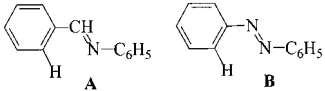
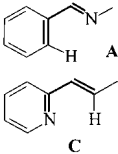


Tabelle 1: Isoelektronische N/CH-getauschte Verbindungen (**A**, **B**) und strukturisomere Verbindungen (**A**, **C**) mit Azadientopologie sowie Metallreagentien zu ihrer Cyclometallierung.

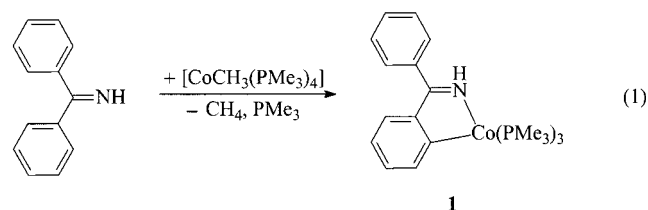
Substrate	Reagentien
	$[\text{MnCH}_3(\text{CO})_4]^{[3]}$
	$[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4]$ $[\text{Fe}(\text{CH}_3)_2(\text{PMe}_3)_4]$ $[\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)_4]$
	$[\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)_4]$

Benzylidenanilin, Stilben N-Atome gegen CH-Gruppen ausgetauscht,^[4] so erfordert die Cyclometallierung höhere Temperaturen: Mit Benzylidenanilin muss in THF oder Toluol unter Rückfluss erhitzt werden, mit Stilben gelingt die Cyclometallierung nicht mehr.

Mit Imin- und Pyridyl-Ankergruppen haben wir jetzt erstmals auch Cyclometallierungen an basischen Cobalt- und Eisen-Komplexzentren durchgeführt. Phenylketonimine und Benzaldehyde reagieren unter besonders milden Bedingungen,^[5] ebenso wie deren isoelektronische Azadien-Strukturisomere, die 2-Vinylpyridine (**C**), in denen die N-Atome und die CH-Gruppen in 1,4-Stellung getauscht sind (Tabelle 1). Die neuen, stabilen und strukturell charakterisierten Verbindungen mit N,C-Metallacyclen sind als Modelle für organometallische Zwischenstufen ruthenium- und rhodiumkatalysierter C-C-Verknüpfungen zwischen aromatischen Iminen und Olefinen anzusehen,^[6] die in der organischen Synthesechemie genutzt werden. Dort werden die metallierten Verbindungen^[7] nicht isoliert, sondern typischerweise durch Erhitzen zum Rückfluss in Toluol katalytisch in metallfreie Produkte umgewandelt.

Bereits nach der Zugabe von sowohl Phenylketonimininen und Benzaldehyden als auch von 2-Vinylpyridin zu den Cobalt- oder Eisenkomplexen bei -70°C zeigt ein Farbwechsel das Einsetzen der Reaktion an; bei Methylkomplexen ist diese zusätzlich von einer Gasentwicklung (Methan) begleitet. Nach Erwärmen auf 20°C ist der Umsatz vollständig. Die kristallinen Produkte werden in passablen bis hohen Ausbeuten isoliert (Tabelle 2).

So wird beispielsweise Benzophenonimin durch Methyltetrakis(trimethylphosphan)cobalt glatt *ortho*-metalliert [Gl. (1)].



Aus Pentan wachsen grüne Kristalle von **1**, die sich unter Argon bei 106°C zersetzen und bei 20°C an der Luft nur etwa fünfzehn Minuten unverändert bleiben. Von $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lö-

C-H-Aktivierung

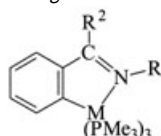
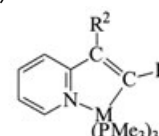
Cyclometallierung von Substraten mit Imin- und Pyridyl-Ankergruppen an Eisen- und Cobalt-Komplexzentren

Hans-Friedrich Klein,* Sebnem Camadanli,
Robert Beck, Diana Leukel und Ulrich Flörke

Cyclometallierungen wandeln wenig oder nicht aktivierte C-H-Bindungen koordinierter Liganden spezifisch in C-M-Bindungen um. Von fast allen Übergangselementen sind metallacyclische Verbindungen bekannt, die zumeist Fünfringe enthalten.^[1] Die ersten Cyclometallierungen sind für Azobenzol (**B**) an Nickel-, Palladium- und Platinzentren beobachtet worden.^[2] Bruce et al. haben die Reaktion auf Schiff-Basen von Benzaldehyd (**A**) ausgedehnt und auch mit Mangan-, Rhenium-, Ruthenium- und Rhodiumzentren durchgeführt (Tabelle 1).^[3] Werden in der Reihe Azobenzol,

[*] Prof. Dr. H.-F. Klein, MSc S. Camadanli, Dr.-Ing. R. Beck,
Dipl.-Ing. D. Leukel
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
Technische Universität Darmstadt
Petersenstraße 18, 64287 Darmstadt (Deutschland)
Fax: (+49) 6151-16-4173
E-mail: hfklein@ac.chemie.tu-darmstadt.de
Dr. U. Flörke
Anorganische und Analytische Chemie
Universität Paderborn
Warburger Straße 100, 33098 Paderborn (Deutschland)

Tabelle 2: Synthese^[8] und Eigenschaften metallacyclischer Cobalt- und Eisenverbindungen.

	
1 – 5	6, 7

	R ¹	R ²	M	Ausb. [%]	Farbe	Zers. [°C]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
1	H	C ₆ H ₅	Co	76	grün	< 106	3301 (N-H)
2	H	C ₆ H ₅	FeH	78	violett	< 105	3281 (N-H)
3	CH ₃	H	FeCH ₃	65	violett	< 115	1180 δ (FeCH ₃)
4	H	C(CH ₃) ₃	Co	42	grün	< 112	3358 (N-H)
5	H	C(CH ₃) ₃	FeH	48	violett	< 118	3335 (N-H) 1795 (Fe-H)
6	H	H	Co	41	grün	< 78	–
7	H	C ₆ H ₅	Co	62	grün	< 97	–

sungen erhaltene NMR-Spektren sind mit einem trigonal-bipyramidal konfigurierten Cobaltzentrum und einem C-axial/N-äquatorial koordinierten (2-Iminobenzoyl)phenyl-Liganden vereinbar. Im IR-Spektrum zeigt die hypsochrome Verschiebung der $\nu(\text{NH})$ -Bande um 45 cm⁻¹ die Koordination über das N-Atom an (Tabelle 2).

Eine Röntgenstrukturanalyse von **1**^[9] bestätigt diese Konfiguration am Cobaltzentrum auch für den Kristall. Abstände und Winkel im Molekül bleiben im Rahmen erwarteter Werte. Die Summe der Innenwinkel (542.6°) im Chelatring weist auf eine geringe Ringspannung hin (ebener Fünfring: 540°), und auch die Positionen der nächsten Nachbarn am Metallzentrum, die nur unbedeutend von der ideal trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie abweichen, bestätigen eine sterisch unbelastete Bindungssituation (Abbildung 1).

Äquimolare Mischungen von Tetrakis(trimethylphosphan)eisen und (2,2-Dimethyl-1-phenyl)propylenimin^[10] in Pentan zeigen beim Erwärmen von –70 °C auf 20 °C einen Farbwechsel von Orange nach Dunkelrot. Durch eine oxida-

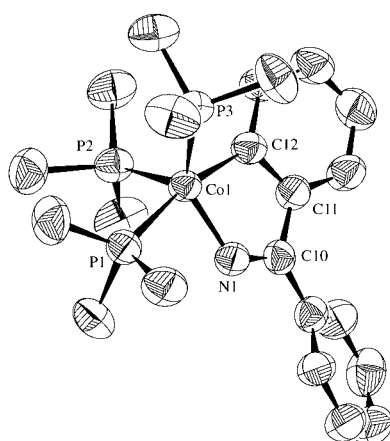


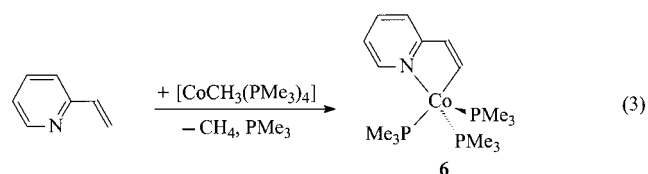
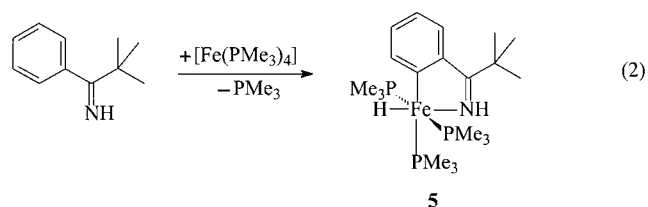
Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1–N1 1.882(5), Co1–C12 1.959(6), Co1–P1 2.2178(18), Co1–P2 2.1858(19), Co1–P3 2.189(2), N1–C10 1.337(8); N1–Co1–C12 80.6(2), C12–Co1–P1 168.15(19), C10–N1–Co1 121.5(4).

tive Addition wird der Hydrido-eisen(II)-Komplex **5** gebildet [Gl. (2)].

Violette Kristalle von **5** sind unter Argon bis 118 °C stabil. NMR-Spektren in [D₈]THF zufolge ist das Eisenzentrum oktaedrisch umgeben: Die drei PMe₃-Gruppen sind meridional angeordnet, und in der *trans*-Position zum Imin-Donor des N,C-Chelatliganden ist ein Hydridoligand koordiniert.^[11] Bei gleicher Konfiguration in Lösung ist die Fe–H-Gruppe von **5** in der Methyleisenverbindung **3** durch eine Fe–CH₃-Gruppe ersetzt. Durch die Analogie von Co zu Fe–H sind **5** und **4** isoelektronisch.

Die Zugabe von 2-Vinylpyridin zu Methyltetrakis(trimethylphosphan)cobalt in THF führt zu Gasentwicklung und einem Farbwechsel von Orangerot nach Grün.

Gemäß Gleichung (3) wird der metallacyclische Komplex **6** gebildet.



Aus Pentan wachsen bei –20 °C dunkelgrüne Kristalle von **6**, deren Oberflächen einfallendes Tageslicht rot reflektieren. Unter Argon verlieren diese Kristalle bei 78 °C ihre dichroitischen Eigenschaften, und der thermische Zerfall beginnt. Mit Luftzutritt zerfließen die Kristalle bereits bei 20 °C rasch unter oxidativer Zersetzung. NMR-Spektren von [D₈]THF-Lösungen zeigen ebenso wie die Molekülstruktur von **6** im Kristall^[12] (Abbildung 2) molekulare Komplexeinheiten, in denen die C-Donorfunktionen axiale Positionen und die N-Donorfunktionen äquatoriale Positionen einnehmen. Chelatligand und Metallzentrum bilden einen ebenen Fünfring mit einem typischen Bisswinkel am Cobaltatom (N1–Co–C7 80.5(1)°).

In den IR-Spektren von Nebenprodukten findet sich kein Hinweis auf ein Isomer. Auch bei der analogen Bildung von **7** wird keine der beiden, für die Bildung sechsgliedriger Metallacyclen verfügbaren, aromatischen C–H-Gruppen in Konkurrenz zur Vinylgruppe aktiviert.

Damit ist gezeigt, dass in strukturisomeren Verbindungen mit 1,4-getauschter Azadientopologie (Tabelle 1) die formal

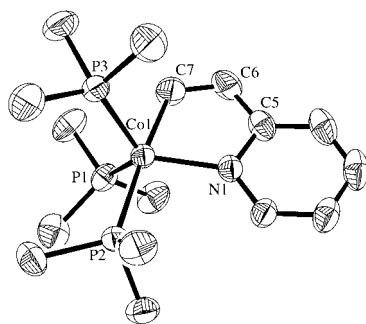


Abbildung 2. Molekülstruktur von **6** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1-C7 1.913(2), Co1-N1 2.006(2), Co1-P1 2.1526(7), Co1-P2 2.2030(7), Co1-P3 2.1575(7), C6-C7 1.337(3); N1-C7 80.5(1), P2-Co1-C7 175.50(8).

getauschte (aromatische oder vinylische) C-H-Gruppe aktiviert wird. Diese Beobachtungen sind im Einklang mit der Vorstellung,^[13] dass zunächst der N-Donor koordiniert und danach die C-H-Bindung des Liganden in der günstigsten Konformation am Metallzentrum regiospezifisch gespalten wird. Die gebildete M-H-Funktion bleibt anschließend entweder erhalten, wie nach der Reaktion am Eisen(0)-Zentrum, oder sie wird mit einer benachbarten M-CH₃-Funktion als Methan eliminiert, wie in den übrigen hier beschriebenen Cyclometallierungen. Da im Produkt die niedrige Oxidationsstufe des Metallzentrums erhalten bleibt und die Einflüsse der Donorliganden – abgesehen vom Chelateffekt – vor und nach der Reaktion sehr ähnlich sind, müsste sich eine zweite C-H-Aktivierung anschließen lassen, die in eine Eliminierung unter C-C-Verknüpfung münden und eine katalytische Reaktionsführung ermöglichen könnte. Versuche mit diesem Ziel sind Gegenstand laufender Untersuchungen.

Eingegangen am 16. Juni 2004,
veränderte Fassung am 18. Oktober 2004
Online veröffentlicht am 11. Januar 2005

Stichwörter: C-H-Aktivierung · Cobalt · Cyclometallierungen · Eisen · N-Liganden

- [1] a) I. Omae, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 287–321; b) A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 403–424.
- [2] G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 139–144.
- [3] M. I. Bruce, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 75–89; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 73–86.
- [4] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1971**, 54, 1255–1260.
- [5] Mit Na₂[PdCl₄] in Methanol gelingt eine Cyclopalladierung von Schiff-Basen bereits bei 20 °C: S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1215–1221.
- [6] F. Kakiuchi, S. Murai, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 826–834.
- [7] Die Struktur eines cyclometallierten 2-Vinylpyridins am Ruthenium(II)-Zentrum beschreiben J. N. Coalter III, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3749–3756.

- [8] Allgemeine Arbeitsvorschrift: Lösungen von 3 mmol der Eisenverbindungen in Pentan oder von [CoCH₃(PMe₃)₄] in THF wurden mit 3 mmol des Imins im gleichen Lösungsmittel bei –70 °C unter Rühren vereinigt. Nach Erwärmen auf 20 °C rührte man 3 h und entfernte die flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der Rückstand wurde mit Pentan extrahiert und über einen Glassinterboden (G3) filtriert. Durch Kühlen wurde die Lösung zur Kristallisation gebracht. Dekantieren, Waschen der Kristalle mit kaltem Pentan und Trocknen im Vakuum lieferte die analysenreinen Substanzen **1–7** (Tabelle 2).
- [9] Kristallstrukturdaten für **1**: C₂₂H₃₇CoNP₃, *M_r* = 467.4; Kristallabmessungen: 0.20 × 0.25 × 0.35 mm, orthorhombisch, Raumgruppe *Pna*2₁; *a* = 16.815(4), *b* = 9.473(3), *c* = 15.676(5) Å, *V* = 2497.0(13) Å³, *Z* = 4, *ρ_{ber.}* = 1.243 g cm^{–3}, *F*(000) = 922; 2974 Reflexe mit 2.84° < 2θ < 49.98°, Stoe-Stadi-4-Diffraktometer, MoKα-Strahlung, keine Absorptionskorrektur, Graphitmonochromator, Strukturlösung mit Patterson- und Fourier-Methoden, Verfeinerung mit 2974 unabhängigen Reflexen (*R_{int}* = 0.0925) für 244 Parameter gegen *F*² mit SHELXL97, *R* = 0.0460, *wR2* = 0.1073 (alle Daten). Max./min. Restelektronendichte 0.593/–0.373 e Å^{–3}. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen fixiert.
- [10] F. J. Weiberth, S. S. Hall, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3901–3904.
- [11] **5**: ¹H-NMR (500 MHz, [D₈]THF, 25 °C, TMS): δ = –17.5 (dt, ^{cis}*J*_{PAH} = 80 Hz, ^{cis}*J*_{PBH} = 22 Hz, 1 H, FeH), 0.88 (br s, 18 H, P_ACH₃), 1.40 (d, ³*J*_{PH} = 4.5 Hz, 9 H, P_BCH₃), 1.46 (s, 9 H, CCH₃), 6.70–7.90 (m, 4 H, H_{Ar}), 9.13 ppm (s, 1 H, NH). ³¹P-NMR (202 MHz, [D₈]THF, 25 °C, H₃PO₄): δ = 18.2 (d, ²*J*_{PP} = 37 Hz, 2 P), 23.7 ppm (t, ²*J*_{PP} = 37 Hz, 1 P).
- [12] Kristallstrukturdaten für **6**: C₁₆H₃₃CoNP₃, *M_r* = 391.3; Kristallabmessungen: 0.40 × 0.35 × 0.25 mm, monoklin, Raumgruppe *P2₁/c*; *a* = 14.753(2), *b* = 14.528(2), *c* = 9.9920(14) Å, β = 102.975(2)°, *V* = 2086.9(5) Å³, *Z* = 4, *ρ_{ber.}* = 1.245 g cm^{–3}, *F*(000) = 832; 23 679 Reflexe mit 2.84° < 2θ < 56.78°, Bruker-AXS-SMART-APEX-CCD-Diffraktometer,^[14] MoKα-Strahlung (*μ* = 1.047 mm^{–1}), Graphitmonochromator, semiempirische Absorptionskorrektur über äquivalente Reflexe (SADABS^[14]). Strukturlösung mit Direkten Methoden,^[14] Verfeinerung^[14] mit 5022 unabhängigen Reflexen (*R_{int}* = 0.050) für 199 Parameter gegen *F*², *R1* (*I* > 2σ(*I*)) = 0.038, *wR2* (alle Daten) = 0.092. Max./min. Restelektronendichte 0.49/–0.22 e Å^{–3}. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die aus Differenz-Fourier-Synthesen bestimmten idealisierten Positionen der Wasserstoffatome wurden mit dem Reitermodell und isotropen Auslenkungsparametern *U*_{iso}(H) = 1.2 *U*_{eq}(C) oder 1.5 *U*_{eq}(–CH₃) verfeinert. CCDC-240668 und CCDC-239924 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/contents/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] J. F. van Baar, K. Vrieze, D. J. Stufkens, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 85, 249–263.
- [14] Bruker SMART (Ver. 5.62), SAINT (Ver. 6.02), SADABS, SHELXTL (Ver. 6.10), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2002**.