

- stark polarisiert ist und wahrscheinlich der Bildung des Bromonium-Ions aus dem  $\pi$ -Komplex entspricht: a) J. E. Dubois, F. Garnier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 241; b) F. Garnier, R. H. Donnay, J. E. Dubois, *ibid.* **1971**, 829.
- [9] Es gibt allerdings auch einige (in der Regel arensubstituierte) Olefine, bei denen die Chlorierung vermutlich nicht über ein Kation verläuft, da die *cis*-Produkte stereospezifisch entstehen. Über den Mechanismus dieser „direkten“ Addition, der vermutlich durch „*cis*-Kollaps“ aus dem  $\pi$ -Komplex entsteht, ist wenig bekannt: a) S. J. Cristol, F. R. Stermitz, P. S. Ramay, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 78, 4939; b) P. B. D. de la Mare, N. V. Klassen, R. Koenigsberger, *J. Chem. Soc.* **1961**, 5285; c) P. B. D. de la Mare, R. Koenigsberger, *ibid.* **1964**, 5327; d) R. C. Fahey, C. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 5172; e) M. D. Johnson, E. N. Trachtenberg, *J. Chem. Soc.* **1968**, 1018.
- [10] G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, V. R. Gadgil, A. P. Marchand, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3575.
- [11] G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, F. Marioni, R. Abrosetti, R. S. Brown, H. Slebocka-Tilk, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2640.
- [12] Durch Solvolyse erzeugte Bromonium-Ionen von Cyclohexen und Cyclopenten können ebenfalls  $\text{Br}^+$  auf Olefine übertragen: R. S. Brown, R. Geyde, H. Slebocka-Tilk, J. M. Buschek, K. R. Kopecky, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4515.
- [13] H. Slebocka-Tilk, R. G. Ball, R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4504.
- [14] M. Cossi, M. Persico, J. Tomasi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5373.
- [15] a) E. Kochanski, *Quantum Theory Chem. React. 1980–1982* **1981**, 2, 177–91; b) J. Prissette, G. Seger, E. Kochanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6942; c) R. A. Poirier, P. G. Mezey, K. Yates, I. G. Csizmadia, *J. Mol. Struct.* **1981**, 85, 153; d) A. C. Hopkinson, M. H. Lien, K. Yates, I. G. Csizmadia, *Theor. Chim. Acta* **1977**, 44, 385; e) S. Yamabe, T. Minato, S. Inagaki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 532.
- [16] Nach Rechnungen von E. Kochanski werden weniger als 0.04 Elektronen übertragen. Der größte Teil der Stabilisierung gegenüber den Produkten von etwa 3.7 kcal mol<sup>-1</sup> ist auf die Dispersionsenergie zurückzuführen; siehe Lit. [15a].
- [17] L. Ferdinand, B. Neland, *J. Mol. Struct.* **1973**, 16, 205.
- [18] Der UV-spektroskopische Nachweis als kurzelbige Zwischenstufe in Lösung gelang auch bei Raumtemperatur: Lit. [7]; siehe auch a) R. S. Brown, H. Slebocka-Tilk, A. J. Bennet, G. Bellucci, R. Bianchini, R. Ambrosetti, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6310; b) S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 4116.
- [19] A. C. Legon, C. A. Rego, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86, 1915.
- [20] Einige Halogenwasserstoff-Lewis-Base-Komplexe wurden mit der gleichen Methode untersucht: a) A. C. Legon, D. G. Lister, H. E. Warner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8177; b) A. C. Leon, C. A. Rego, A. L. Wallwork, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 3050.
- [21] H. I. Bloemink, K. Hinds, A. C. Legon, J. C. Thorn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1321.
- [22] H. I. Bloemink, K. Hinds, A. C. Legon, J. C. Thorn, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 223, 162.
- [23] a) W. Jäger, Y. Xu, M. C. L. Gerry, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 3685; b) S. Blanco, A. C. Legon, J. C. Thorn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, im Druck.
- [24] A. C. Legon, D. G. Lister, J. C. Thorn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 757.
- [25] A. C. Legon, H. E. Warner, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 3827.
- [26] A. C. Legon, J. C. Thorn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89, 4157.
- [27] H. Bloemink, K. Hinds, A. C. Legon, J. C. Thorn, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1512.
- [28] H. I. Bloemink, K. Hinds, A. C. Legon, J. C. Thorn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1229.
- [29] S. Blanco, A. C. Legon, J. C. Thorn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 1365.
- [30] Zum Vergleich: Die Kraftkonstante  $k_s$  einer C-C-Bindung beträgt etwa 450 N m<sup>-1</sup>.
- [31] R. Herges, unveröffentlicht, MP2/6-31G\*-Niveau.
- [32] H. Hopf, R. Hänel, P. G. Jones, P. Bubenitschek, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1369.
- [33] G. Bellucci, R. Bianchini, C. Chiappe, D. Lenoir, *12th Conference on Physical Organic Chemistry (IUPAC)* Aug. 29, Padova, Italien, **1994**.

## Einkernige Tris(aren)metall-Komplexe\*

Ulrich Zenner \*

Fast vierzig Jahre ist es her, daß Fischer und Hafner mit Bis( $\eta^6$ -benzol)chrom den ersten  $\pi$ -Arenkomplex gezielt herstellten und als solchen charakterisierten konnten<sup>[1]</sup>. Kann es da heute noch etwas bemerkenswert Neues in diesem Bereich der Chemie geben? Seit dieser wegweisenden Arbeit hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Bindungsweise und die Zahl der Arenliganden pro Metallatom zu variieren. Ersteres gelang nach einiger Zeit, doch erst vor kurzem konnte ein einkerniger Komplex mit drei Arenliganden synthetisiert werden<sup>[2]</sup>. Das ist bei der großen Forschungsintensität in der Organometallchemie sehr erstaunlich, so daß es sich lohnt, die Dinge etwas näher zu betrachten. Ist der Elektronenbedarf des Zentralmetalls gering, so können koordinierte Arene die cyclische Delokalisation ihrer  $\pi$ -Elektronen aufgeben und nur einen Teil dieser Elektronen in die Wechselwirkung mit dem Metall einbringen. Unter Verlust der Planarität koordinieren Arene beispielsweise als  $\eta^4$ -Liganden, wenn dadurch ein Überschreiten der 18-Valenzelektronen-Konfiguration für einen Übergangsmetallkomplex vermieden wird. Das geht bei kondensierten Arenen relativ leicht, doch sind auch stabile Komplexe mit monocyclischen Arenliganden

bekannt und strukturell charakterisiert, bei denen eine analoge  $\eta^4$ -Koordination vorliegt<sup>[3]</sup>. Die Ursache für die bevorzugte  $\eta^4$ -Koordination polycyclischer Liganden liegt in den unterschiedlichen Resonanzenergien der  $\pi$ -Elektronen für die  $\eta^4$ -koordinierten Arene, die für Benzol und seine Derivate besonders ungünstig sind<sup>[4]</sup>. Bei Naphthalinderivaten wird im Falle der  $\eta^4$ -Koordination die gebundene 4 $\pi$ -Untereinheit elektronisch fast vollständig von der freien 6 $\pi$ -Untereinheit getrennt, was sich in den spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften widerspiegelt. Man kann solche Verbindungen daher als benzoanellierte 1,3-Cyclohexadien-Komplexe auffassen, die NMR- und UV-Spektren von 1,3-Cyclohexadien-Komplexen und die der entsprechenden Untereinheiten sind denen der  $\eta^4$ -Naphthalin-Komplexe sehr ähnlich. Auch die Diederwinkel zwischen den gebundenen und den nicht gebundenen Ligandteilen liegen für beide Substanzklassen im gleichen Bereich<sup>[5]</sup>.

Innerhalb einer Übergangsmetalltriade nimmt die Stabilität von  $\eta^4$ -Arenkomplexen im allgemeinen mit der Ordnungszahl des Zentralmetalls zu. Das kann man beispielsweise an den Zersetzungspunkten der ( $\eta^4$ -Benzol)( $\eta^6$ -benzol)metall(0)-Komplexe (Metall = Fe, Ru, Os) ablesen. Der Eisenkomplex zerfällt bei ca. –50 °C, der Rutheniumkomplex bei 0 °C, das dynamische Verhalten des Osmiumkomplexes kann bis etwa 100 °C NMR-spektroskopisch untersucht werden<sup>[6]</sup>. Außerdem weichen 3d-Met-

\* Prof. Dr. U. Zenner

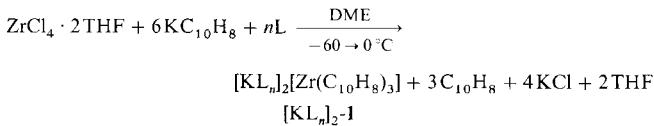
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen  
Telefax: Int. + 9131/857-367

talle eher der Bildung von  $\eta^4$ -Arenkomplexen aus und bilden im Gegensatz zu den schweren Homologen paramagnetische 20-Valenzelektronen(VE)-Komplexe mit einem  $\eta^6$ -gebundenen Liganden. So ist Bis(hexamethylbenzol)eisen ein 20-VE-Sandwichkomplex mit zwei ungepaarten Elektronen, während das diamagnetische Bis(hexamethylbenzol)ruthenium ein typischer ( $\eta^4$ -Aren)( $\eta^6$ -aren)metall-Komplex ist<sup>[7]</sup>.

Die Synthese von  $\pi$ -Arenkomplexen gelingt über drei prinzipielle Wege, dem Ligandenaustausch unter Erhaltung der Oxidationsstufe des Zentralmetalls (geeignet für kationische Komplexe), dem Ligandenaustausch unter reduzierenden Bedingungen (kationische, anionische und neutrale Komplexe) und der Direktsynthese durch Metaldampf-Ligand-Cokondensation (neutrale Komplexe). Bei den Reaktionen unter reduzierenden Bedingungen hat die Verwendung von Aren-Anionen in jüngster Zeit zu besonderen Erfolgen geführt, denn diese können gleichzeitig die Reduktion und den Austausch Halogen-Aren bei den üblicherweise eingesetzten Metallhalogeniden übernehmen. Werden mehr Reduktionsäquivalente eingesetzt als es der Oxidationsstufe des Metalls entspricht, so öffnet sich ein eleganter Weg zu Arenmetallaten.

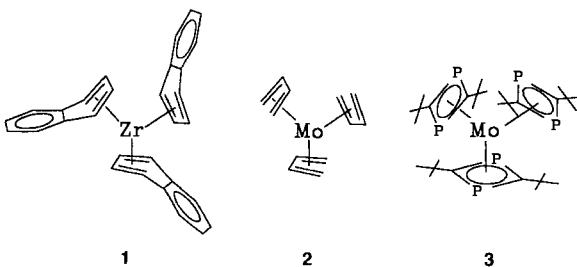
Aufmerken ließ zunächst die Darstellung von Bis( $\eta^6$ -aren)titanat(1-) aus  $TiCl_4 \cdot 2THF$  und Biphenyl-Anionen<sup>[8]</sup>, mit der erstmals eine Alternative zur Metaldampfsynthese für die als potentielle Katalysatoren interessanten Bis(aren)titan-Derivate angeboten wurde.

Bei der Umsetzung von  $ZrCl_4 \cdot 2THF$  mit  $KC_{10}H_8$  in Gegenwart von [2.2.2]Cryptand oder [15]Krone-5 (Schema 1) erhielten



Schema 1.  $n = 1$ ,  $L = [2.2.2]\text{Cryptand}$ ;  $n = 2$ ,  $L = [15]\text{Krone-5}$ ; DME = 1,2-Dimethoxyethan.

Ellis und Jang nun überraschenderweise Polyether-stabilisierte Dikaliumsalze von Tris( $\eta^4$ -naphthalin)zirconat(2-) <sup>[2]</sup> 1, die in mehrfacher Hinsicht weiteres Interesse verdienen:



– Es handelt sich um den ersten Tris(aren)metall-Komplex mit drei unabhängigen Arenliganden – die Koordination von drei neutralen Arenliganden ist bislang nur in Form einer  $\eta^{18}$ -Koordination der Hauptgruppenelement-Kationen  $Ga^+$ ,  $Ge^{2+}$  und  $Sn^{2+}$  im Innenraum von [2.2.2]Paracyclophan realisiert worden<sup>[9]</sup>. Dieser makrocyclische Ligand bildet einen relativ flexiblen Käfig, der die recht schwache Wechselwirkung mit den Kationen unterstützt.

– Es widerspricht der bisherigen Erfahrung, daß Arenliganden  $\eta^4$  koordinieren, ohne daß einfach nachvollziehbare elektronische Gründe ersichtlich sind. Das erwartete Produkt der in Schema 1 formulierten Umsetzung war das weiterhin unbekannte Bis( $\eta^6$ -naphthalin)zirconat(2-), welches zu Bis( $\eta^6$ -naphthalin)molybdän<sup>[10]</sup> und Bis(naphthalin)titanat(2-)<sup>[11]</sup> analog sein sollte.

– Aus der zuvor angesprochenen Beziehung der  $\eta^4$ -gebundenen Naphthalinliganden zu koordinierten *cis*-1,3-Dienen erwartet man eine Verwandtschaft mit Tris(dien)metall-Komplexen. Entsprechende Dienmetallate sind noch nicht bekannt, doch weist das zu Zirconat(2-) isoelektronische Molybdän(0) in Tris(butadien)molybdän **2** genau die gleichen Strukturmerkmale auf wie **1**<sup>[12]</sup>. In beiden Fällen sind die Donorzentren trigonal-prismatisch um die Zentralmetalle angeordnet mit Metall-C-Abständen, die im jeweils normalen Bereich für koordinierte Olefine liegen.

– Das leicht zugängliche Salz **K<sub>2</sub>-1** ist ein interessantes Edukt für anionische Zirconiumverbindungen wie  $K_2[Zr(CO)_6]$ <sup>[12]</sup>. Der Naphthalin-Effekt<sup>[10]</sup> bedingt die leichte Substituierbarkeit der Arenliganden. Ähnliches ist allgemein für Naphthalinmetallate zu erwarten, die in größerer Zahl als bislang bekannt auf analogen Wegen zugänglich sein sollten.

– Die isoelektronische Beziehung  $Zr^{-II}/Mo^0$  regt zu Spekulationen über die weitere Chemie von Metallaten an. Kürzlich wurde über die Darstellung des Tris( $\eta^4$ -1,3-diphosphet)-molybdän-Derivats **3** berichtet<sup>[13]</sup>, in dem ein  $Mo^0$ -Zentrum von drei Heterocyclen umgeben ist.

Fazit: Man darf auf eine rasche und hochinteressante Entwicklung der Arenmetallat-Chemie gespannt sein.

**Stichworte:** Arenkomplexe · Titanverbindungen · Zirconiumverbindungen · Metallate

- [1] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch. B* **1955**, *10*, 665.
- [2] M. Jang, J. E. Ellis, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2036; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1965.
- [3] Übersicht: E. L. Muettterties, J. R. Bleeke, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 499; ausgewählte Beispiele: J. O. Albright, L. D. Brown, S. Datta, J. K. Kouba, S. S. Wreford, B. M. Foxman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5518; W. L. Gladfelter, J. W. Hull, *Organometallics* **1984**, *3*, 605; R. D. Rieke, W. P. Henry, J. S. Arney, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 420.
- [4] W. C. Herndon, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1538.
- [5] H. Schäufele, D. Hu, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Organometallics* **1989**, *8*, 396.
- [6] M = Fe: P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1033; P. D. Morand, C. G. Francis, *Organometallics* **1985**, *4*, 1653; M = Ru: E. O. Fischer, C. Elschenbroich, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 162.; P. L. Timms, R. B. King, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 896; M = Os: J. A. Bandy, M. L. H. Green, D. O'Hare, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2477.
- [7]  $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Fe]$ : E. O. Fischer, F. Röhrscheid, *Z. Naturforsch. B* **1962**, *17*, 483.  $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru]$ : G. Huttner, S. Lange, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 2049.
- [8] D. W. Blackburn, D. Britton, J. E. Ellis, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1495. Fast zeitgleich wurde die Reduktion von  $TiCl_4$  mit  $K[BEt_3H]$  in Gegenwart von Arenen beschrieben, die zu Bis(aren)titan-Derivaten führt: H. Bönnemann, B. Korall, *ibid.* **1992**, *104*, 1506 bzw. **1992**, *31*, 1490.
- [9] H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 338; T. Probst, O. Steigelmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *ibid.* **1990**, *102*, 1471 bzw. **1990**, *29*, 1397.
- [10] N. P. D. Thi, S. Spicher, P. Puglia, G. Bernardinelli, E. P. Kündig, P. L. Timms, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 2593, zit. Lit.
- [11] J. E. Ellis, D. W. Blackburn, P. Yuen, M. Jang, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11616. Die Bindungsweise der Liganden in  $[Ti(C_8H_{10})_2]^{2-}$  ist noch nicht geklärt.
- [12] P. S. Skell, M. J. McGlinchey, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 195.
- [13] F. G. N. Cloke, K. R. Flower, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 489.