

Metallorganische „Kohlenstoffstangen“ – ein Längenrekord

Uwe H. F. Bunz*

Kürzlich erschienen an dieser Stelle ein Aufsatz von Beck et al.^[1] und ein Highlight von Lang^[2], in denen Synthese, Chemie und Eigenschaften neuartiger, C_n-verbrückter (n = 1–5), zweikerniger Komplexe mit gleichen oder verschiedenen Metallzentren referiert wurden. Die komplexierten „Kohlenstoffstangen“ können als „molekulare Drähte“ aufgefaßt werden^[3] und sind attraktive Verbindungen, an denen sich elektronische, optische und elektrochemische Wechselwirkungen zweier metallorganischer Zentren studieren lassen; auch handelt es sich um Ausschnitte der lange gesuchten eindimensionalen Kohlenstoffmodifikation Carbin (auch Chaoit genannt), die an ihren Enden durch Metallkomplexfragmente stabilisiert sind^[4]. Beide Aspekte sind sowohl für die Synthesechemie als auch für die Materialforschung von Interesse.

Wie in Abbildung 1 gezeigt ist, existieren die neutralen Verbindungen in mehreren Formen (A–D), wobei die mit einer ungeraden Zahl an C-Atomen nur in Form B (cumulenartig) oder D (carbinartig) vorliegen. Stabiler allerdings scheinen Ver-

aufweisen. Nun sind Verbindungen dieses Typs mit 8, 10, 12, 16 und 20 C-Atomen zugänglich.

Zum Aufbau von Acetylenen der Form A mit acht bis zwanzig C-Atomen bedienen sich Gladysz et al. eines Baukastensystems, bei dem ausgehend von (luftstabilem!)^[5a] **1** durch eine Eglinton-Kupplung (Cu(OAc)₂/Pyridin/80 °C)^[8a] das Dimer **5** in 70 %

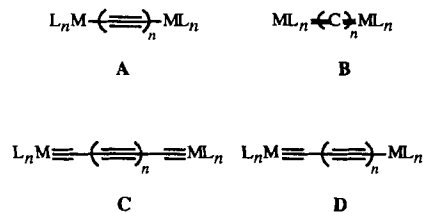
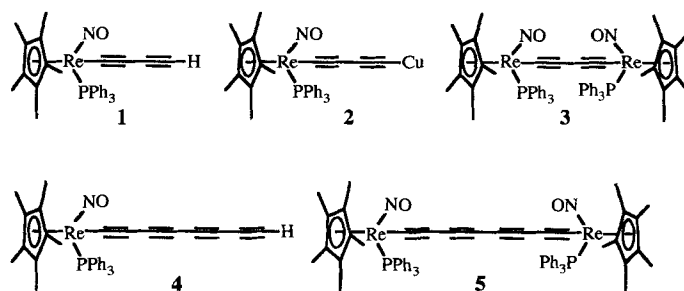
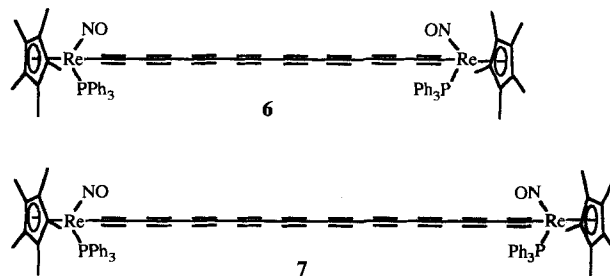


Abb. 1. Mögliche M-C-Bindungen in Polyinen und Cumulen.

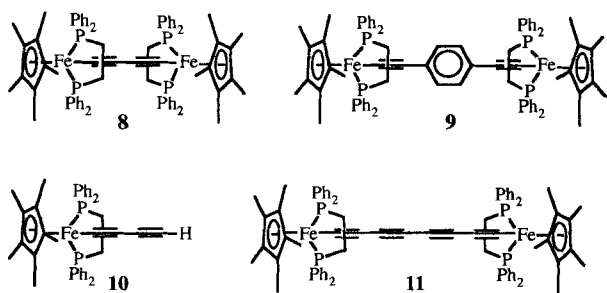
Ausbeute erhalten werden konnte. Es erstaunt, wie robust die Rhenium-Kohlenstoff-Bindung ist, die diese vergleichsweise extremen Synthesbedingungen unbeschadet übersteht. Wurde **1** mit dem kürzeren Homologen {Re}–C≡C–H nach Eglinton^[8a] gekuppelt, so konnte {Re}–C≡C–C≡C–C≡R–{Re} in 44 % Ausbeute isoliert werden. **1** ist auch in anderer Hinsicht nützlich. Metalliert man mit BuLi und setzt nachfolgend mit CuI um, so erhält man das Cuprat **2**, das unter Verwendung eines Amins als Lösungsmittel mit Br–C≡C–C≡C–SiMe₃ nach Cadiot-Chodkiewicz^[8, 9] und nachfolgender Behandlung mit K₂CO₃ in Methanol die nur mäßig empfindliche Verbindung **4** ergibt. Eine erneute Eglinton-Kupplung liefert in 70 % Ausbeute **6**, während die Eglinton-Kupplung von {Re}–(C≡C)₅–H, das analog synthetisiert wurde, zur Isolierung des Decains **7** in 41 % Ausbeute mit einer C₂₀-Kette führt. Die von Gladysz et al. synthetisierten Polyine sind die längsten



[*] Dr. U. H. F. Bunz
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, D-55021 Mainz
Telefax: Int. + 6131/379-100

dieser Art. In frühen Arbeiten von Ingold und Walton^[8] wurde zwar die Synthese von bissilylgeschützten Polyinen mit bis zu 14 Dreifachbindungen beschrieben; sie sind aber nie vollständig charakterisiert worden.

Während Gladysz' Produkte durch extensive Nutzung kupferkatalysierter Kupplungen zugänglich sind, konnten Lapinte et al. einen durch eine Butadiin-Einheit verbrückten zweikernigen Komplex über eine Radikaldimerisierung erhalten^[6b]: Oxidierte man $\{\text{Fe}\}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ($\{\text{Fe}\} = \text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})$; dppe = Bis(diphenylphosphanyl)ethan) mit Ferroceniumhexafluorophosphat, so dimerisierte das Radikalkation zu $[\{\text{Fe}\}=\text{C}=\text{CH}-\text{HC}=\text{C}=\{\text{Fe}\}](\text{PF}_6)_2$. KOtBu reagiert in THF mit diesem Dikation zum Butadiin-Komplex **8**.



Um an Eisenzentren geknüpfte Polyineinheiten zu erhalten, wurde $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}]$ mit $\text{Li}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ alkyliert; photochemischer Ligandentausch mit dppe und Desilylierung mit Bu_4NF lieferte **10**, das in 80 % Ausbeute nach Eglinton zu **11** dimerisiert wurde. Kupferkatalysierte Kupplungen funktionieren auch an diesen im Vergleich zu den Systemen von Gladysz oxidationsempfindlicheren Verbindungen ohne Probleme. Sehr erfreulich ist, daß die aus der Chemie organischer Acetylene bekannten Konzepte und Reaktionen sich problemlos in die Metallorganik übertragen lassen^[8, 9].

Die Untersuchung von durch den Raum und über Bindungen (via C_n -Liganden) vermittelten Redox-Wechselwirkungen von Organometallfragmenten ist von grundsätzlichem Interesse. Beide können an den vorgestellten metallorganischen Polyinen durchgeführt werden. Das Ausmaß der Ladungsdelokalisierung zwischen den beiden Metallzentren und deren Auswirkung auf die Bindungssituation im Liganden in einfach oxidierten, formal gemischavalenten Komplexen läßt sich durch eine Kombination von Analysemethoden (z.B. Cyclovoltammetrie, IR-Spektroskopie, Einkristallstrukturanalyse) untersuchen.

Die elektrochemisch ermittelten Oxidationspotentiale der zweikernigen Komplexe und ihre energetische Aufspaltung in Abhängigkeit von der Kettenlänge und dem Typ des untersuchten metallorganischen Fragments sind wichtige Kenngrößen. Besonders eingehend wurde der C4-Komplex **8** untersucht, der cyclovoltammetrischen Messungen zufolge zwei Einelektronen-oxidationen bei -0.675 und $+0.045$ V eingeht. Die Differenz der Oxidationspotentiale von 0.72 V belegt eine starke, über den Liganden verlaufende Wechselwirkung beider Metallzentren in **8**. Es gelang, das Radikalkation von **8** im präparativen Maßstab zu erhalten und eine Einkristallstrukturanalyse auszuführen; es weist ein Inversionszentrum auf, die C4-Brücke ist leicht S-förmig gekrümmt, und die C-C-Bindungen behalten mit Längen

von $1.24(1)$ und $1.36(1)$ Å weitgehend ihren Dreifach- bzw. Einfachbindungscharakter. Dieses etwas unerwartete Ergebnis (starke Elektronendelokalisierung ohne Bindungslängenausgleich) wird durch IR-Daten gestützt, die eine Verschiebung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu **8** zeigen.

Das von Gladysz et al. beschriebene Oxidationsprodukt von **3**, $[\{\text{Re}\}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\{\text{Re}\}]^+$, zeigt ebenfalls eine starke elektronische Wechselwirkung ($E_1 = 0.11$, $E_2 = 0.64$ V, $\Delta E = 0.53$ V) der Metallzentren, allerdings muß bei diesem Kation den IR-Daten zufolge auf eine deutliche Erniedrigung der Bindungsordnung im Vergleich zur ungeladenen Verbindung geschlossen werden, so daß auch die Grenzformel eines Cumulens, $[\{\text{Re}\}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\{\text{Re}\}]^+$, formuliert werden könnte.

Geht man von **8** zum längeren **11** über, so finden Oxidationen bei -0.23 und $+0.20$ V statt; die Differenz der Oxidationspotentiale in **11** beträgt 0.43 V, ist also fast doppelt so groß wie beim Rhenium-Analogon **5**. Allerdings tritt bei **5** wie auch bei **11** eine deutliche Verschiebung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen auf, die einen deutlichen Cumulencharakter der jeweiligen Radikalkationen nahelegen. Während sich **5** und **11** ähneln, existieren zwischen **8** und **3** (siehe oben) drastische und bisher nicht gut erklärbare Unterschiede, was den Bindungsmodus der Kohlenstoffketten angeht (A vs. B).

Bei einer Kettenverlängerung in dem $\{\text{Re}\}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\{\text{Re}\}$ -System wird die cyclovoltammetrisch bestimmte Differenz der Oxidationspotentiale ΔE der beiden Metallzentren kleiner (C 6 0.38 , C 8 0.28 , C 16 0.1 V), und beim Decalin **7** ($n=10$) ist sie null. Die beiden Re-Zentren in **7** sind voneinander unabhängig, zumindestens was die Redox Eigenschaften angeht, während die UV/Vis-Spektren noch eine deutliche bathochrome Verschiebung des längstwelligen Maximums bei Übergang von **6** (C 16) zu **7** (C 20, 54 nm) aufweisen.

Die Synthese und die Bewertung der Eigenschaften dieser metallorganischen Carbeneinheiten werden das elementare Verständnis entfernungsabhängiger elektronischer Wechselwirkungsprozesse zwischen Metallzentren fördern. Eine Untersuchung verschiedener Organometallfragmente und Kettenlängen wie in $[(\text{CO})_5\text{Re}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Re}(\text{CO})_5]$ ist für ein systematisches Verständnis dieser Prozesse wünschenswert und sinnvoll. In diese Richtung geht eine weitere Studie von Lapinte et al.^[7d] über die Redoxchemie und das physikalische Verhalten von **9**. Die bei **9** auftretende Differenz der beiden Oxidationspotentiale liegt bei 0.26 V, ist also beträchtlich kleiner als im geometrisch ähnlichen **11**, bei dem die Eisenzentren sogar noch etwas weiter auseinanderliegen.

Folgende Fragen sind zu beantworten: a) Wie groß ist die maximal erreichbare Wechselwirkung von zwei metallorganischen Zentren bei konstanter Länge der C_n -Brücke, die man durch geschickte Manipulation der Metallkomplexfragmente erreichen kann, und b) wie wirkt sich die Verwendung anderer Abstandhalter (Phenylenbrücken, Bicyclen etc.) auf die Aufspaltung der Oxidationspotentiale aus. Nach Beantwortung dieser Fragen sollte man in der Lage sein, Wechselwirkungen, die durch den Raum übertragen werden, von solchen, die über Bindungen vermittelt werden, zu unterscheiden.

Stichworte: Cumulene · Cyclovoltammetrie · Kohlenstoffallotrope · Polyine

- [1] W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 923.
 [2] H. Lang, *Angew. Chem.* **1994**, *105*, 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 547, zit. Lit.
 [3] a) J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1360; b) *Molecular Electronics: Science and Technology* (Hrsg.: A. Aviram), Conf. Proc. 262, American Institute of Physics, New York **1992**; c) U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1073.
 [4] a) F. Diederich, *Nature* **1994**, *369*, 199; F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101; F. Diederich in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), VCH, Weinheim, **1995**, S. 443; b) R. J. Lagow, J. J. Kampa, H.-C. Wei, S. L. Battle, J. W. Genge, D. A. Laude, C. J. Harper, R. Bau, R. C. Stevens, J. F. Haw, E. Munson, *Science*, **1995**, *267*, 362.
 [5] a) J. A. Gladysz, T. A. Bartik, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 414; b) W. Weng, T. Bartik, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2199; c) M. Brady, W. Weng, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2655; d) W. Weng, T. Bartik, M. Brady, B. Bartik, J. A. Ramsden, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11922.
 [6] a) F. Coat, C. Lapinte, *Organometallics* **1996**, *15*, 477; b) N. Le Narvor, L. Toupet, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7129; N. Le Narvor, C. Lapinte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 357.
 [7] a) P. J. Stang, R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4411; b) H. B. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zargarian, R. Taylor, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 191; c) W. Beck, S. Mihan, unveröffentlichte Ergebnisse; d) N. Le Narvor, C. Lapinte, *Organometallics* **1995**, *14*, 634; P. J. Kim, H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1970**, *6*, 181.
 [8] a) G. Eglinton, W. McCrae, *Adv. Org. Chem.* **1963**, *4*, 226; b) K. Sonogashira in *Comprehensive Organic Chemistry* (Hrsg.: B. Trost), **1991**, *3*, 551; c) R. Eastmont, T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 4601.
 [9] Siehe auch: *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), VCH, Weinheim, **1995**.

Neues bei enantioselektiven Synthesen von Cyclopropanen

Hans-Ulrich Reißig*

Die Jagd nach gespannten Verbindungen wird einerseits durch den sportlichen Ehrgeiz nach möglichst ungewöhnlichen Strukturen in Gang gehalten, andererseits durch das enorme Synthesepotential von Kleinringverbindungen. Dabei stehen in den letzten Jahren, dem allgemeinen Trend folgend, asymmetrische Synthesen im Vordergrund^[1]. Die Synthese enantiomeren- und diastereomerenreiner Cyclopropanderivate ist allen Fortschritten zum Trotz weiterhin eine beträchtliche Herausforderung – insbesondere, wenn bestimmte funktionelle Gruppen gefordert sind. Zu den sehr eleganten, auf asymmetrischer Katalyse beruhenden Verfahren gibt es aus den letzten beiden Jahren wenig prinzipiell Neues zu berichten^[2]. Hauptsächlich wurden Reaktionsbedingungen und Liganden optimiert sowie die Anwendungsbreite dieser Prozesse geprüft. Am aufregendsten sind neue Beispiele der Gruppe Doyle, die über enantioselektive Synthesen makrocyclischer Lactone durch intramolekulare Carbenadditionen berichtet^[3]. Während mit dem chiralen Rhodium(II)-MEPY-Katalysator die erwartete intramolekulare Cyclopropanierung zu einem bicyclischen γ -Lacton mit 96% ee beobachtet wurde (Schema 1), lieferte der Evanssche Kupferkomplex mit einem Bis(dihydrooxazol)-Liganden stark bevorzugt das makrocyclische Lacton (87% ee). Ähnliche oder sogar höhere Regio- und Enantioselektivitäten bei erstaunlich hohen Ausbeuten wurden auch an anderen Beispielen gefunden. Damit existiert eine neue Strategie zur enantioselektiven Synthese von sonst schwer zugänglichen Makrocyclen, die sicher praktische Anwendungen finden wird.

Die Pfaltzschen Semicorrin-Kupferkomplexe – vor etwa zehn Jahren ein wirklicher Durchbruch – lassen sich ebenfalls zur intramolekularen [2 + 1]-Cycloaddition heranziehen (Schema 2), wobei je nach Substrat zwischen 14 und 95% ee erreicht

