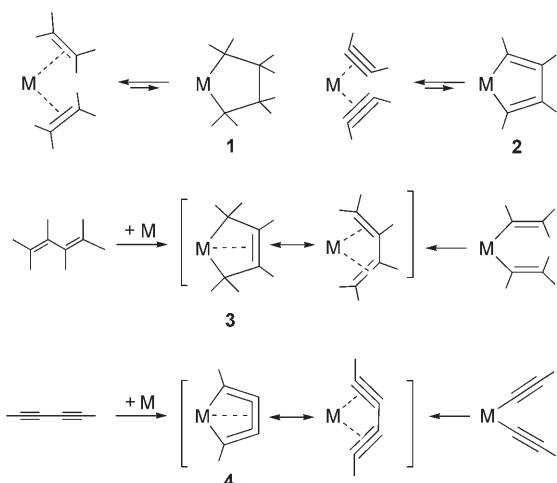


Neuland entdecken – fünfgliedrige Metallacyclen und ihre Reaktionen**

Uwe Rosenthal*

Cyclocumulene · Cyclopentine · Hafnium ·
Metallacyclen · Zirconium

Gesättigte Metallacyclen der Übergangsmetalle haben sich als eine wichtige Klasse von Organometallverbindungen etabliert. Ein aktuelles Beispiel sind metallacyclische Verbindungen, deren Bildung mit der oxidativen Kupplung von Ethylen ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) zu Metallacyclopentanen **1** beginnt (Schema 1) und die nach weiteren Insertionen zur hoch se-



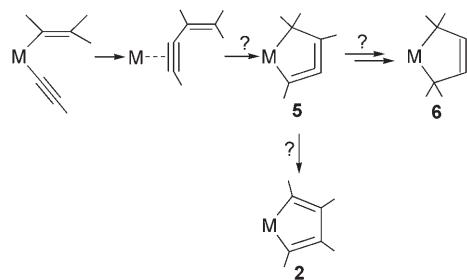
Schema 1. Bildung von symmetrisch substituierten fünfgliedrigen Metallacyclen.

lektiven Tri- oder Tetramerisierung von Ethylen führen.^[1] Auf analoge Weise werden ungesättigte 1-Metallacyclopenta-2,4-diene **2** (vier Valenzen)^[2] durch die oxidative Kupplung von zwei Alkinen $\text{RC}\equiv\text{CR}$ gebildet. Bestimmte Diolefine und Diacetylene ergeben andere ungesättigte Metallacyclen, die als Metallocenkomplexe früher Übergangsmetalle systematisch untersucht wurden und die entweder durch Koordination ungesättigter Moleküle oder durch Kupplung anioni-

scher Liganden entstehen.^[3] Die 1-Metallacyclopent-3-ene **3** (sechs Valenzen) erhält man durch Komplexierung neutraler 1,3-Butadiene $\text{RHC}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHR}$ oder aus Vinylkomplexen $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}=\text{CHR})_2]$ durch Kupplung von zwei anionischen σ -Vinylgruppen. Diese klassische Organometallchemie wurde erstmalig von Erker et al. und Nakamura et al. beschrieben.^[4a,b] Weitergehende Spezies sind die ungewöhnlichen 1-Metallacyclopenta-2,3,4-triene **4** (zwei Valenzen), die entweder durch Komplexierung von 1,3-Butadiinen $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}$ oder durch Kupplung von zwei anionischen σ -Acetyliden ausgehend von $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ entstehen.^[3]

Das Synthesepotenzial einer gemischten Kupplung von anionischen σ -Acetyliden mit σ -Vinylgruppen ist in einem Kurzaufsatzt diskutiert worden.^[3a] Aus $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}\equiv\text{CH})]$ bilden sich Komplexe mit dem Liganden But-1-en-3-in ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$), die im Fall des Titanocens nur als einfache η^2 - π -Alkin-Komplexe vorliegen, wie Mach et al. am Beispiel substituierter Alkinliganden zeigen konnten.^[4c] Mit dem größeren Zirconocen wurde dagegen eine η^4 - π , π -Koordination beider ungesättigter Gruppen (ähnlich zu den Butadienen und Butadiinen, Schema 1) unter Bildung von unsymmetrischen 1-Zirconacyclopenta-2,3-dienen **5** vorhergesagt (Schema 2).^[3a] Zusätzlich ist diskutiert worden, ob die Cyclopenta-2,3-diene **5** ausreichend stabil sind oder zu Cyclopenta-2,4-dienen **2** bzw. Cyclopent-3-inen **6**^[5] isomerisieren könnten.

Bahnbrechende Arbeiten zu den 1-Metallacyclopent-3-inen **6** (vier Valenzen, Schema 3) stammen von Suzuki und Mitarbeitern.^[5a,b] Erste Studien galten substituierten Cyclopent-3-inen **6**, die durch Reaktion von Zirconocen mit Butatrienen $\text{RHC}\equiv\text{C}=\text{C}=\text{CHR}$ erhalten wurden.^[5a] In späteren Arbeiten wurden auch unsubstituierte 1-Metallacyclo-

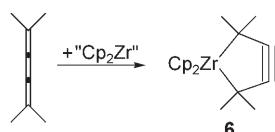


Schema 2. Bildung und Isomerisierung von 1-Metallacyclopenta-2,3-dienen **5**.

[*] Prof. Dr. U. Rosenthal

Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-1281-51176
E-Mail: uwe.rosenthal@catalysis.de
Homepage: <http://www.catalysis.de>

[**] Mein Dank gilt Dr. Perdita Arndt, Dr. Marko Hapke, Dr. Anke Spannenberg, Dipl.-Chem. Torsten Beweries, Dipl.-Chem. Marcus Klahn und Stephan Peitz für Vorschläge zum Manuskript sowie der DFG (GRK 1213 und RO 1269/7-1) für finanzielle Unterstützung.

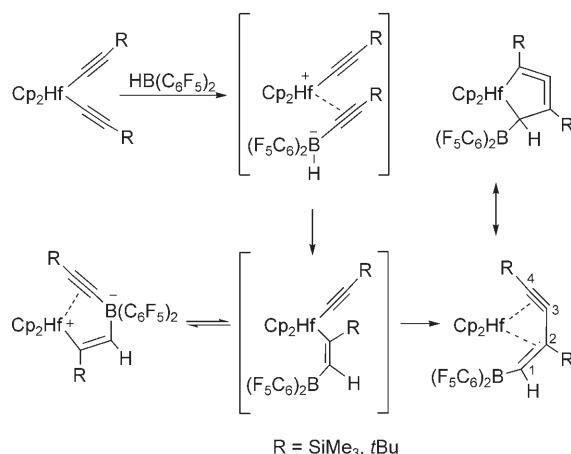


Schema 3. Reaktionsweg zur Bildung von 1-Metallacyclopent-3-inen **6**.

pent-3-ine aus in situ erzeugtem $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ zugänglich gemacht.^[5b]

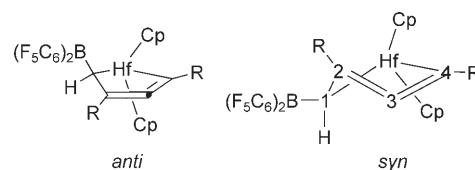
Zwei kürzlich erschienene Arbeiten von Erker et al.^[6] und Suzuki et al.^[7] berichten nun über die vorhergesagten 1-Cyclopenta-2,3-diene **5**^[5a] und schließen damit die Lücke zwischen den Cyclopent-3-enen **3** und den Cyclopenta-2,3,4-trienen **4**.

In der ersten Arbeit^[6] werden Reaktionen der Komplexe $[\text{Cp}_2\text{Hf}(\equiv\text{CR})_2]$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$ und $t\text{Bu}$) mit $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ beschrieben, die Hafnacyclen des postulierten Typs **5** ergeben. Die vorgeschlagene Reaktionssequenz besteht aus einer Alkinyl-Abstraktion, einer 1,1-Hydroborierung und dem Aufbau einer C-Hf- σ -Bindung unter Bildung eines reaktiven Intermediats mit σ -Acetylid- und σ -Alkenylgruppen, aus dem nach reduktiver Kupplung das Produkt entsteht (Schema 4).



Schema 4. Bildung von 1-Hafnacyclopenta-2,3-dienen.

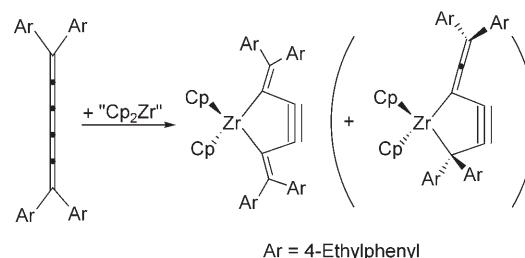
Die Molekülstruktur der Produkte mit $\text{R} = \text{SiMe}_3$ zeigt einen fünfgliedrigen Metallacyclus, in dem alle vier C-Atome bindende Abstände zum Hafnium aufweisen. Von den Bindungen ist C3-C4 kurz (1.276(4) Å), C2-C3 länger (1.356(4) Å) und C1-C2 (1.490(4) Å) im Bereich einer σ -Einfachbindung. Das Atom C1 weist die typischen Bindungswinkel eines gesättigten C-Atoms im Fünfring auf. Der Ring ist an C3 merklich abgewinkelt, und das zentrale ungesättigte C_3 -System zeigt die für Allene typische Abwinkelung der Substituenten aus der Ebene. Die Struktur der cyclischen Allene ist nicht planar und enthält ein Chiralitätszentrum (C1) und eine Chiralitätsachse, weshalb die Verbindung als Mischung zweier Diastereoisomere vorliegt, die durch *syn*- oder *anti*-Anordnung des $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Substituenten an C1 zum Substituenten R an C2 bedingt ist (Schema 5). Die experimentellen Befunde wurden durch dynamische NMR-Spektroskopie erhalten.



Schema 5. Diastereomere der 1-Hafnacyclopenta-2,3-diene.

Die speziellen Bindungsverhältnisse der chiralen Cycloallene wurden durch DFT-Rechnungen untermauert. Dabei stimmte die berechnete Struktur des globalen Minimums sehr gut mit den experimentell gefundenen Daten der Röntgenkristallstrukturanalyse überein. Die Bindungsordnungen wurden für C2-C3 (1.51) und C3-C4 (1.81) nahe einer Doppelbindung gefunden. Die geringe Bindungsordnung für C1-C2 (1.12) stützt die Formulierung als Cycloallen. Für C3-C4 gab es keine Hinweise für eine Dreifachbindung: „*Die Kombination von experimentellen mit theoretischen Untersuchungen hat gezeigt, dass man die ungewöhnlichen Fünfring-Allenoide ... als eine Mischung aus verzerrtem Cycloallen mit einem Butenin-Metallkomplex ansehen kann.*“

In der zweiten Arbeit^[7] wird über die Reaktion von „ Cp_2Zr^+ “ mit Tetraaryl-substituiertem 1,2,3,4,5-Hexapentaen zum 2,5-Bisalkylen-1-zirconacyclopent-3-in berichtet (Schema 6). Das isomere 2-Allenyliden-1-zirconacyclopent-

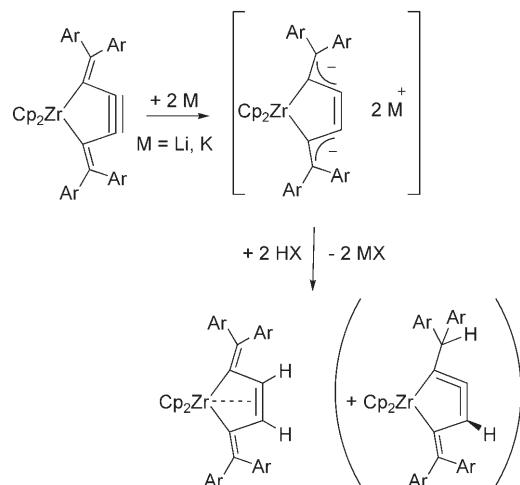


Schema 6. Bildung der 2,5-Bisalkylen-1-zirconacyclopent-3-inen.

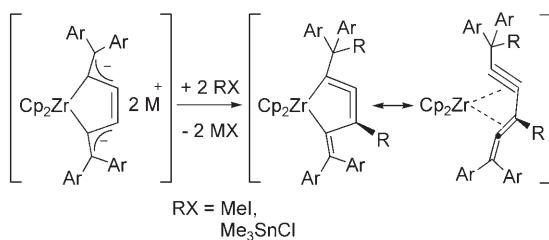
3-in entsteht dabei wohl wegen sterischer Hinderung durch die Arylgruppen in α -Position nicht. Dies scheint auch der Grund dafür zu sein, dass analoge Komplexe Tetraaryl-substituierter 1,2,3-Butatriene nicht zugänglich sind.^[5d]

Die erhaltenen Komplexe reagieren mit Lithium oder Kalium zu Dianionen, die zu Cyclopent-3-enen vom Typ **3** als Hauptprodukt protoniert werden (Schema 7). Dieses ist das erste Beispiel für eine formale Hydrierung eines Cyclopent-3-ins **6** zum Cyclopent-3-en **3**. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren konnte die Bildung von Cyclopenta-2,3-dienen **5** als Nebenprodukte nachgewiesen werden.

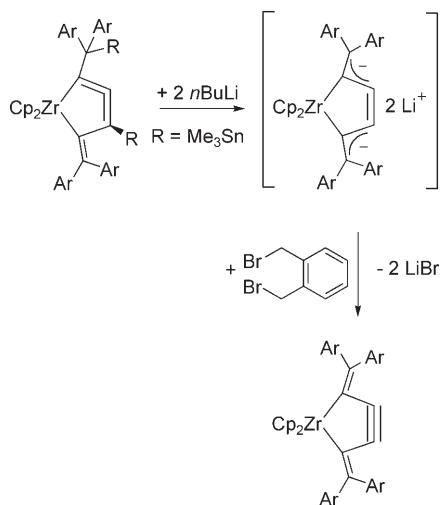
Die Addition von Iodmethan an die dianionische Spezies liefert durch Angriff einer Methylgruppe am Metallacyclus und einer zweiten an der benzyllischen Position selektiv Cyclopenta-2,3-diene **5** (Schema 8). Dabei handelt es sich um formale 1,4-Additionen an das Ausgangspentatrien. Die Reaktion von α,α' -Dibrom-*o*-xylol mit dem Dianion ergibt Cyclopent-3-ine **6** (Schema 9). Auf diese Weise konnten formale



Schema 7. Umwandlung der 2,5-Bisalkylen-1-zirconacyclopent-3-ine durch Metallierung in die 2,5-Bisalkylen-1-zirconacyclopent-3-ene.



Schema 8. Umwandlung der 2,5-Bisalkylen-1-zirconacyclopent-3-ine in die 1-Zirconacyclopenta-2,3-diene.



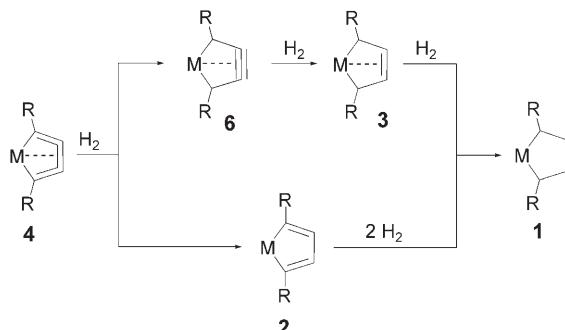
Schema 9. Reaktion von 1-Zirconacyclopenta-2,3-dienen via Metallierung zurück zu 2,5-Bisalkylen-1-zirconacyclopent-3-inen.

Umwandlungen von Cyclopent-3-inen **6** in Cyclopent-3-ene **3** und Cyclopenta-2,3-diene **5** sowie wieder zurück zu den Cyclopent-3-inen **6** realisiert werden.

Das neuartige Cyclopenta-2,3-dien **5** zeigt eine Faltung des Metallacyclus an der Zr-C2-Bindung (entsprechend der Nummerierung in Schema 5). Der Ring lässt sich als „Kreuzung“ zwischen einem Cyclopenta-2,3,4-trien **4** und einem

Cyclopent-3-en **3** auffassen. Der Abstand C3-C4 (1.286(4) Å) und der Winkel C2-C3-C4 (153.6(3)°) liegen in einem ähnlichen Bereich wie in Cyclopentatrienen **4**. Andererseits sind die Abstände C2-C3 (1.372(4) Å) und C1-C2 (1.439(4) Å) ähnlich wie im Cyclopenten **3**. Der Abstand C2-C3 weist auf eine Doppelbindung hin, die wegen der Koordination an das Metall aufgeweitet ist.

Die Metallacyclen **1–6** weisen strukturelle Verwandtschaften bei unterschiedlichen Sättigungsgraden auf, weshalb ihre gegenseitige Umwandlung möglich sein sollte (Schema 10). Die Hydrierung ausgehend vom Metallacyclopentin



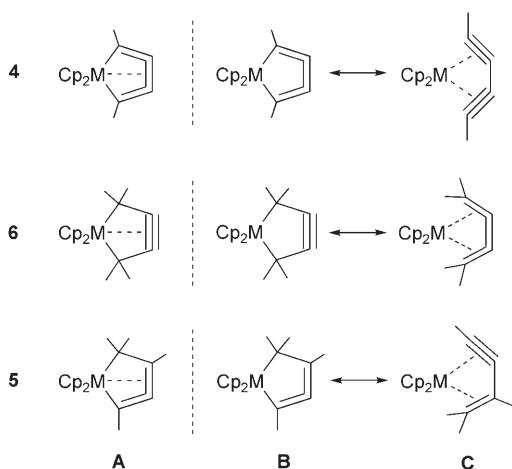
Schema 10. Bildung von 1-Zirconacyclopentanen durch eine schrittweise Hydrierung von 1-Metallacyclopa-2,3,4-trienen.

ist Berechnungen zufolge exotherm (**6** → **3**: -24.7 kcal mol⁻¹, **3** → **1**: -13.1 kcal mol⁻¹). Erste Experimente ergaben aber keine Anhaltspunkte für definierte Reaktionen.^[3c,5d]

Das wichtigste Ergebnis beider Arbeiten ist die Realisierung von vorhergesagten Reaktionen und Strukturen sowie darüber hinaus die gegenseitige Umwandlung der Metallacyclen. Dies führt zur generellen Frage, ob die verwandten Verbindungen besser als Komplexe von η^4 - π,π -1,3-Dienen, -Diinen oder -Eninen oder als ungesättigte 1-Metallacyclen aufzufassen sind. Zudem ist nicht klar, ob und in welchem Ausmaß die ungesättigten Bindungen im Ring mit den Metallzentren wechselwirken.

In Berechnungen zu Cyclopenta-2,3,4-trienen **4** und Cyclopent-3-inen **6** fanden Jemmis, Jiao und Mitarbeiter deutliche Wechselwirkungen der Doppel- und Dreifachbindungen mit den Metallzentren (**A**, Schema 11),^[8] während Lin und Lam die Beteiligung einer η^4 - π,π -Koordination vorziehen (**C**).^[9] Experimentelle Untersuchungen von Suzuki et al. ergeben, dass die Resonanzstruktur **C** anteilig eine Rolle spielt, **B** aber wichtiger sein sollte.^[10] Die gleiche Frage betrifft auch die neuen Cyclopenta-2,3-diene **5**. Suzuki schlägt für diesen Komplextyp vor, dass er „eher als η^4 -1,3-Enin-Komplex denn als 1-Zirconacyclopenta-2,3-dien zu beschreiben ist, obwohl letzterer anteilig zur Bindungsbeschreibung beitragen kann.“

Die beiden Arbeiten von Erker et al.^[6] und Suzuki et al.^[7] belegen den enormen Fortschritt in der Metallacyclenchemie und bieten wichtige Erkenntnisse über die Bindungssituation solcher Spezies sowie ihre Rolle in stöchiometrischen oder katalytischen Kupplungen. So könnten die Dimerisierung von 1-Alkinen^[4c] und z.B. die Polymerisation von Acetylen^[11] über die oxidative Addition zu Hydridacetyliden [$\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})(\text{C}\equiv\text{CH})$], die Insertion weiteren Acetylen zu [$\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}=\text{CH}_2)$]



Schema 11. Verschiedene Bindungsbeschreibungen der hier vorgestellten Metallacyclen.

$\text{CH}_2)(\text{C}\equiv\text{CH})]$, die Kupplung zu But-1-en-3-inen ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$) und die Bildung von Cyclopenta-2,3-dienen **5** verlaufen, die wiederum weitere Insertionen eingehen.

Als Ausblick wäre denkbar, die für 1-Metallacyclopentine gefundenen Ergebnisse auf analoge 1-Metalla-2,5-heterocyclopent-3-ine zu übertragen.^[3c] In diesen Reaktionen würde die Bildung von 1,3-Heterobutatrienen wie $\text{RN}=\text{C}=\text{C}=\text{NR}$ oder „ $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ “ über die Kupplung von Isonitrilen oder CO ganz neue Perspektiven für Reaktionsabfolgen eröffnen.

Insgesamt sind die mögliche Isolierung und manchmal geringe Reaktivität dieser gespannten Verbindungen überraschend, was für den Strukturtyp **C** und Wechselwirkungen der ungesättigten Bindungen mit dem Metall bis hin zu Delokalisierungen sprechen würde.^[8a] Rein carbocyclische Fünfringe dieser Art sind nicht oder nur als kurzlebige Spezies existent, wohingegen es sich bei den Metallacyclen **1–6** bei Raumtemperatur unter Argon um sehr stabile Verbindungen handelt, die teilweise eine recht geringe chemische Reaktivität aufweisen.^[3c]

Trotz aller Fortschritte gibt es bei dieser ungewöhnlichen Verbindungsklasse einen großen Bedarf an weiteren experi-

mentellen und theoretischen Untersuchungen, um die Bindungsverhältnisse und Reaktivitäten noch besser zu verstehen. Die ersten wichtigen Schritte in diese Richtung sind mit den beiden hier vorgestellten Arbeiten gemacht.

Online veröffentlicht am 3. Juni 2008

- [1] R. D. Köhn, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 251–253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 245–247, zit. Lit.
- [2] Valenzen sind hier als die Zahl prinzipiell möglicher Substituenten an den C-Atomen des Metallacyclus definiert.
- [3] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3972–3977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3882–3887; b) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2005**, *24*, 456–471; c) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, M. A. Bach, T. Beweries, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 719–728; d) N. Suzuki, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2007**, *65*, 347–357, zit. Lit.
- [4] a) G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 109–162; b) H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 745–764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 723–742; c) P. Štepnička, R. Gyepes, I. Císařová, M. Horáček, J. Kubíšta, K. Mach, *Organometallics* **1999**, *18*, 4869–4880, zit. Lit.
- [5] a) N. Suzuki, M. Nishiura, Y. Wakatsuki, *Science* **2002**, *295*, 660–663; b) N. Suzuki, N. Aihara, H. Takahara, T. Watanabe, M. Iwasaki, M. Saburi, D. Hashizume, T. Chihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 60–61; c) N. Suzuki, T. Watanabe, T. Hirose, T. Chihara, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5317–5321; d) M. A. Bach, Dissertation, Universität Rostock, **2007**.
- [6] J. Ugolotti, G. Dierker, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2662–2665; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2622–2625.
- [7] N. Suzuki, D. Hashizume, H. Koshino, T. Chihara, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5276–5280, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5198–5202.
- [8] a) E. D. Jemmis, A. K. Phukan, H. Jiao, U. Rosenthal, *Organometallics* **2003**, *22*, 4958–4965; b) E. D. Jemmis, A. K. Phukan, K. T. Giju, *Organometallics* **2002**, *21*, 2254–2261.
- [9] K. C. Lam, Z. Lin, *Organometallics* **2003**, *22*, 3466–3470.
- [10] D. Hashizume, N. Suzuki, T. Chihara, *Chem. Commun.* **2006**, 1233–1235.
- [11] U. Rosenthal, P. Arndt, W. Baumann, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670*, 84–96.