

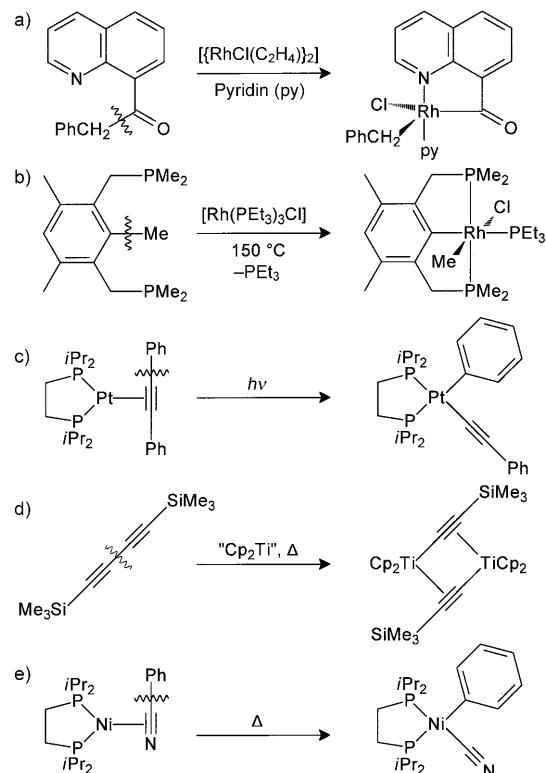
Eilmeldung: Wolfram spaltet aromatische C-C-Bindungen**

Marc D. Walter* und Matthias Tamm*

C-C-Aktivierung · C-H-Aktivierung · Isocyanide ·
Oxidative Additionen · Wolfram

Professor Uwe Rosenthal zum
60. Geburtstag gewidmet

Die effiziente Verarbeitung und Veredelung von im Erdöl enthaltenen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen zu höherwertigen organischen Verbindungen durch selektive C-H- und/oder C-C-Bindungsaktivierung gehört noch immer zu den größten Herausforderungen in der metallorganischen Chemie, da die zu spaltenden Bindungen thermodynamisch stabil und kinetisch inert sind.^[1] Gleichwohl sind auf dem Gebiet der C-H-Bindungsaktivierung durch Übergangsmetalle in den letzten Jahrzehnten spektakuläre Fortschritte erzielt worden,^[2,3] wohingegen nur wenige Beispiele für C-C-Bindungsaktivierungen durch Metallinsertion in Lösung beschrieben wurden.^[4] Im Allgemeinen begünstigen thermodynamische und kinetische Faktoren die C-H- gegenüber der C-C-Aktivierung: 1) Durch oxidative Addition werden Metall-Wasserstoff- und/oder Metall-Kohlenstoff-Bindungen gebildet, wobei letztere wesentlich weniger stabil sind;^[5] 2) C-H-Bindungen sind sterisch weniger abgeschirmt und daher leichter zugänglich als C-C-Bindungen, und 3) der höhere Grad an Ausrichtung von C-C- (sp^x-sp^x) im Vergleich zu C-H-Bindungen (sp^x-s) führt zu höheren kinetischen Barrieren. Folglich wird in der Regel eine zusätzliche thermodynamische Triebkraft zur C-C-Aktivierung benötigt, z. B. der Spannungsabbau bei der Öffnung kleiner Ringe oder die Bildung aromatischer Ringsysteme.^[4,6] Wichtige Meilensteine sind daher die Arbeiten von Suggs und Jun sowie von Milstein et al.;^[7,8] Metallinsertion wurde in diesen Fällen in ungespannte und nichtaktivierte C-C-Einfachbindungen unter der Voraussetzung beobachtet, dass sich die zu spaltende Bindung durch ein spezielles Ligandendesign in räumlicher Nähe zum Übergangsmetall befand (Schema 1 a,b). Später haben unter anderem Jones et al. und Rosenthal gezeigt, dass die C-C-Einfachbindungen in Alkinen und Diinen auch ohne einen derartigen Zwang gespalten werden können (Schema 1 c,d).^[9,10] Die analoge Spaltung von C-CN-Bindungen in Nitrilen durch oxidative Addition und Metallinsertion ist



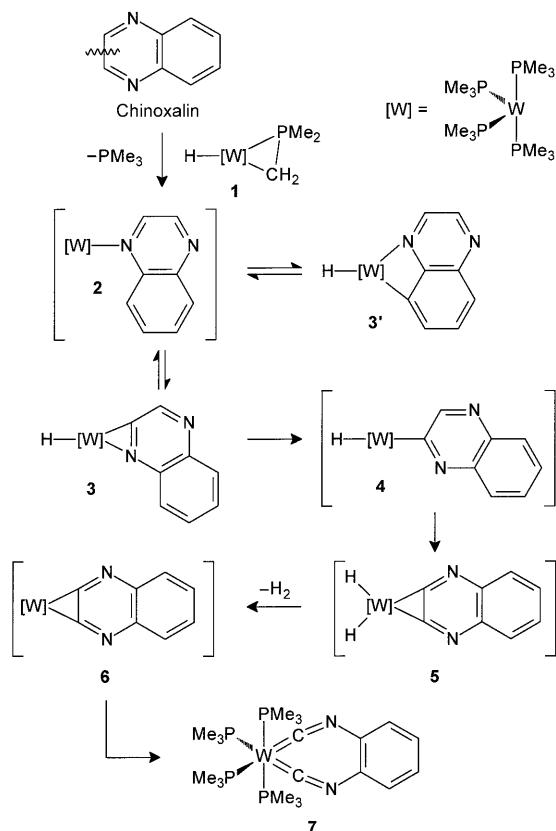
Schema 1. Ausgewählte Beispiele für die stöchiometrische C-C-Bindungsaktivierung durch Metallinsertion; die dabei gebrochenen Bindungen sind durch eine Wellenlinie gekennzeichnet.

ebenfalls seit einiger Zeit bekannt (Schema 1 e),^[11] und diese Reaktion ist ein Schlüsselschritt bei katalytischen inter- und intramolekularen Carbocyanierungen.^[12]

Sattler und Parkin haben jetzt einen bedeutenden Durchbruch auf diesem Gebiet erzielt;^[13] ohne begünstigende Einflüsse wird hier eine aromatische C-C-Bindung in Chinonoxalin (Benzopyrazin) gebrochen, die deutlich stärker ist als eine typische aliphatische C-C-Bindung (Schema 2). N-heterocyclische Verbindungen sind überall in der Natur vertreten, z. B. in fossilen Brennstoffen. Gerade die künftig zu erschließenden Vorräte an fossilen Brennstoffen wie schweres Erdöl, Teersand, Schieferöl und Kohle zeichnen sich durch ein niedrigeres H/C-Verhältnis aus und haben einen höheren Gehalt an Heteroarenen. Daher sind Kenntnisse über eine gezielte Aktivierung aromatischer Heterocyclen bedeutsam,

[*] Dr. M. D. Walter, Prof. Dr. M. Tamm
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Technische Universität Braunschweig
Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)
Fax: (+49) 531-391-5309
E-Mail: m.tamm@tu-bs.de
Homepage: <http://www.tu-braunschweig.de/iaac>

[**] M.D.W. bedankt sich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung im Rahmen des Emmy-Noether-Programms.



Schema 2. Postulierter Mechanismus der Bildung eines *o*-Phenylenedilisocyanidkomplexes ausgehend von Chinoxalin; 6-Methyl- und 6,7-Dimethylchinoxalin zeigen eine ähnliche Reaktivität.^[13]

um künftig Rohstoffe besser nutzen und schädliche Umwelteinflüsse durch die Brennstoffgewinnung und -verbrennung minimieren zu können.

In früheren Arbeiten wurde bereits gezeigt, dass der Molybdänkomplex $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$ mit Chinoxalin einen π -Komplex bildet; doch auch wenn dies eine interessante Beobachtung ist, eine Bindungsaktivierung wurde nicht festgestellt.^[14] Dies veranlasste die Autoren, sich dem Wolfram zuzuwenden, das, wie man bereits an der Bildung des Wolfram(II)-Metallacyclus $[\text{W}(\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2)(\text{PMe}_3)_4]$ (**1**) erkennt,^[15] stärker bindungsaktivierend wirkt. Durch reduktive Eliminierung und PMe_3 -Substitution bildet sich aus **1** in Gegenwart von Chinoxalin das 14-Valenzelektronen-Komplexfragment $[\text{W}(\text{PMe}_3)_4]$, das – wie der Zufall so spielt – unerwartet in die C-C-Bindung einschiebt, die sich zwischen den beiden Stickstoffatomen im Heterocyclus befindet, und den bisher einzigartigen Diisocyanidkomplex **7** liefert (Schema 2).^[13]

Auch wenn es noch weiterer mechanistischer und theoretischer Arbeiten bedarf, um zu klären, wie diese bemerkenswerte C-C-Bindungsaktivierung im Detail abläuft, gibt es doch bereits einen interessanten Mechanismusvorschlag der Autoren (Schema 2): Im ersten Schritt kommt es zu einer reversiblen C-H-Aktivierung an zwei unterschiedlichen, den Stickstoffatomen benachbarten Positionen und damit zur Bildung der Isomeren **3** und **3'**. Doch nur Isomer **3** initiiert die Reaktionskaskade, die zur Spaltung der noch reaktionsträ-

geren C-C-Bindung führt. Im zweiten Schritt schiebt Wolfram in die C-H-Bindung des zweiten C-Atoms ein, und es kommt durch β -Hydrideliminierung zur Bildung eines Arin-Intermediats **5**. Reduktive Eliminierung der zwei Wasserstoffatome, die ursprünglich an die Kohlenstoffatome gebunden waren, führt dann zur Bildung von **6**. Obwohl **5** und **6** spektroskopisch nicht nachgewiesen werden konnten, favorisieren die Autoren diesen Reaktionsweg und begründen dies mit dem strukturell verwandten Arinrutheniumkomplex $[(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_4)\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4]$.^[16] Die nachfolgende C-C-Bindungsspaltung reduziert die sterische Spannung in **6** und liefert das Endprodukt **7**, das sich durch einen ungewöhnlichen chelatisierenden Diisocyanidliganden auszeichnet.^[17] Die in der Regel lineare M-C-N-R-Einheit führt dazu, dass 1,2-Phenylendiisocyanid $[\text{o-(CN)}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ gewöhnlich als verbrückender Ligand auftritt.^[18] Der deutlich kleinere C-N-C-Winkel in **7** deutet auf eine signifikante π -Rückbindung vom Metall zum Liganden hin, und damit trägt die mesomere Grenzstruktur $\text{M}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$ wesentlich zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse bei.^[19] Dies wird auch in den IR- und NMR-Spektren deutlich. Letztlich ist die thermodynamische Stabilität der Metallisocyanid-Fragmente die dominierende Triebkraft dieses C-C-Additionsprozesses. Leider verhindert gerade diese Stabilität jegliche Folgereaktivität von **7**, und es wird vermutlich schwierig sein, diese Reaktion in einem produktiven Katalysezyklus zu nutzen.

Sattler und Parkin liefern nicht nur ein eindrucksvolles Beispiel für die Spaltung einer nichtaktivierten C-C-Bindung,^[13] sondern auch neue Strukturmotive, wie stickstoffhaltige Heterocyclen an die Oberfläche von Hydrogenierungskatalysatoren binden könnten. Zudem zeigt die Reaktion, wie kostengünstige Metalle zur Aktivierung starker Bindungen herangezogen werden können, und der vorgeschlagene Mechanismus vermag dazu beizutragen, innovative Wege zu allgemein anwendbaren C-C-Bindungsspaltungen zu beschreiben. Nach entsprechender Funktionalisierung eröffnen sich damit vielversprechende Zugänge zu höherwertigen organischen Verbindungen.

Eingegangen am 26. Februar 2010

- [1] *Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis Topics in Organometallic Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: S. Murali), Springer, Heidelberg, 1999.
- [2] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 575 (Einleitung zum Themenband „Selective Functionalization of C–H Bonds“).
- [3] Ausgewählte Übersichten: R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245; A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403; B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154; W. B. Jones, *Science* **2000**, *287*, 1942; J. A. Labiner, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507.
- [4] W. D. Jones, *Nature* **1993**, *364*, 676; B. Rybtchinski, D. Milstein, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 918; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 870; C.-H. Jun, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 610; Y. J. Park, J.-W. Park, C.-H. Jun, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 222.
- [5] J. A. Martinho Simões, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629.
- [6] C. Winter, N. Krause, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2497; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2460.
- [7] J. W. Suggs, C.-H. Jun, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3054.

- [8] M. Gozin, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature* **1993**, 364, 699; S.-Y. Liou, M. Gozin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9774.
- [9] C. Müller, C. N. Iverson, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9718.
- [10] U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5118, zit. Lit.
- [11] J. J. Garcia, N. M. Brunkan, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9547.
- [12] C. Nájera, J. M. Sansano, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2488; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2452.
- [13] A. Sattler, G. Parkin, *Nature* **2010**, 463, 523; Kommentar siehe: A. S. Goldman, *Nature* **2010**, 463, 435.
- [14] A. Sattler, G. Zhu, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7828.
- [15] D. Rabinovich, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5381.
- [16] J. F. Hartwig, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3404.
- [17] F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 650; F. E. Hahn, M. Tamm, *Organometallics* **1992**, 11, 84; F. E. Hahn, M. Tamm, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1212; F. E. Hahn, M. Tamm, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 203.
- [18] P. Espinet, K. Soulantica, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, *Chem. Commun.* **2000**, 915.
- [19] E. Singleton, M. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 22, 209; M. Tamm, F. E. Hahn, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 175.

Chemie
rund um die Uhr

Das Buch zum Jahr der Chemie

Das offizielle Buch der Gesellschaft Deutscher Chemiker und des BMBF ist ein wahrer Lesespaß und Augenschmaus.

GDCh  Bundesministerium für Bildung und Forschung

Mädefessel-Herrmann, K. /
Hammar, F. /
Quadbeck-Seeger, H.-J.
Herausgegeben von der
Gesellschaft Deutscher
Chemiker
2004. X, 244 Seiten, mehr
als 300 Abbildungen kom-
plett in Farbe. Gebunden.
€ 27,90
ISBN 978-3-527-30970-2

Wiley-VCH, Kundenservice
Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim
Tel.: +49 (0) 6201 606-400, Fax: +49 (0) 6201 606-184
E-Mail: service@wiley-vch.de, www.wiley-vch.de

42272805_g1