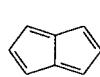


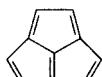
Pentalen als Komplexligand: neue Entwicklungen in der Chemie nichtalternierender hochungesättigter Kohlenwasserstoffe

Holger Butenschön*

Verbindungen mit anellierten Fünfringen (Oligo- oder Polyquinane)^[1, 2] beschäftigen Organiker seit geraumer Zeit unter einer Vielzahl von Aspekten. Naturstoffe wie die Triquinane^[3] Coriolin, Hirsutin und Pentalenen oder die Tetraquinan-Naturstoffe vom Crinipellin-Typ^[4] sind heute Klassiker der biologisch orientierten Polyquinanchemie, während topologisch bemerkenswerte Verbindungen wie Dodecahedran,^[5–8] Centrohexaindan^[9] oder Fenestrane^[10, 11] bis heute viele an Synthese, Struktur und Eigenschaften ungewöhnlicher organischer Verbindungen interessierte Chemiker faszinieren. Eine besondere Rolle spielen hierbei vollkommen ungesättigte Verbindungen



1



2

wie Pentalen **1** und Acceptoralen **2**, deren π -Elektronensysteme hinsichtlich der Aromatizität nichtalternierender ungesättigter Kohlenwasserstoffe von grundsätzlichem Interesse sind.

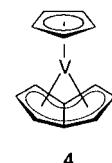
In Einklang mit theoretischen Betrachtungen^[12–17] zeigte sich in den letzten 25 Jahren, daß **1** und **2** unter Normalbedingungen unbeständig sind. De Mayo et al. sowie Hafner et al. stellten durch Substituenten kinetisch stabilisierte Derivate des Pentalens her,^[18–23] und 1973 gelang es Hafner et al., unsubstituiertes Pentalen nachzuweisen.^[19] Kürzlich berichteten de Meijere et al. über die massenspektrometrische Identifizierung von Acceptoralen **2**.^[17] Zur Stabilisierung der beiden Verbindungen wurden bald zwei weitere Möglichkeiten ins Auge gefaßt: Zum einen könnten **1** und **2** als Komplexliganden stabilisiert werden – ähnlich wie es in den fünfziger Jahren gelang, Cyclobutadien als Tricarbonyleisenkomplex zu stabilisieren. Zum anderen sollten die durch Übertragung von zwei Elektronen auf **1** und **2** möglicherweise zugänglichen Dianionen stabiler

als die neutralen Verbindungen sein.^[16, 24] Sollte die Bildung entsprechender Dianionen, denen aromatischer Charakter zugesprochen wurde, gelingen, läge deren Komplexbildung ebenfalls nahe.

Die Synthese des Metallkomplexes **3** mit unsubstituiertem Pentalen **1** gelang Hafner et al. durch Umsetzung eines

[2 + 2]-Dimers von **1** mit Enneacarbonyldieisen bereits 1973,^[25] schon früher war ein substituiertes Derivat aus einem entsprechend substituierten Dihydropentalen hergestellt worden.^[26] Das Pentalen-Dianion **1**²⁻ ist länger bekannt als Pentalen **1** selbst: Es wurde bereits 1962 von Katz et al. durch die Umsetzung eines Dihydropentalens mit Butyllithium erhalten^[27, 28] und auch als Ligand einiger Übergangsmetallkomplexe^[26, 29–31] eingesetzt. Die für **1**²⁻ bestimmte Struktur ist in Einklang mit entsprechenden Rechnungen planar.^[24] In den bisher bekannten Metallkomplexen überbrückt der Pentalenligand zwei Atome der späten Übergangsmetalle.

In zwei jetzt erschienenen bemerkenswerten Arbeiten aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr berichten Jonas et al. über einen völlig neuen Komplexbildungsmodus des Pentalen-Dianions,^[32, 33] welches mit allen acht Kohlenstoffatomen an nur *ein* Metallatom gebunden ist. Die Autoren stellten zunächst thermisch stabile, sublimierbare Vanadiumkomplexe vom Typ **4** vor, welche durch Umsetzung von **1**²⁻ mit unterschiedlichen Vanadocenmonohalogeniden erhalten wurden. Dabei kommt es, wie aufgrund früherer Untersuchungen zu erwarten war, zur Abspaltung des Halogenids sowie eines der Cyclopentadienylliganden des Vanadocenderivates. Dem verbleibenden Cyclopentadienylvanadium(III)-Fragment fehlen zum Erreichen der 18-Elektronen-Konfiguration 10 Elektronen, welche durch das Pentalen-Dianion **1**²⁻ zur Verfügung gestellt werden. Dementsprechend sind die in sehr guten Ausbeuten gebildeten einkernigen Pentalenvanadiumkomplexe diamagnetisch. Neben der unsubstituierten Stammverbindung **4** wurden die entsprechenden Pentamethylcyclopentadienyl- und Indenylkomplexe hergestellt, sowie auch der zu **4** analoge Komplex des 2-Methylpentalen-Dianions.^[34]



4

Einige der hergestellten Vanadiumkomplexe wurden durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Als hervorstechendes gemeinsames Merkmal der drei erhaltenen Strukturen ist die Faltung des Pentalenliganden entlang der zentralen C-C-Bindung um 137° zu nennen. Damit weicht die Struktur des komplexierten Liganden beträchtlich von der des planaren Pentalen-Dianions ab. Durch die Faltung wird gewährleistet, daß zu allen acht koordinierten Kohlenstoffatomen sinnvolle Bindungslängen realisiert werden können. Wäre der Ligand im Komplex planar, müßten sich die beiden zentralen Kohlenstoffatome zwangsläufig dem Vanadiumatom sehr stark nähern und die

[*] Prof. Dr. H. Butenschön

Institut für Organische Chemie der Universität

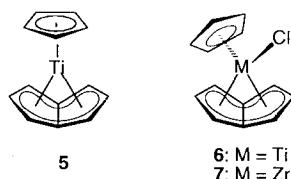
Schneiderberg 1 B, D-30167 Hannover

Telefax: Int. + 511/762-4616

E-mail: holger.butenschoen@mbox.oci.uni-hannover.de

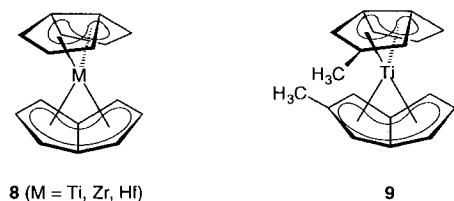
äußeren sich weit davon entfernen. Eine derart fundamentale Veränderung der Struktur des Liganden durch die Komplexierung an ein Metallatom ist selten und dokumentiert eindrucksvoll die Möglichkeiten zur Veränderung der Struktur cyclischer π -Liganden.

Die Bildung von Komplexen mit 1^{2-} ist keineswegs auf das Element Vanadium beschränkt. Jonas et al. beschreiben auch interessante Titan-, Zirconium- und Hafniumkomplexe, welche ausgehend von entsprechenden Cyclopentadienylchloro-Komplexen erhalten wurden.^[33] So



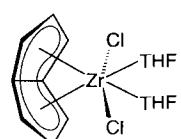
wurde der halogenfreie Titankomplex **5** durch Reaktion von $[\text{CpTiCl}_2]$ mit 1^{2-} hergestellt. Die Oxidation mit 1,2-Dichlorethan lieferte unter Abspaltung von Ethen den Ti^{IV} -Komplex **6**. Der entsprechende Zirconiumkomplex **7** wurde direkt durch Umsetzung von 1^{2-} mit Zirconocendichlorid erhalten.

Von besonderem Interesse sind die homoleptischen Pentalenkomplexe **8**, welche durch Umsetzungen von **6**, Zirconocen- oder Hafnocendichlorid mit 1^{2-} erhalten wurden. Darüber hinaus gelang die Herstellung des entsprechenden zweifach methylierten Titankomplexes **9**. Bei **8** und **9**, von denen noch



keine Kristallstrukturanalysen vorliegen, handelt es sich um diamagnetische 20e-Komplexe. Die pseudotetraedrische Koordinationsgeometrie wurde durch vergleichende ^{13}C -NMR-Untersuchungen mit **8** und **9** ermittelt. Temperaturabhängige Untersuchungen ergaben, daß **9** in Form zweier verzerrt-tetraedrischer Konformere vorliegt, die sich hinsichtlich des Abstands der Methylgruppen unterscheiden. Angesichts der 20e-Konfiguration ist verständlich, daß **8** (M = Zr) bereitwillig

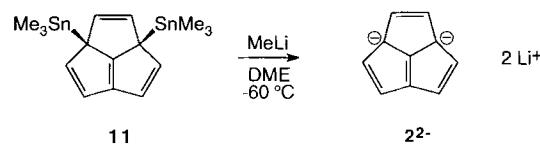
einen der Pentalenliganden abspaltet: Die Umsetzung mit einem Äquivalent $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ liefert zwei Äquivalente $[(\text{C}_8\text{H}_6)\text{ZrCl}_2(\text{thf})_2]$ **10** als einen verzerrt oktaedrisch koordinierten 18e-Komplex in hoher Ausbeute.



Die hier beschriebenen, faszinierenden Ergebnisse der metallorganischen Chemie

des Pentalen **1** legen die Frage nahe, ob Ähnliches auch mit dem eingangs erwähnten Acepentalen **2** möglich ist. Dihydroacepentalen-Komplexe wurden erstmals 1983 in der Arbeitsgruppe von de Meijere hergestellt.^[35, 36] Nachdem das Acepentalen-Dianion **2²⁻** schon früher durch Umsetzung von Triquinacen mit Superbasen als nicht von Verunreinigungen abzutrennendes Kaliumsalz erhalten wurde,^[37] gelang nun die Synthese des zweifach stannylierten Dihydroacepentalen **11**, das durch Sublimation gereinigt werden konnte.^[38] Anschließende Metallierung mit Methylolithium in Dimethoxyethan (DME) bei -60°C

lieferte **2²⁻** als Lithiumsalz. Vom Addukt mit DME liegt eine Kristallstrukturanalyse vor, die zeigt, daß sich die beiden, jeweils DME-solvatisierten Lithium-Ionen auf entgegengesetzten Seiten des Acepentalen-Dianions befinden. Anders als 1^{2-} ist 2^{2-} nicht planar, sondern weist in Übereinstimmung mit theore-



tischen Berechnungen eine schalenförmige Struktur mit einer konvexen und einer konkaven Oberfläche auf. Die chemische und strukturchemische Ähnlichkeit zwischen **2²⁻** und dem Liganden in den jetzt von Jonas beschriebenen Komplexen **4–9** legt den Gedanken nahe, daß auch **2²⁻** als Ligand in Übergangsmetallkomplexen fungieren könnte. Erste Ergebnisse deuten darauf hin, daß das tatsächlich möglich ist.^[39]

Durch die hier vorgestellten Arbeiten wurde die metallorganische Chemie der Verbindungen mit anellierten Fünfringen ganz wesentlich erweitert. Man darf mit Spannung die zukünftigen Entwicklungen dieses unter vielen Aspekten interessanten Arbeitsgebietes zwischen Organischer und Anorganischer Chemie erwarten. Neben der Synthese und der strukturellen Charakterisierung stehen Fragen nach der chemischen Reaktivität solcher Komplexe ebenso im Mittelpunkt des Interesses wie die nach ihrer Eignung in Katalysatorsystemen. Daß in dem Institut, in welchem vor über 40 Jahren mit der Entdeckung der Ziegler-Katalysatoren Chemiegeschichte geschrieben wurde, dem Gedanken der Anwendung der neuartigen Pentalenkomplexe als Zirconocen-analoge Komponente moderner Ziegler-Katalysatorsysteme nachgegangen wird, darf man wohl nicht nur vermuten.

Stichworte: Acepentalen • Einkernkomplexe • Koordination Pentalen • Strukturaufklärung

- [1] B. M. Trost, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, 141–170.
- [2] L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **1984**, 119, 1–158.
- [3] E. J. Corey, X.-M. Cheng, *The Logic of Chemical Synthesis*, Wiley, New York, 1989.
- [4] T. Anke, J. Heim, F. Knoch, U. Mocek, B. Steffan, W. Steglich, *Angew. Chem. 1985*, 97, 714–716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 709–711.
- [5] L. A. Paquette, D. W. Balogh, R. Usha, D. Kountz, G. G. Christoph, *Science 1981*, 211, 575–576.
- [6] R. J. Ternansky, D. W. Balogh, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4503–4503.
- [7] H. Prinzbach, K. Weber, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2329–2348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2239–2257.
- [8] M. Bertau, J. Leonhardt, A. Weiler, K. Weber, H. Prinzbach, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 570–579.
- [9] D. Kuck, *Synlett* **1996**, 949–965.
- [10] H. Schorri, B. B. Path, R. Keese, *Tetrahedron* **1981**, 37, 4457–4463.
- [11] M. Thommen, A. L. Veretenov, R. Guidetti-Grept, R. Keese, *Helv. Chim. Acta 1996*, 79, 461–476.
- [12] Y. Jean, *New J. Chem.* **1980**, 4, 11–15.
- [13] N. C. Baird, R. M. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3072–3073.
- [14] K. Jug, E. J. P. Malar, *J. Mol. Struct.* **1987**, 153, 221–226.
- [15] F. Tomas, J. I. Fernandez-Alonso, *An. Quím. (Madrid)* **1976**, 72, 122–126.
- [16] A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York, 1961, S. 290–293.
- [17] R. Haag, D. Schröder, T. Zywietsz, H. Jiao, H. Schwarz, P. von R. Schleyer, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1413–1416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1317–1319.
- [18] R. Bloch, R. A. Marty, P. de Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3071–3072.

- [19] K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke, R. Kaiser, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 362–364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 337–339.
- [20] K. Hafner, H. U. Süss, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 626–628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 575–577.
- [21] K. Hafner, F. Schmidt, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 450–451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 418–419.
- [22] K. Hafner, M. Suda, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 341–342; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 314–315.
- [23] R. Dönges, K. Hafner, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1345–1348.
- [24] J. J. Stezowski, H. Hoier, D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1263–1264.
- [25] W. Weidemüller, K. Hafner, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 958–959; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 925.
- [26] F. F. Hunt, J. W. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7198–7199.
- [27] T. J. Katz, M. Rosenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 865–866.
- [28] T. J. Katz, M. Rosenberger, R. K. O'Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 249–252.
- [29] T. J. Katz, M. Rosenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2030–2031.
- [30] T. J. Katz, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3281–3283.
- [31] D. F. Hunt, J. W. Russell, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, C22–C24.
- [32] K. Jonas, B. Gabor, R. Mynott, K. Angermund, O. Heinemann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, Nr. 16.
- [33] K. Jonas, P. Kolb, G. Kollbach, B. Gabor, R. Mynott, K. Angermund, O. Heinemann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, Nr. 16.
- [34] I^{2-} ist nach den Nomenklaturvorschriften der IUPAC als Dihydropentalendid zu bezeichnen; es wird durch zweifache Deprotonierung eines Dihydropentalens gewonnen. Das auch aus Pentalen durch zweifache Elektronenübertragung zu erhaltende I^{2-} kann auch als Pentalen-Dianion bezeichnet werden. In den Originalpublikationen geben die Autoren in der zeichnerischen Darstellung von I^{2-} als Dianion oder Komplexligand einer Formel mit zwei geschlossenen Kreisen in den beiden Fünfringen den Vorzug. In den Komplexen **4–10** ist der Pentalenligand ein 10e-Ligand, bei **4** handelt es sich demnach um einen V^{III} -Komplex.
- [35] H. Butenschön, Dissertation, Universität Hamburg, **1983**.
- [36] H. Butenschön, A. de Meijere, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1721–1729.
- [37] T. Lendvai, T. Friedl, H. Butenschön, T. Clark, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 734–735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 719–720.
- [38] R. Haag, R. Fleischer, D. Stalke, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1642–1644; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1492–1495.
- [39] R. Haag, Dissertation, Universität Göttingen, **1995**.

Übergangszustände für Elektronentransferreaktionen: gebunden oder nicht gebunden?

Hendrik Zipse*

Die atemberaubenden Fortschritte, die das Gebiet der angewandten Quantenchemie in den letzten zwei Jahrzehnten gemacht hat, haben die verlässliche Vorhersage von Übergangszuständen für die meisten Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie ermöglicht. Der Brennpunkt des Interesses hat sich in diesem Zeitraum von der Charakterisierung typischer organischer Reaktionsmechanismen wie denen pericyclischer Reaktionen^[1] hin zu komplexeren Fragen wie Reaktionsmechanismen in der metallorganischen Chemie^[2] oder der detaillierten Beschreibung von Lösungsmittelleffekten entwickelt. Vor diesem Hintergrund ist es erstaunlich, daß gerade für den einfachsten denkbaren elementaren Reaktionsschritt, den Austausch eines Elektrons zwischen zwei Reaktionspartnern, nur wenige strukturchemische Details bekannt sind. Erst kürzlich ist überhaupt klar geworden, daß Übergangszustände für Elektronentransfer(ET)-Prozesse ebenfalls bestimmten strukturchemischen Leitlinien folgen.^[3] Qualitativ wurden Elektronentransferreaktionen bisher immer entweder als „Outer-sphere“- oder als „Inner-sphere“-Prozesse charakterisiert.^[4] Diese Begriffe wurden ursprünglich für die Klassifizierung von ET-Reaktionen zwischen Übergangsmetallkomplexen geprägt, die entweder ohne Ligandenaustausch (Outer-sphere-ET) oder unter simultanem Bruch/simultaner Bildung von Ligand-Metall-Bindungen (Inner-sphere-ET) ablaufen können.^[5] Implizit in dieser Kategorisierung ist die Annahme, daß in Outer-sphere-Prozessen

zwischen dem Donor und dem Acceptor nur eine schwache Wechselwirkung besteht, während für Inner-sphere-Reaktionen das Gegenteil der Fall ist. Genau diese Annahme wird nun von Eberson und Shaik nach Anwendung des Valenzbindungsmodells gekreuzter Potentialkurven (valence bond configuration mixing, VBCM) auf thermische ET-Reaktionen in offenschaltigen Systemen angezweifelt.^[3] Entsprechend diesem qualitativen Modell werden Übergangszustände für dissoziativen Elektronentransfer zwischen Radikal-anionen und Alkylhalogeniden durch Maximierung der Überlappung zwischen dem SOMO (singly occupied molecular orbital) des Donors und dem LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) des Acceptors stabilisiert, während für die konkurrierenden S_N2 -Reaktion die wichtigste Orbitalwechselwirkung die zwischen dem π -HOMO (highest occupied molecular orbital) des Donors und dem LUMO des Acceptors ist. Für die Reaktion des Ketyl-Radikal-anions mit Alkylhalogeniden sind die wichtigsten Grenzorbitale in Schema 1 dargestellt. Die wichtigsten Konsequenzen dieses Befundes sind die folgenden: a) Die Optimierung der bimolekularen Orbitalüberlappung ist von großer Bedeutung für Reaktionen, die formal dem Outer-sphere-Typ entsprechen. Wenn dies nicht durch sterische Effekte verhindert wird, so sollten Übergangszustände für ET-Reaktionen stärker gebunden sein als die zugehörigen Edukt- oder Produkt-Komplexe. b) Es gelten unterschiedliche Auswahlregeln für Übergangszustände von ET-Reaktionen oder von nucleophilen Substitutionen.

Bereits an diesem Punkt wird offensichtlich, daß die traditionell verwendeten Begriffe des Outer-sphere- und Inner-sphere-ET für die Diskussion mechanistischer Details nicht ausreichend sind, da diese Begriffe keine Aussage über die Struktur

* Dr. H. Zipse

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/3142-1102
E-mail: zips0531@z1.chem.tu-berlin.de