

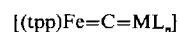
Neuartige Kohlenstoffverbindungen mit „nackten“ C_n-Einheiten

Heinrich Lang *

Eine im Hinblick auf neue Materialeigenschaften^[1] und Modellsysteme für Oberflächencarbide in der heterogenen Katalyse^[2,3] interessante neue Verbindungsklasse hat sich herauskristallisiert: Verbindungen, in denen lineare Kohlenstoffketten C_n (n = 1 – 5) unterschiedliche metallorganische Bausteine verbrücken. Während Verbindungen mit „nackten“ C_n-Einheiten (n = 1, 2, 4) und identischen terminalen Metallkomplexfragmenten bereits gut untersucht sind^[13], wurden Komplexe mit C_n-Brücken (n = 1 – 5), die unterschiedliche Übergangsmetallkomplexbausteine verknüpfen, erst kürzlich zugänglich^[1e, 3–18].

Hinsichtlich der Synthese von Komplexen mit C_n-Brücken ist eine formale Einteilung dieser Verbindungen in diejenigen mit gerader C_{2n}- (n = 1, 2, ...) und solche mit ungerader C_{2n+1}-Gliederzahl (n = 0, 1, 2, ...) möglich.

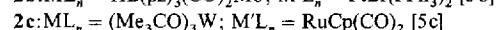
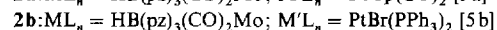
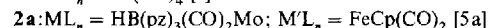
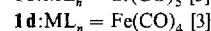
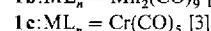
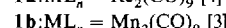
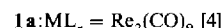
benkomplexes [(tpp)Fe=C=ML_n] (tpp = Tetraphenylporphyrinat) mit [Re(CO)₅]⁺. Die Ausweitung dieses Syntheseverfahrens auf die Carbonylmatalle [Mn(CO)₅]⁺, [Cr(CO)₅]²⁺ und [Fe(CO)₄]²⁺ führte zu den Verbindungen **1b–d**^[3].



1



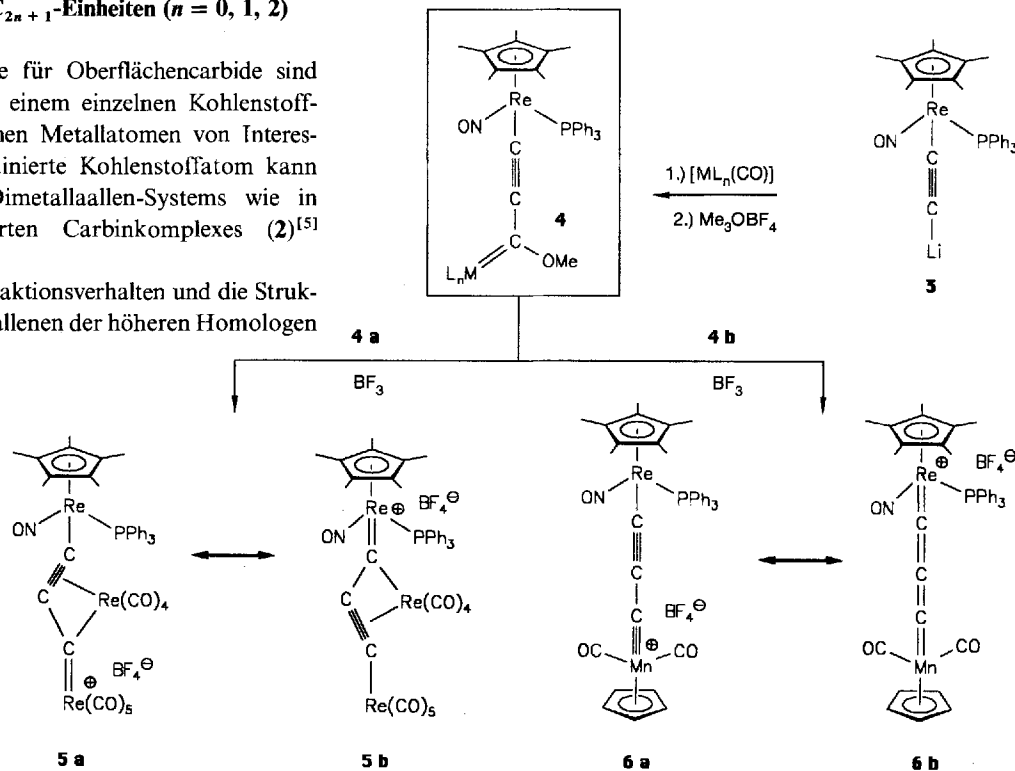
2



Übergangsmetallkomplexe mit C_{2n+1}-Einheiten (n = 0, 1, 2)

C₁-Brücken: Als Modellsysteme für Oberflächencarbide sind Organometallverbindungen mit einem einzelnen Kohlenstoffatom zwischen zwei verschiedenen Metallatomen von Interesse^[1e, 2–5]. Das zweifach koordinierte Kohlenstoffatom kann dabei Bestandteil eines 1,3-Dimetallaallen-Systems wie in **1**^[3,4] oder eines C-metallierten Carbinokomplexes (**2**)^[5] sein.

Während die Synthese, das Reaktionsverhalten und die Strukturmerkmale von 1,3-Dimetallaallen der höheren Homologen des Kohlenstoffs gut untersucht sind^[19–22], gibt es nur wenige Beispiele für isolierte und strukturell charakterisierte Kohlenstoffverbindungen wie **1**^[3,4]. Eine solche Verbindung ist das von W. Beck et al. synthetisierte 1,3-Dimetallaallen **1a**, das die kürzeste, bisher bekannte Metall-Kohlenstoff-Bindung (Fe-C: 161 pm) aufweist^[4]. Erhalten wurde **1a** durch Umsetzung des Dichlorcar-



Schema 1. **4a**: ML_n = Re(CO)₄Re(CO)₅; **4b**: ML_n = CpMn(CO)₂; **4c**: ML_n = W(CO)₅; **4d**: ML_n = Fe(CO)₄.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Lang
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/56-4197

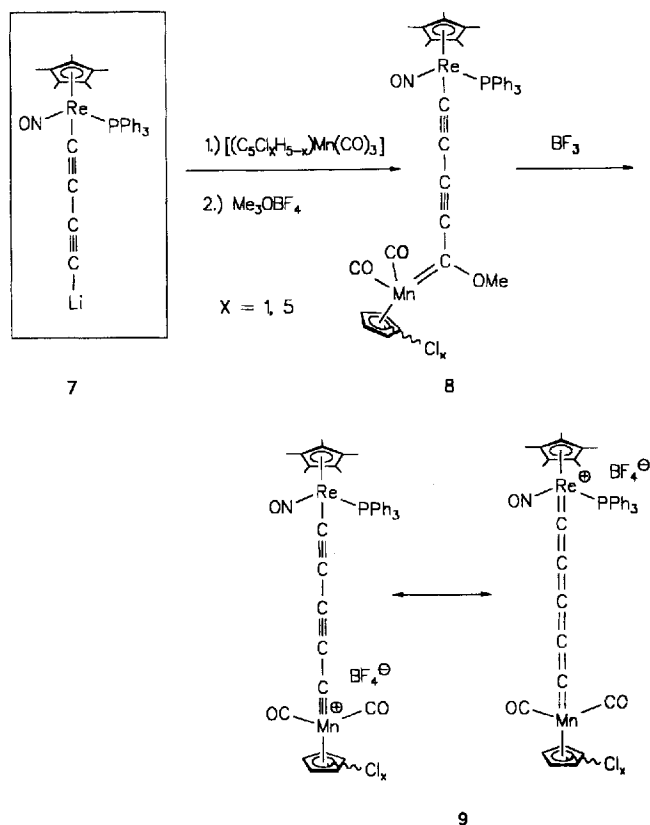
Der Komplex **2a** kann durch nucleophile Substitution von
[[HB(pz)₃](CO)₂Mo≡CCl] (pz = 3,5-Dimethylpyrazolyl) mit

$K[FeCp(CO)_2]$ hergestellt werden^[5a]; **2b** wird durch Umsetzung des analogen Bromcarbins mit „ $Pt(PPh_3)_2$ “ gebildet^[3, 5b]. Ein besonders elegantes Herstellungsverfahren nutzt die alkin-analoge Reaktivität von $[(Me_3CO)_3W \equiv CEt]$, das in der Metathese mit dem Alkincomplex $[Cp(CO)_2Ru-C \equiv CMe]$ den C-metallierten Carbinkomplex **2c** ergibt^[5c].

C₃- und C₅-Brücken: Mit der schon klassischen Fischer-Carben- und -Carbin-Synthese^[6] konnten J. A. Gladysz et al. in einer zweistufigen Reaktionssequenz den Komplex **5** herstellen, der eine neuartige, nichtlineare Form einer C₃-Brücke aufweist (Schema 1)^[7]. Die Herstellung dieser Verbindung gelingt, wenn man den Acetylidkomplex **3** zuerst mit $[Re_2(CO)_{10}]/Me_3OBF_4$ und anschließend mit BF_3 umsetzt. Verwendet man anstelle von $[Re_2(CO)_{10}]$ die einkernigen Carbonylkomplexe $[CpMn(CO)_3]$, $[Fe(CO)_5]$ oder $[W(CO)_6]$, so werden bei analoger Reaktionsführung im ersten Schritt die Verbindungen **4b–d** erhalten; anschließende Umsetzung von **4b** mit BF_3 führt zum kationischen Komplex **6**^[7a], der im Gegensatz zu **5** eine lineare, nur terminal gebundene C₃-Kette aufweist.

Die Struktur der Verbindungen **5** und **6** ist durch Röntgenstrukturanalysen gesichert^[7]. Es zeigte sich, daß **6** am besten durch die „Cumulenformel“ **6b** beschrieben werden kann^[7]. Die Re-C- und C-C-Abstände in **5** entsprechen am ehesten der Grenzstruktur **5b**^[7b]; dies ist in Einklang mit den stärkeren Donoreigenschaften des Ph_3P - und Cp^* -substituierten Rheniumatoms.

Die erfolgreiche Strategie zur Herstellung der Komplexe **5** und **6** ließ sich auf die Synthese der Verbindung **9** mit einer C₅-Kette ausweiten^[8]. Welche der beiden angegebenen Grenzformeln für **9** mehr Gewicht hat, wird erst eine Strukturanalyse zeigen können^[8].

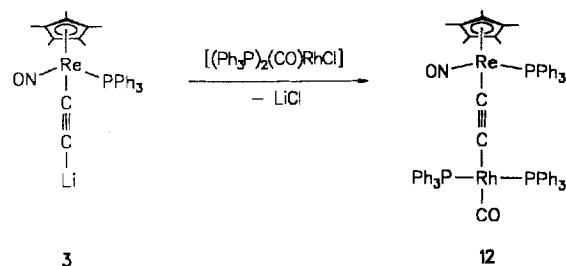


Übergangsmetallkomplexe mit C_{2n}-Einheiten (n = 1, 2)

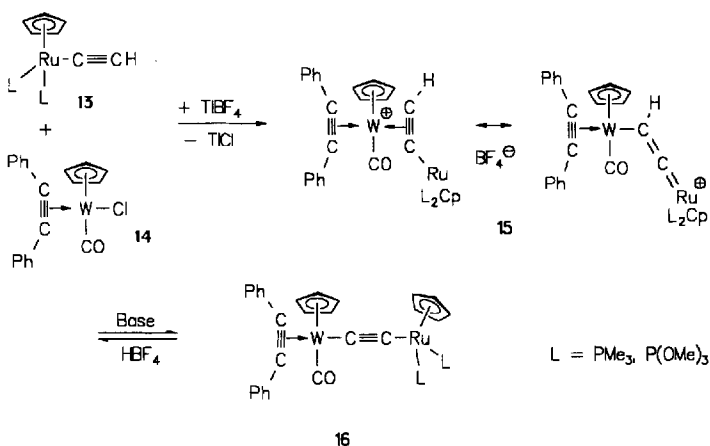
C₂-Brücken: Komplexe mit einer C₂-Brücke bilden eine sich rasch entwickelnde Verbindungsklasse^[3]. Die C₂-Bausteine lassen sich dabei einfach aus Acetylderivaten gewinnen. Dabei entstehen in der Regel Verbindungen, bei denen wie in $[(CO)_5Re-C \equiv C-Re(CO)_5]$ zwei identische metallorganische Substituenten an die C₂-Einheit terminal gebunden sind^[9].

Die Synthese von Verbindungen mit zwei unterschiedlichen Metallkomplexfragmenten am C₂-Baustein erfordert im allgemeinen zunächst die Herstellung der metallorganisch substituierten Alkine. So entsteht **10** durch Umsetzung von $[(Me_3P)_2(Cl)Pt-C \equiv CH]$ mit $[(Me_3P)_2PdCl_2]$ in Gegenwart von Cu^+Cl und $HNEt_2$ ^[10]; **11** bildet sich aus $[Cp(Me_3P)_2Ru-C \equiv CH]$ und $[Cp_2Zr(Cl)(NMe_2)]$ unter Abspaltung von $HNMe_2$ ^[11].

Für die Umsetzung endständig lithierter Alkylbausteine ist die Reaktion des Rheniumkomplexes **3** mit $[(Ph_3P)_2(CO)RhCl]$ zu **12** ein Beispiel^[12].

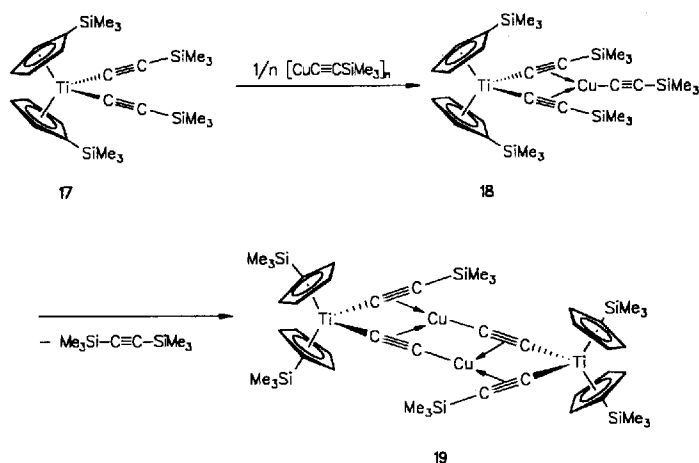


Eine interessante Reaktionssequenz, die schließlich zu Komplex **16** mit linearer C₂-Brücke führt, wurde von J. P. Selegue et al. erarbeitet^[13].

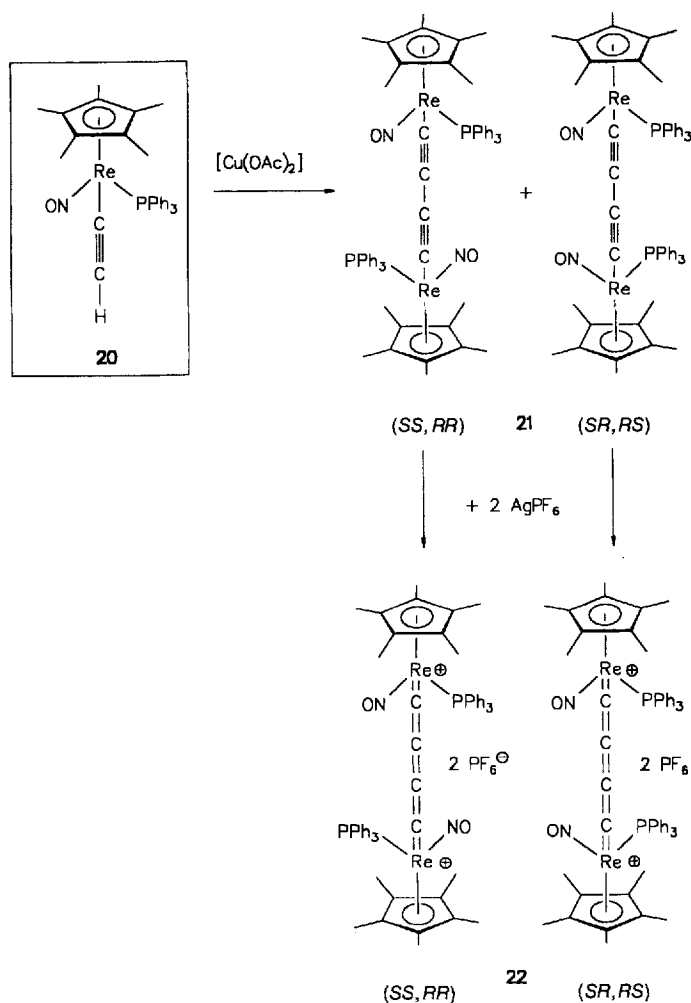


Daß auch aus (Silylalkinyl)komplexen Verbindungen mit unterschiedlichen Metallkomplexfragmenten am C₂-Baustein her-

gestellt werden können, zeigt die Umsetzung von Titankomplex **17** mit $[\text{CuC}\equiv\text{CSiMe}_3]_n$ [14].



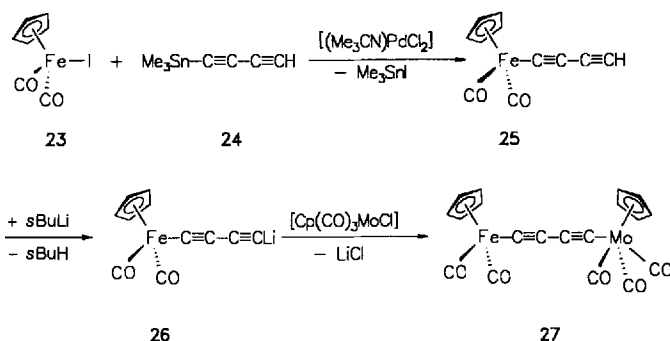
C₄-Brücken: Die elegante Synthese der Verbindung **21** zeigt, daß metallgebundene Alkynylgruppen sich ganz ähnlich kupeln lassen wie freie Alkine. Da die Ausgangsverbindung **20** chiral ist, entstehen zwei Diastereomere, die sich durch Kristallisation trennen lassen [14, 15]. Die Bindungslängen in **21** entsprechen der angegebenen Formulierung des Komplexes mit zwei



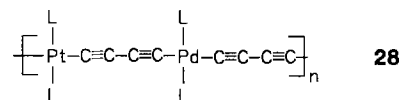
Alkinfunktionen. Durch Oxidation von **21** werden die Dikationen **22** erhalten, deren Re-C- und C-C-Abstände einem Cumulensystem zugeordnet werden können [15].

Verbindungen des Typs **21** sind auch mit einer Reihe anderer metallorganischer Endgruppen bekannt [3]. Herauszuheben sind auch hier Komplexe mit unterschiedlichen terminalen Übergangsmetallfragmenten am 1,3-Butadiin-1,4-diyl-Brückenliganden [13, 16, 17].

Üblicherweise geht man bei der Herstellung von Verbindungen des Typs **27** von Bausteinen aus, die bereits die C_4 -Kette enthalten. Auf diese Weise gelingt die Koordination von unterschiedlichen metallorganischen Endgruppen [16].



Von großem Interesse in bezug auf neue Materialeigenschaften [1] ist die Herstellung von Polymeren, in denen die C_4 -Bausteine in einer fortlaufenden Kette als *trans*-ständige Liganden durch ML_2 -Bausteine verknüpft werden [18]. Naturgemäß eignen sich für solche Verknüpfungen die d^8 -Metalle (M^{II} -Ionen) mit ihrer quadratisch-planaren Koordination. Eine elegante Synthese für solche Verbindungen wurde bereits sehr früh von N. Hagihara et al. beschrieben, die zeigen konnten, daß $[\text{L}_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH})_2]$ mit $[\text{L}_2\text{PdCl}_2]$ ($\text{L} = \text{PBu}_3$) zu den Polymeren **28** reagiert [18a-d]. Auf diese Weise lassen sich unter-

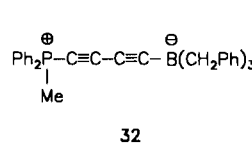
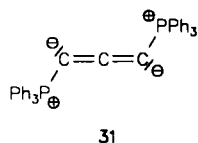
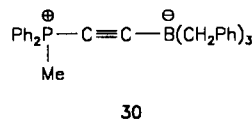
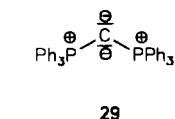


schiedliche Metallbrücken in geordneter Folge in das Polymer einbauen.

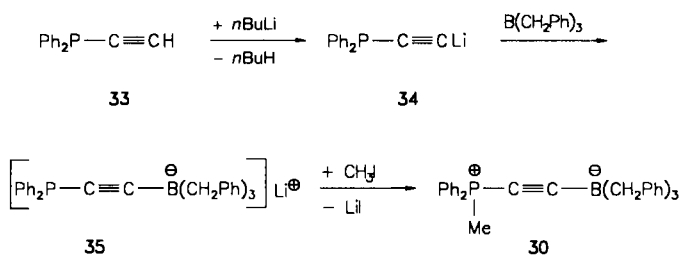
C_n-Ketten ($n = 1-4$) mit terminalen Hauptgruppenelementeinheiten

Polyalkinderivate $\text{X}-\text{C}_n-\text{Y}$, deren terminale Reste X und Y Hauptgruppenelementeinheiten sind, können nach zahlreichen, zum Teil wohl ausgearbeiteten Verfahren hergestellt werden [14]. Besonders interessante Beispiele aus der Phosphorchemie sind die Verbindungen **29-32** [23-25]. Die Chemie dieser Verbindungen wird von den Arbeitsgruppen um H. J. Bestmann und H. Schmidbaur intensiv erforscht.

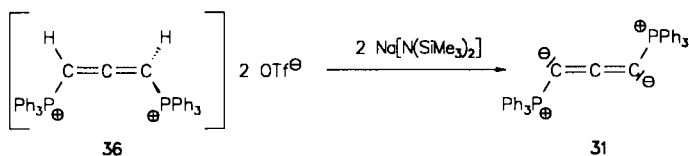
Die Verbindungen mit C_1 - oder C_3 -Baugruppen sind ihrer Natur nach Bis-Ylide. Die Verbindungen mit C_2 - oder C_4 -Einheiten sind Zwitterionen mit weiter voneinander entfernten La-



dungszentren. Als Beispiel für die Herstellung solcher Verbindungen sei die Synthese von **30** beschrieben^[24]. Die röntgenographisch ermittelten Strukturen von **30** und **32** stützen die Formulierung der jeweils angegebenen Valenzstrichformeln^[24, 25].



Während die Herstellung von **30** und **32** in einfacher Weise gelingt, gestaltet sich die Synthese von **31** schwieriger. Erhalten wird **31** durch Umsetzung des Allen-1,3-diylbisphosphoniumsalzes **36** mit zwei Äquivalenten Natrium[bis(trimethylsilyl)amid]^[25].



Ausblick

Die Isolierung der vorgestellten Verbindungen belegt, daß die hochreaktiven Kohlenstoffeinheiten C_n ($n = 1-5$) durch geeignete terminale Baugruppen stabilisiert werden können. Die Synthese dieser neuartigen Verbindungen ist bei solchen mit metallorganischen Substituenten oft überraschend einfach.

Die synthetisierten Alkinkomplexe bieten eine faszinierende Perspektive zur Herstellung neuartiger organischer Verbindungen. Im weiteren Sinne ist es auch denkbar, daß sich alkinhaltige Metallkomplexe mit konjugierten Kohlenstoffbrücken zwischen unterschiedlichen Endgruppen als Signalwandler in der nicht-linearen Optik (NLO) bis hin zu molekularen Drähten einsetzen lassen. Schließlich könnte man sich auch Anwendungen im Bereich der Materialwissenschaften vorstellen, in denen die inhärente mechanische Festigkeit der C_n -Ketten eine wesentliche Rolle spielt.

- [1] Beispielsweise: a) M. H. Chisholm, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 690–691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 673; b) H. S. Nalua, *Appl. Organomet. Chem.* **1991**, *5*, 349–377; c) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101, zit. Lit.; d) G. Frapper, M. Kertesz, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 732–740; e) Y. Zhou, J. W. Seyler, W. Weng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8509–8510.
- [2] Beispielsweise: a) R. B. Anderson, *The Fischer-Tropsch Synthesis*, Academic Press, London **1984**; b) H. Pines, *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*, Academic Press, London, **1981**; c) C. Masters, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 61–103.
- [3] W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 969–996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 923, zit. Lit.
- [4] W. Beck, W. Knauer, C. Robl, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 331–333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 293.
- [5] a) M. Etienne, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2324–2325; b) W. Beck, J. Breitmair, W. Knauer, T. Weidmann, *Transition Metal Carbene Complexes* (Hrsg.: F. R. Kreissl), Kluwer, Dordrecht, **1993**, S. 189–199; c) S. L. Latesky, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4731–4733.
- [6] a) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, VCH, Weinheim, **1983**; b) H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [7] a) W. Weng, J. A. Ramsden, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3824–3825; b) W. Weng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 937–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 891.
- [8] J. A. Gladysz, University of Utah, Salt Lake City, persönliche Mitteilung.
- [9] a) J. Heidrich, M. Steinmann, M. Appel, W. Beck, J. R. Phillips, W. C. Troglor, *Organometallics* **1990**, *9*, 1296–1300; b) W. Beck, B. Niemer, J. Breitmair, J. Heidrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 79–83.
- [10] a) H. Ogawa, T. Joh, S. Takahashi, K. Sonogashira, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1220–1221; b) H. Ogawa, K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Organometallics* **1988**, *7*, 2257–2260; c) K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1179–1181; d) *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 893–894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 851–852.
- [11] a) R. M. Bullock, F. R. Lemke, D. J. Szalda, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3244–3245; b) F. R. Lemke, D. J. Szalda, R. M. Bullock, *ibid.* **1991**, *113*, 8466–8477.
- [12] J. A. Ramsden, W. Weng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5890–5891.
- [13] K. G. Frank, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6414–6416.
- [14] H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, M. D. Janssen, G. van Koten, unveröffentlicht.
- [15] J. W. Seyler, W. Weng, J. Zhou, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1993**, *12*, 3802–3804.
- [16] Beispielsweise: a) A. Wong, P. C. W. Kang, C. D. Tagge, D. R. Leon, *Organometallics* **1990**, *9*, 1992–1994, zit. Lit.; b) S. J. Davies, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. S. Khan, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 243–247.
- [17] N. Le Narvar, C. Lapinte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 357–359.
- [18] a) K. Sonogashira, S. Kataoka, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 319–327; b) N. Hagihara, K. Sonogashira, S. Takahashi, *Adv. Polym. Sci.* **1980**, *41*, 149; c) S. Takahashi, H. Monmoto, E. Murato, S. Kataoka, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1982**, *20*, 565; d) T. Kaharu, H. Matsubara, S. Takahashi, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 145–146; e) J. Lewis, M. S. Khan, A. K. Kakkav, B. F. G. Johnson, T. B. Marder, H. B. Fyle, F. Wittmann, R. H. Friend, A. E. Dray, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 165–176; f) M. S. Khan, S. J. Davies, A. K. Kakkav, D. Schwartz, B. Ling, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *ibid.* **1992**, *424*, 87–97; g) M. S. Khan, D. J. Schwartz, N. A. Paska, A. K. Kakkav, B. Lin, P. R. Raithby, J. Lewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *616*, 121–124; h) S. J. Davies, B. F. G. Johnson, M. S. Khan, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 187–188.
- [19] C. Zybail, D. L. Wilkinson, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 574–575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 583.
- [20] a) W. Gäde, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, 451–460; b) D. Melzer, E. Weiss, *ibid.* **1984**, *263*, 67–73.
- [21] a) J. D. Korp, I. Bernal, R. Hörlein, R. Serrano, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 340–347; b) W. A. Herrmann, H. J. Kneuper, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1060–1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1062; c) *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 445–451; d) *ibid.* **1989**, *122*, 433–436.
- [22] a) F. Ettel, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1525–1527; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1496; b) F. Ettel, G. Huttner, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *397*, 299–307; c) F. Ettel, G. Huttner, L. Zsolnai, C. Emmerich, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 71–87.
- [23] H. Schmidbaur, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1979**, *27*, 620–622, zit. Lit.
- [24] H. J. Bestmann, H. Behl, M. Bremer, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1303–1304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1219.
- [25] H. J. Bestmann, D. Hadawi, H. Behl, M. Bremer, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1198–1200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1205.