, A. McCamley, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1071.
- [133] H.-J. Kneuper, J. R. Sharpley, *Organometallics* **6** (1987) 2455.
- [134] C. W. Bradford, R. S. Nyholm, G. J. Gainsford, J. M. Guss, P. R. Ireland, R. Mason, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 87.
- [135] G. J. Gainsford, J. M. Guss, P. R. Ireland, R. Mason, C. W. Bradford, R. S. Nyholm, *J. Organomet. Chem.* **40** (1972) C70.
- [136] C. W. Bradford, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 529.
- [137] M. I. Bruce, G. Shaw, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2094.
- [138] M. I. Bruce, J. M. Guss, R. Mason, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **251** (1983) 261.
- [139] A. J. Deeming, R. E. Kimber, M. Underhill, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2589.
- [140] A. J. Deeming, I. P. Rothwell, M. B. Hursthouse, J. D. J. Becker-Dirks, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1879.
- [141] A. J. Arce, A. J. Deeming, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1155.
- [142] R. D. Adams, D. A. Katahira, L.-W. Yang, *Organometallics* **1** (1982) 235.
- [143] S. C. Brown, J. Evans, L. E. Smart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1021; A. J. Deeming, S. E. Kabir, N. I. Powell, P. A. Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1529.
- [144] S. A. R. Knox, B. R. Lloyd, A. G. Orpen, J. M. Viñas, M. Weber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1498.
- [145] A. J. Canty, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **43** (1972) C35; A. J. Canty, A. J. P. Domingos, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2056.
- [146] J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. W. Matheson, *J. Organomet. Chem.* **97** (1975) C16.
- [147] A. J. Deeming, *J. Organomet. Chem.* **150** (1978) 123.
- [148] A. P. Humphries, S. A. R. Knox, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1710.
- [149] R. Mason, K. M. Thomas, *J. Organomet. Chem.* **43** (1972) C39.
- [150] A. J. P. Domingos, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **36** (1972) C43.
- [151] M. D. Rausch, R. G. Gastinger, S. A. Gardner, R. K. Brown, J. S. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 7870.
- [152] P. M. Cook, L. F. Dahl, D. W. Dickerhoof, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 5511.
- [153] A. L. Balch, C. T. Hunt, C.-L. Lee, M. M. Olmstead, J. P. Farr, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3764.
- [154] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 1808; *Inorg. Chem.* **12** (1973) 1215.
- [155] D. M. Roe, A. G. Massey, *J. Organomet. Chem.* **23** (1970) 547.
- [156] M. J. Bennett, W. A. G. Graham, R. P. Stewart, Jr., R. M. Tugge, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 2944.
- [157] H. Hart, C.-Y. Lai, G. Nwokogu, S. Shamoulian, A. Teuerstein, C. Zlotogorski, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6649; H. Hart, S. Shamoulian, Y. Takehira, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 4427; H. Hart, S. Shamoulian, *ibid.* **46** (1981) 4874; H. Hart, N. Raju, M. A. Meador, D. L. Ward, *ibid.* **48** (1983) 4357.
- [158] S. L. Buchwald, E. A. Lucas, J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4396.
- [159] M. A. Bennett, J. S. Drage, K. D. Griffiths, N. K. Roberts, G. B. Robertson, W. A. Wickramasinghe, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 941.
- [160] R. A. Olofson, C. M. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 582.
- [161] K. L. Shepard, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3371.
- [162] Ein erster derartiger Komplex ist synthetisiert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert worden [163]. Behandlung von *cis*-[RuCl-Me<sub>4</sub>] (L = PMe<sub>3</sub>) mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr gibt *cis*-[Ru(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Me<sub>4</sub>], welches beim Erhitzen in Benzol bei 110 °C Methan eliminiert und den η<sup>2</sup>-Dehydروبenezol-Ruthenium(0)-Komplex [RuL<sub>4</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] **163a** bildet. Die Länge der koordinierten C-C-Bindung in **163a** beträgt 1.355(3) Å. Verbindung **163a** ähnelt mit seiner hohen Basizität den d<sup>10</sup>-Komplexen, unterliegt aber C-H- und C-C-Aktivierungsreaktionen; z. B. wird mit Acetophenon der Metallacyclus [L<sub>4</sub>Ru-*o*-{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)O}] **163b** gebildet, vermutlich durch Eliminierung von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> aus einer Phenyl(O-enolat)-Zwischenverbindung, [L<sub>4</sub>Ru(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sup>2</sup>OC(CH<sub>3</sub>)Ph]. Bemerkenswerterweise wird **163b** auch aus **163a** und Aceton gebildet, eine Reaktion, bei der die C-C-Bindung von Aceton gespalten und Methan eliminiert wird. – Das Ion [FeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sup>0</sup> wurde in der Gasphase bei der Reaktion von Fe<sup>0</sup> mit Chlorbenzol [164] erzeugt, seine Reaktion mit Alkanen wurde FT-massenspektrometrisch untersucht [165].
- [163] J. F. Hartwig, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2717.
- [164] T. G. Dietz, D. S. Chatellier, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4905.
- [165] Y. Huang, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2387.
- [166] Der erste Versuch, einen solchen Komplex zu synthetisieren, wurde beschrieben: S. L. Buchwald, E. A. Lucas, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 397.