

Synthesemethoden

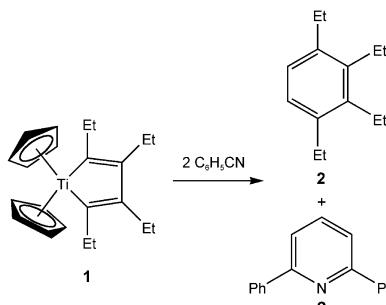
Eine neuartige Arensynthese – oder:
Wie inert ist der Cyclopentadienylligand?**

Rhett Kempe*

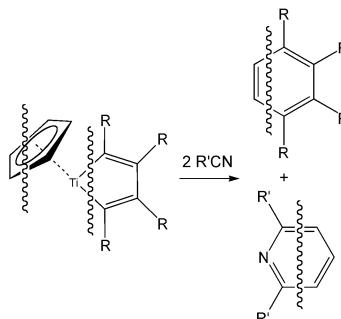
Stichwörter:

Arene · C-C-Aktivierung · Cyclopentadienylliganden · Synthesemethoden · Titan

Verbindungen mit η^5 -gebundenen Cp-Liganden sind seit ihrer Entdeckung^[1-3] vor über 50 Jahren vielfältig untersucht worden, wobei Komplexe mit Metallen der Gruppe 4 seit Mitte der siebziger Jahre ein besonderes Interesse geglöten hat. Dies war unter anderem bedingt durch die Entdeckung ihrer hohen Olefinpolymerisations-Aktivitäten in Kombination mit MAO (Methylaluminoxan),^[4,5] durch die zur Aktivierung kleiner Moleküle prädestinierten Grenzorbitale sowie durch die Stabilität der Ligand-Metall-Bindung. Einen Durchbruch auf den Gebieten der Aktivierung und Funktionalisierung des am Titan gebundenen Cyclopentadienylliganden gelang kürzlich Xi und Takahashi et al.^[6] Bei der Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{TiBu}_2]$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{Bu} = n\text{-Butyl}$) mit zwei Äquivalenten 3-Hexin kommt es, wie erwartet, im ersten Schritt zur Bildung des Titanacyclopentadiens **1**, das mit zwei Äquivalenten Benzonitril anschließend zum Benzolderivat **2** und dem Pyridin **3** reagiert (Schema 1). Das dabei verbleibende N-Atom und die Cp-Titan-Einheit könnten als Nitridokomplex $[(\text{CpTiN})_4]$ ^[7] vorliegen, was mit der von den Autoren nach wässriger Aufarbeitung beobachteten NH_3 -Bildung in Einklang steht. Hierbei kommt es zu einer neuartigen interessanten Arensynthese (Schema 2). Einer der beiden Cp-Ringe von **1** wird zerlegt in einen C_2 -Baustein,



Schema 1. Reaktion von Titanacyclopentadien mit Benzonitril.



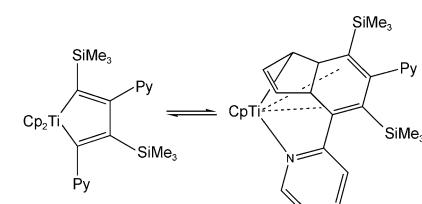
Schema 2. Arensynthesen ($\text{R}' = \text{Phenyl}$).

der mit dem Titanacyclopentadien zum Benzolderivat reagiert, und eine C_3 -Einheit, die mit Benzonitril 2,6-Diphenylpyridin ergibt.^[6]

Die Herkunft der zwei- und dreiatomigen Fragmente von einem der beiden Cp-Liganden konnte von den Autoren zweifelsfrei durch umfangreiche Experimente mit isotopenmarkierten Verbindungen belegt werden. So ergeben die Umsetzungen mit Cp-perdeuteriertem **1** oder der im Cp-Liganden ^{13}C -angereicherten Verbindung die entsprechenden deuterierten bzw. selektiv ^{13}C -markierten Benzol- oder Pyridinderivate. Beim Einsatz von ^{13}C -markiertem Benzonitril werden die angerei-

cherten Isotope weder in den Benzol- noch in den Pyridinring eingebaut, sondern liegen ausschließlich als Phenylsubstituenten am Pyridin vor. Wird eine Mischung aus je einem halben Äquivalent $[(\text{C}_5\text{D}_5)_2\text{Ti}(\text{CPr})_4]$ ($\text{Pr} = \text{Propyl}$) und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CMe})_4]$ anstelle von **1** umgesetzt, entsteht nur deuteriertes Tetrapropylbenzol und nichtdeuteriertes Tetramethylbenzol, d.h., bimolekulare Reaktionswege können ausgeschlossen werden.

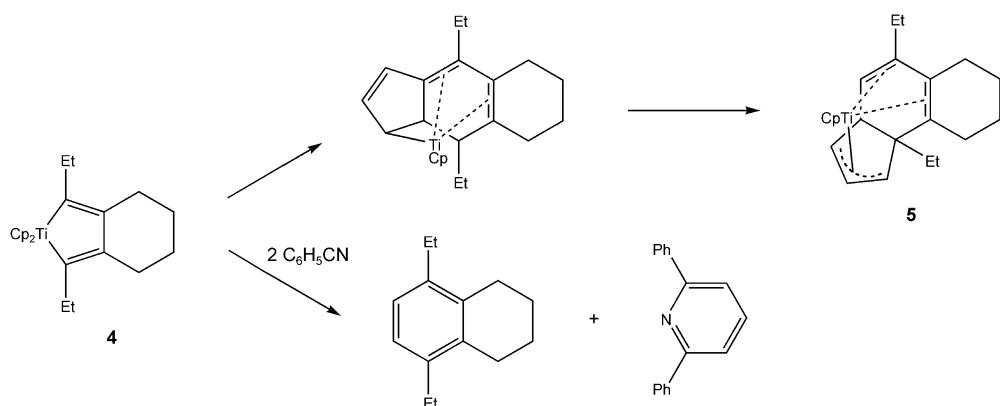
Die Frage nach dem Mechanismus dieser Reaktion ist eng mit der Frage nach der Stabilität des Cp-Liganden verknüpft. Hier wurden in der Vergangenheit besonders im Falle des Titans Substitutionsreaktionen beobachtet, bei denen der Cp-Ligand nicht nur als inerter Steuerligand, sondern auch als Substrat wirkte. Die wichtigsten Reaktionen sind die Addition von koordiniertem S_2 an einen Cp-Liganden,^[8] die Fulvenbildung^[9] und die von Rosenthal et al. beschriebenen intramolekularen Reaktionen von Titanacyclopentadien-Einheiten mit Cp-Liganden.^[10] Die letzteren Reaktionen, die zu Dihydroindenyl-Komplexen führt (Schema 3), kann als erster Schritt bei der Arenbildung (Schema 1) diskutiert werden. Anschließend kommt es wahr-



Schema 3. Intramolekulare Verknüpfungsreaktion einer Titanacyclopentadien-Einheit mit einem Cp-Liganden ($\text{Py} = 2\text{-Pyridyl}$).

[*] Prof. Dr. R. Kempe
Universität Bayreuth
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
95440 Bayreuth (Deutschland)
Fax: (+49) 921-552-157
E-mail: kempe@uni-bayreuth.de

[**] Mein Dank gilt U. Rosenthal und R. Schobert für hilfreiche Diskussionen.

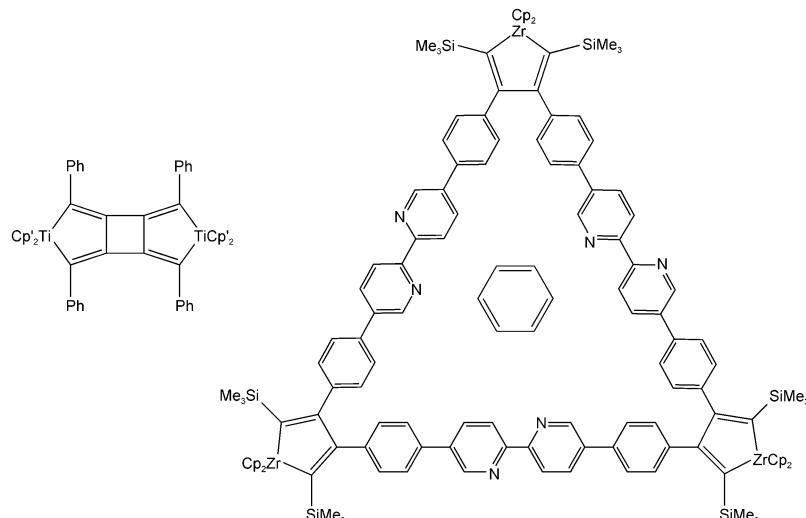


Schema 4. Umlagerung von **4** zu **5**^[10] und Reaktion von **4** zum Benzol-/Pyridinderivat^[6].

scheinlich zur Dihydroindenylspaltung,^[10] gefolgt von einer Benzoleliminierung, was im Einklang mit der Beobachtung ist, dass erst die Benzol- und dann die Pyridinderivate gebildet werden.^[6]

Dihydroindenylkomplexe des Titans sind instabil; daher resultiert ein Bindungsbruch, wie er für die Benzoleliminierung notwendig ist (Schema 4). So wandelt sich **4** bei Raumtemperatur in **5** um (75 % Ausbeute).^[10b] In Gegenwart von Benzonitril kommt es zur Bildung von Tetrahydronaphthalin.^[6]

Der weitere Ablauf der Reaktion könnte also durch gezielte Umsetzung der Rosenthal'schen Dihydroindenyl-Komplexe mit Benzonitril untersucht werden. Damit stellt sich die Frage, welche funktionellen Gruppen außer Nitrilgruppen ähnliche Verknüpfungsreaktionen eingehen, sowie die Frage nach der Bedeutung solcher Reaktionen. Sie liegt ohne Zweifel im Bereich der Arensynthese, wenn man sich die bereits synthetisierte Vielfalt an Titanacyclopentadienen vor Augen führt. Kann man auch Dittitanatricyclen (Schema 5, links)^[11] oder gar die Titananaloga der von Tilley et al. intensiv untersuchten Oligozirconacyclopentadiene (Schema 5, rechts)^[12] für Arensynthesen nutzen? Außerdem sind solche Reaktionen geeignet, um selektiv isotopenmarkierte Benzol- und Pyridinderivate herzustellen. Welche reichhaltige Chemie beschert uns der doch nicht so inerte Cp-Ligand der Metallocene der Gruppe 4 in naher Zukunft?



Schema 5. Oligometallacyclopentadiene (Cp' = Methylcyclopentadienyl).

- [1] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039.
[2] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125–2126.
[3] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **1952**, *7*, 377–379.
[4] A. Andersen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 689–690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 630–631.
[5] H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396–402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 390–396.
[6] Z. Xi, K. Sato, Y. Gao, J. Lu, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9568–9569.
[7] P. Gomez-Sal, A. Martin, M. Mena, C. Yelamos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2185–2186.
[8] D. M. Giolando, T. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6455–6456.
[9] a) R. Gleiter, W. Wittwer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1797–1798; b) W. E. Crowe, A. T. Vu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5508–5509.
[10] a) U. Rosenthal, C. Lefebvre, P. Arndt, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 221–223; b) A. Tillack, W. Baumann, A. Ohff, C. Lefebvre, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 187–193; c) D. Thomas, N. Peulecke, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 919–924.
[11] P.-M. Pellny, V. V. Burlakov, N. Peulecke, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, V. Francke, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 125–132.
[12] J. R. Nitschke, S. Zurcher, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10345–10352.