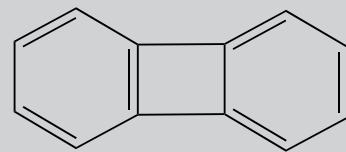
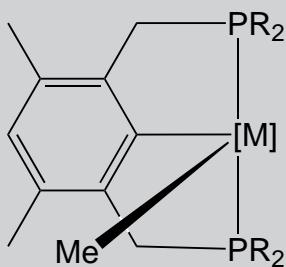


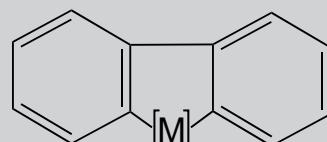
C-C



[M]



C-M-C



Die Insertion von Übergangsmetallen in C-C-Bindungen in Lösung ist eine vergleichsweise wenig untersuchte Reaktion, insbesondere gilt dies für die Fälle, in denen starke C-C-Bindungen betroffen sind. Die Aufklärung der Reaktionsmechanismen, der Reaktivitätsmuster und der Faktoren, die die Konkurrenz zwischen C-C- und C-H-Aktivierung steuern, kann zu neuen Möglichkeiten der Anwendung von Kohlenwasserstoffen führen.

Metallinsertion in C-C-Bindungen in Lösung**

Boris Rybtchinski und David Milstein*

Professor Helmut Werner zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Aktivierung von C-C-Bindungen durch Metalle in homogenen Medien unter milden Bedingungen könnte zur Entwicklung neuer selektiver Prozesse für die Anwendung von Kohlenwasserstoffen führen. Es gibt jedoch viel weniger Beispiele für die Aktivierung von C-C-Bindungen in Lösung als für die von C-H-Bindungen. Wir haben anhand der verfügbaren Daten zur Metallinsertion in C-C-Bindungen in Lösung versucht, einige wichtige Fragen zur C-C-Aktivierung zu beantworten. Welche Art von gebundenem Metallzentrum ist für die Spaltung

der „verborgenen“ C-C-Bindung notwendig? Wie sehen die möglichen Mechanismen der C-C-Aktivierung in den verschiedenen Systemen aus, und wie beeinflussen unterschiedliche Metallzentren die Reaktivität? Wie kann man die Metallzentren durch Variation der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden für die C-C-Bindungsspaltung „tunen“? Thermodynamisch ist die Insertion in eine C-C-Bindung in Lösung nicht verboten, auch nicht, wenn weder Spannungsabbau noch eine Triebkraft durch Aromatisierung beteiligt sind.

In einem geeigneten System kann die C-C-Aktivierung der konkurrierenden C-H-Aktivierung sogar thermodynamisch und kinetisch überlegen sein. Die relative C-C/C-H-Thermodynamik wird durch die Elektronendichte am Metallzentrum beeinflußt. Für eine kinetische Betrachtung scheint der koordinativ ungesättigte Charakter für die oxidative C-C-Addition entscheidend zu sein.

Stichwörter: C-C-Aktivierung • C-H-Aktivierung • Homogene Katalyse

1. Einleitung

Die Aktivierung von C-H- und C-C-Bindungen durch Metallkomplexe in homogenen Medien ist ein aktuelles Forschungsgebiet von großem Interesse, da es zur Entwicklung von neuen selektiven und effizienten Prozessen für die Verwendung von Kohlenwasserstoffen führen kann.^[1] Beginnend in den frühen sechziger Jahren wurde viel Aufwand auf dem Gebiet der C-H-Bindungsaktivierung in Lösung betrieben. Meilensteine der Metallinsertion in C-H-Bindungen sind zahlreiche Cyclometallierungsprozesse,^[2] die intermolekulare Aktivierung von aromatischen C-H-Bindungen^[1, 3] und nicht zu vergessen die Metallinsertion in C-H-Bindungen gesättigter Kohlenwasserstoffe, einschließlich Methan.^[4] Während die C-H-Bindungsaktivierung in Lösung sowohl präparativ als auch mechanistisch relativ gut untersucht ist, sind Beispiele für die C-C-Bindungsaktivierung durch lösliche Metallkom-

plexe viel seltener, mit Ausnahme von Fällen mit gespannten C-C-Bindungen (Abschnitt 3).

Es gibt mehrere Faktoren, hauptsächlich kinetischer Natur, die die Aktivierung von C-H- gegenüber der von C-C-Bindungen begünstigen. Dazu zählen 1) der generell leichtere Zugang des Metallzentrums zu C-H-Bindungen, 2) die statistische Häufigkeit von C-H-Bindungen und 3) eine beträchtlich höhere Aktivierungsbarriere für die oxidative C-C- gegenüber der für die oxidative C-H-Addition infolge der stärker gerichteten Natur der C-C-Bindung (siehe Abschnitt 2). Nichtsdestotrotz können diese Faktoren in einigen Fällen überspielt werden. „Nackte“ Metallatome eignen sich sowohl in der Gasphase als auch in Matrices zur Aktivierung von C-C-Bindungen in Alkanen (siehe Abschnitt 6). Die C-C-Aktivierung in gesättigten Kohlenwasserstoffen in Lösung, induziert durch Supersäuren wie $\text{HSbF}_6 \cdot \text{SbF}_5$, ist ebenfalls ein bekannter Prozeß.^[5] In dieser Übersicht betrachten wir Prozesse zur Aktivierung von C-C-Bindungen in Lösung, wobei wir uns auf die Metallinsertion in C-C-Einfachbindungen beschränken. Die Alkenmetathese und die β -Alkyleliminierung liegen außerhalb des Rahmens dieser Übersicht, wie auch die C-C-Aktivierung an Oberflächen und in der Gasphase.

Wir sind der Überzeugung, daß das Verständnis der Faktoren, die einen Einfluß auf die Metallinsertion in C-C-Bindungen haben, und die Kenntnis der Mechanismen der

[*] Prof. Dr. D. Milstein, B. Rybtchinski
Department of Organic Chemistry
The Weizmann Institute of Science
Rehovot 76100 (Israel)
Fax: (+972)8-9344142
E-mail: comilst@wiccmail.weizmann.ac.il

[**] Diese Arbeit wurde von der US-Israel Binational Science Foundation (Jerusalem, Israel), der MINERVA-Stiftung (München) und der Israel Science Foundation (Jerusalem, Israel) unterstützt.

C-C-Bindungsaktivierung der Schlüssel für zukünftige Entwicklungen auf diesem wichtigen Gebiet der metallorganischen Chemie sind. Deshalb widmen wir in diesem Artikel besondere Aufmerksamkeit den Studien, die mechanistische Erkenntnisse bezüglich des C-C-Bindungsprozesses liefern.

2. Thermodynamische und kinetische Betrachtungen

Die C-H-Bindungsaktivierung ist im allgemeinen thermodynamisch gegenüber der C-C-Aktivierung bevorzugt, weil in Alkyl-Metall-Komplexen in Lösung, anders als in der Gasphase (siehe Abschnitt 6), M-H-Bindungen generell erheblich stärker sind als M-C-Bindungen.^[6] Trotzdem ist die C-C-Bindungsspaltung thermodynamisch nicht verboten, wie anhand von zahlreichen stabilen Dialkylmetallkomplexen gezeigt wurde. Auf den bekannten Werten der M-C-Bindungsstärken basierend, lassen sich Systeme finden, bei denen die Metallinsertion in eine C-C-Bindung nicht nur thermodynamisch möglich ist, d.h. $BDE(M-C + M-C) > BDE(C-C)$ (BDE = Bindungsdissoziationsenergie), sondern sogar günstiger als die Insertion in eine C-H-Bindung. So sind M-C_{Aryl}-Bindungen im Fall von Iridium oder Rhodium sehr stark, manchmal sogar stärker als M-H-Bindungen.^[6, 7] Somit können Substrate mit C_{Aryl}-R- und C_{Aryl}-C_{Aryl}-Bindungen vorteilhafte Ziele für die Iridium- oder Rhodium-vermittelte Aktivierung sein, obwohl diese Bindungen stärker als C_{sp³}-C_{sp³}-Bindungen sind. Die begrenzten Informationen bezüglich der M-C-Bindungsstärken und die zu erwartende Empfindlichkeit dieser Bindungen gegenüber sterischen Effekten erschweren jedoch die Abschätzung der M-C-Bindungsenergie im Einzelfall, wodurch eine thermodynamische Abschätzung sehr grob wird. Der Energiegewinn aus der Freisetzung von Spannung oder aus einer Aromatisierung erweist sich als starke Triebkraft für die C-C-Spaltung (Abschnitte 3 und 4.2).

In Fällen, bei denen die C-C-Aktivierung thermodynamisch ungünstig ist, kann dieser Schritt durch einen nachfolgenden Schritt, bei dem Energie freigesetzt wird, ermög-

licht werden. Die Addition von H₂ kann z.B. nach dem C-C-Aktivierungsschritt zur CH₄-Freisetzung führen, wodurch der Gesamtprozeß thermodynamisch begünstigt wird, auch wenn starke C-C-Bindungen beteiligt sind.

Die kinetische Barriere für die C-C-Aktivierung wird höher als für die C-H-Aktivierung angesetzt. Das häufige Auftreten von stabilen Polyalkylmetallkomplexen, im Unterschied zu den seltenen Alkylmetallhydriden, lässt darauf schließen, daß bei Begünstigung der reduktiven Eliminierung durch thermodynamische Faktoren gemäß des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität die C-C-Aktivierung eine beträchtlich höhere kinetische Barriere als die C-H-Aktivierung aufweist. Da die C-C-Bindungen „verdeckt“ sind, werden sie zu kinetisch weniger attraktiven Zielen für die Aktivierung durch Metalle als die entsprechenden leichter zugänglichen externen C-H-Bindungen. Und obwohl die C-H-Aktivierung in vielen Systemen reversibel ist, wird eine oxidative C-C-Addition im allgemeinen nicht beobachtet.

Wie leicht der Angriff des aktiven Metallzentrums an die zu spaltende Bindung verläuft, wird stark durch die abstoßenden sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Liganden und dem Substrat beeinflußt. So sind im Fall von Metall-Ligand-Komplexen die C-C-Bindungen nicht nur durch die C-H-Bindungen „chemisch verdeckt“, sondern sie sind zudem aufgrund der Größe der Komplexe sterisch schlechter zugänglich, anders als im Fall von „nackten“ Metallen in der Gasphase oder in Matrices oder im Fall von „nackten“ Protonen von Supersäuren.

Theoretische Rechnungen weisen auf ein anderes intrinsisches Problem der C-C-Aktivierung hin.^[8] Bei Annahme eines unpolaren Dreizentren-Übergangszustands wurde berechnet, daß die Aktivierungsenergien für die Insertion in eine C-C-Bindung von Ethan und eine C-H-Bindung von Methan für die späten Übergangsmetalle der ersten Periode (3d) 40–45 bzw. 20–25 kcal mol⁻¹ betragen. Im Fall der späten Übergangsmetalle der zweiten Periode (4d) sind die Barrieren wesentlich niedriger: 0–9 kcal mol⁻¹ für die C-H- und 13–27 kcal mol⁻¹ für die C-C-Insertion. Der Unterschied zwischen den kinetischen Barrieren für die C-C- und die C-H-

David Milstein erhielt seinen Ph.D. bei Prof. J. Blum an der Hebrew University of Jerusalem. Nach einem Postdokaufenthalt bei dem kürzlich verstorbenen Prof. J. K. Stille an der Colorado State University schloß er sich dem Central Research & Development Department der Dupont Company an, wo er 1983 Gruppenleiter wurde. 1986 wechselte er zum Weizmann Institute of Science nach Israel, wo er zur Zeit Professor für Chemie und Direktor des Department of Organic Chemistry ist. Er ist Inhaber des Israel Matz Professorial Chair in Organic Chemistry. Seine Forschungsinteressen sind die präparative und die mechanistische metallorganische Chemie, die homogene Katalyse und die Katalyse mit dünnen Filmen aus Metallkomplexen.



D. Milstein



B. Rybtchinski

Boris Rybtchinski, geboren 1971 in Kiev, studierte zwischen 1988 und 1992 Chemie an der Kiev State University. 1992 ging er nach Israel und ist seit 1993 Graduate-Student am Weizmann Institute of Science. Er erhielt seinen M.Sc. in Chemie für seine Forschungsarbeiten in der Arbeitsgruppe von Prof. D. Milstein, wo er zur Zeit an seiner Dissertation arbeitet.

Bindung ist unabhängig vom Metall. Dies deutet darauf hin, daß die Insertion größtenteils vom Unterschied zwischen C-C- und C-H-Bindung beeinflußt wird und nicht von der Art des Metalls. Der Schlüssel besteht im Unterschied der Orbitalausrichtung zwischen den C-H- und den C-C-Bindungen. Im Übergangszustand, der zur oxidativen C-H-Addition führt, kann das sphärisch symmetrische 1s-Orbital des Wasserstoffatoms sowohl an das Metall- als auch an das Kohlenstoffatom binden. Das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom der Alkylgruppe hat nur eine optimale Bindungsrichtung, und im Verlauf der C-H- oder C-C-Aktivierung müssen sich die Alkylreste in eine Position begeben, die nicht länger für die R-H- oder R-R-Bindung optimal ist (Abbildung 1). Da im Fall der C-C-Aktivierung zwei Alkylgruppen beteiligt sind, sollte die Aktivierungsbarriere für diesen Prozeß höher sein als für den der C-H-Aktivierung mit nur einer beteiligten Alkylgruppe.



Abbildung 1. Schematische Darstellung der R-H- (links) und der R-R-Bindungsspaltung (rechts), die den Einfluß der C-C- und der C-H-Orbitalausrichtung auf den oxidativen Additionsprozeß verdeutlicht.

3. Aktivierung in gespannten Systemen

Die C-C-Aktivierung durch Metalle bei gespannten Alkanen ist seit der Veröffentlichung^[9] von Chatt et al. im Jahr 1960 bekannt, die die Struktur des 1955 von Tipper^[10] erhaltenen Produkts der oxidativen Cyclopropanaddition, eines Platinacyclobutan-Komplexes, durch NMR- und IR-Untersuchungen des Bis(pyridin)-Derivats aufklärten (Schema 1). Seitdem wurden zahlreiche Arbeiten auf diesem



Schema 1. Ein Platinacyclobutan-Komplex (links), der durch oxidative Addition von Cyclopropan erhalten wurde, und dessen Bis(pyridin)-Derivat (rechts).

Gebiet veröffentlicht. Übersichten zu diesem Thema gibt es von Bishop (über Umlagerungen kleiner Ringe, katalysiert durch Übergangsmetalle)^[11] sowie Jennings und Johnsen (über die Synthese und Eigenschaften von Metallacyclobutanen).^[12] Hier berichten wir nur über Fälle, in denen die Insertion eines Übergangsmetalls in gespannte C-C-Bindungen eindeutig nachgewiesen werden konnte und/oder die mechanistischen Erkenntnisse bezüglich des C-C-Aktivierungsschrittes liefern.

Der Abbau von Spannung im Produkt und im Übergangszustand liefert wichtige thermodynamische und kinetische Triebkräfte für die C-C-Aktivierung in gespannten Systemen. Die HOMOs von Cyclopropan und Cyclobutan haben im wesentlichen p-Orbitalcharakter, wodurch eine „Bananenbindung“ gebildet wird, die in gewisser Weise den Bindungen in Olefinen ähnelt (das gleiche gilt für die LUMOs, die den π^* -Orbitalen von Olefinen ähnlich sind). Somit ermöglichen Symmetrie und Verfügbarkeit der HOMOs und LUMOs von Cyclopropan und Cyclobutan Wechselwirkungen mit dem HOMO und dem LUMO (üblicherweise p_y bzw. d_{xy}) eines Metalls in ähnlicher Weise wie eine Metall-Olefin-Wechselwirkung, wodurch die kinetische Barriere der C-C-Spaltung gesenkt wird (Abbildung 2).

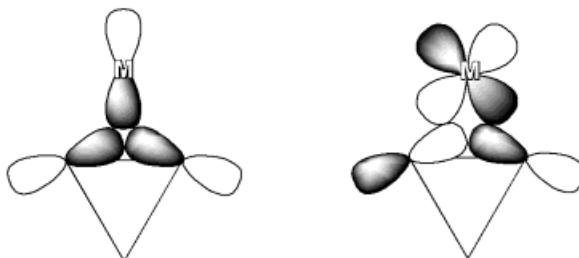
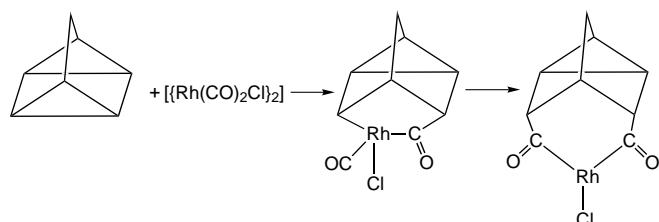


Abbildung 2. Cyclopropan-Metall-Orbitalwechselwirkungen. Links: σ -Bindung, die durch Wechselwirkung zwischen dem p_y -Orbital des Metalls und dem σ -Orbital von Cyclopropan gebildet wird; rechts: π -Bindung, die durch Wechselwirkung zwischen dem d_{xy} -Orbital des Metalls und dem π^* -Orbital von Cyclopropan gebildet wird.

Schon früh zeigten Cassar und Halpern, daß $[(Rh(CO)_2Cl)_2]$ in eine gespannte C-C-Bindung von Quadricyclen durch oxidative Addition insertiert wird (Schema 2).^[13] Ähnlich

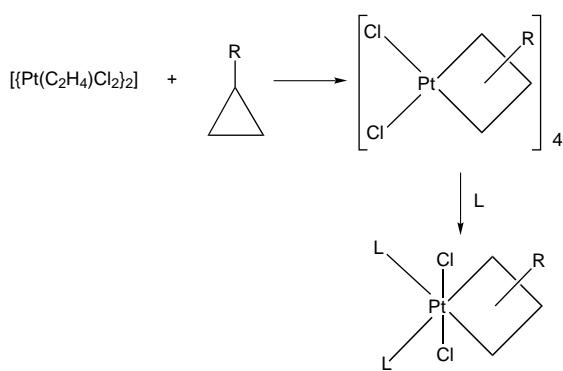


Schema 2. Reaktion von Quadricyclen mit $[(Rh(CO)_2Cl)_2]$.

addiert $[(Rh(CO)_2Cl)_2]$ oxidativ an die C-C-Bindung von Cuban.^[14] In zwei früheren Veröffentlichungen wurde gezeigt, daß Ir^[15] und Fe-Komplexe^[16] in eine C-C-Bindung von Cyclopropan insertieren und durch oxidative Addition Metallacyclobutane liefern, die strukturell charakterisiert wurden.

Mehrere Cyclopropane reagieren mit Zeises Pt^{II}-Dimer $[(Pt(C_2H_4)Cl_2)_2]$ und bilden dabei tetramere Platin(iv)-cyclobutane, die nach Addition von Stickstoffdonoren in hohen Ausbeuten zu den Monomeren führen, wie von McQuillin et al. gezeigt wurde (Schema 3).^[17]

Mehrere Berichte beziehen sich auf einen intermediär auftretenden „Kanten“-Platinacyclopropan-Komplex, obwohl eine derartige Zwischenstufe nie beobachtet wurde.^[12] Die Existenz einer derartigen Spezies auf dem Weg zur C-C-Aktivierung scheint aus Orbitalsymmetriegründen einsichtig, da die Bananenbindung für σ - und π -Wechselwirkungen mit



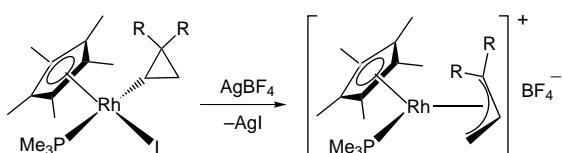
Schema 3. Insertion von Pt^{II} in C-C-Bindungen von Cyclopropanen. L = N-Donor.

dem HOMO und LUMO des reaktiven Metallzentrums zur Verfügung steht (Abbildung 2). Von Bedeutung ist, daß die oxidative Addition von Cyclopropan an Platin eindeutig über eine Kante und nicht über eine Ecke des Ringes verläuft.^[12]

Die oxidative Addition von Cyclopropanen an Zeises Dimer ist in der Anwendungsbreite begrenzt; mit Cyclopropanen, die elektronenziehende Gruppen tragen, wird keine direkte Bildung von Platinacyclobutan beobachtet. Das läßt darauf schließen, daß ein elektrophiler Angriff auf das Pt^{II}-Zentrum an der Cyclopropyleinheit stattfindet. Hingegen zeigten Grazani et al.^[18] sowie Ibers et al.^[19], daß Pt⁰- und Pd⁰-Zentren effektiv in Cyclopropane insertieren, die elektronenziehende Gruppen tragen, wobei das niedervalente Metallzentrum als Nucleophil reagiert. Wie erwartet beeinflußt die Oxidationsstufe des Metalls stark die Affinität des Metallkomplexes zu den unterschiedlichen Substraten, wobei sich der Mechanismus der Reaktion ändert.

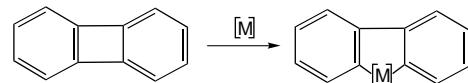
Der Mechanismus der Cyclopropan-Aktivierung durch das in situ gebildete [Cp*RhL]-Fragment (Cp* = C₅Me₅) wurde von Periana und Bergman untersucht.^[20] Im ersten Schritt findet eine oxidative C-H-Addition statt, wobei das kinetische Produkt [Cp*Rh(L)(cyclopropyl)(H)] entsteht, das sich zum Rhodacyclobutan umlagert. Es konnte gezeigt werden, daß die Umlagerung intramolekular (ohne Alkan-Dissoziation vom Metallzentrum) und regiospezifisch verläuft – die [Cp*RhL]-Einheit insertiert nur in die α -C-C-Bindung des Cyclopropylringes. Sterischer Zwang spielt eine große Rolle: Im Fall von substituierten Cyclopropanen findet die Insertion in die weniger substituierte α -C-C-Bindung statt. Ein wichtiger Befund ist der, daß bei nach Abspaltung von Iodid mit AgBF₄ vorliegendem koordinativ ungesättigtem Charakter eine einfache C-C-Spaltung abläuft, die zur Bildung eines π -Allyl-Komplexes führt (Schema 4).

Die Metallinsertion in die gespannte C-C-Bindung von Biphenylen ist eine andere Reaktionsklasse, die klar als oxidative Addition identifiziert werden kann. Diese Reaktion



Schema 4. C-C-Bindungsaktivierung in Cyclopropan durch Iodid-Abstraktion.

wird nicht nur durch den Abbau von Spannung angetrieben, sondern auch durch die Bildung von zwei starken M-C_{Aryl}-Bindungen (Schema 5).



Schema 5. Metallinsertion in die gespannte C-C-Bindung von Biphenylen.

Eisch et al. zeigten, daß die Reaktivität von Nickelkomplexen gegenüber Biphenylen in der Reihe [Ni(cod)(bpy)] < [Ni(Ph₃P)₄] < [Ni(C₂H₄)(Ph₃P)₃] < [Ni(Et₃P)₄] (cod = 1,5-Cyclooctadien, bpy = 2,2'-Bipyridyl) ansteigt, was zeigt, daß eine höhere Elektronendichte am Metallzentrum die C-C-Spaltung fördert, wie für eine oxidative Addition erwartet. Tetraphenyllderivate wurden katalytisch aus Biphenylderivaten gebildet.^[21]

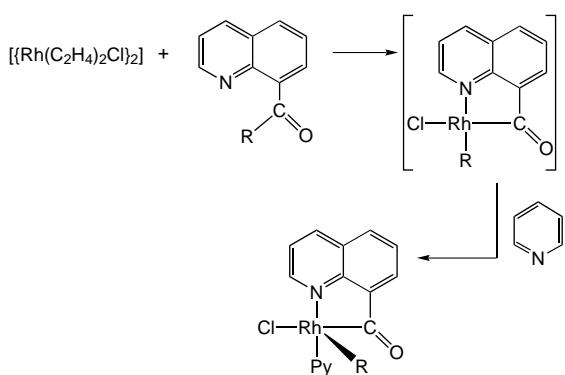
Jones et al. haben vorgeschlagen, daß die Insertion des [Cp*Rh(PMe₃)]-Fragments in den zentralen Ring von Biphenylen^[22] intramolekular über eine η^2 -koordinierte Spezies verläuft, ähnlich zur Cyclopropan-Aktivierung durch dieses reaktive Metallfragment, wie von Periana und Bergman gezeigt (siehe oben).^[20] Auch [Cp*Rh(C₂H₄)₂] und [Cp*Co(C₂H₄)₂] führten in der Reaktion mit Biphenylen zu C-C-Insertionsprodukten.^[23a] Wie Jones et al. berichteten, inserieren [Pt(PEt₃)₂] und [Pd(PEt₃)₂] in die C-C-Bindung von Biphenylen und liefern so die Pd^{II}- und Pt^{II}-Komplexe [M(PEt₃)₂(2,2'-biphenyl)], die nach Phosphan-Dissoziation ebenfalls eine C-C-Bindungsspaltung eingehen können. In dieser Arbeit führt die C-C-Bindungsaktivierung und -bildung über eine katalytische Reaktion zur Bildung von Tetraphenylethenen.^[23b] Die Ir^I-Insertion in die gespannte C-C-Bindung von Biphenylen wurde von Crabtree et al. beschrieben.^[24] Kürzlich haben Ito, Murakami et al. die katalytische C-C-Spaltung von gespannten Spirocyclobutanonen mit einem Rh^I-Katalysator, [Rh(cod)(dppe)]BF₄ (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan), nachgewiesen.^[25]

Obwohl in gespannten Kohlenwasserstoffen eine hohe Triebkraft für die C-C-Aktivierung vorhanden ist, ist die Präkoordination des Substrats in den meisten beschriebenen Reaktionssystemen notwendig. Kürzlich wurde festgestellt, daß in vielen Fällen die oxidative Alkan-C-H-Addition über eine Präkoordination der Alkan-C-H-Bindung an das Metall verläuft.^[1c] Berücksichtigt man das hohe Ausmaß der Verdeckung und die Ausrichtung der C-C-Bindung, so scheint die Metallinsertion in C-C-Bindungen ein Prozeß mit sehr hoher kinetischer Anforderung (sterische Verhältnisse und ungünstige Orientierung der reaktiven Orbitale) zu sein, und zwar in ausgeprägterem Maße als die in C-H-Bindungen.

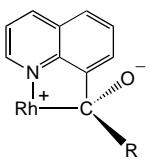
4. Aktivierung in nichtgespannten Systemen

4.1. Aktivierung von C-C-Bindungen mit benachbarter Carbonylgruppe

Die Rh^I-Insertion in die α -Keto-C-C-Bindung von 8-Chinolinylalkylketonen verläuft leicht mit $[(\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl})_2]$, wie Suggs et al. zeigten (Schema 6).^[26] Wie die Autoren hervorheben, ist die α -Keto-C-C-Bindung geringfügig schwächer als

Schema 6. Reaktion von 8-Quinolinylalkylketonen mit $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$.

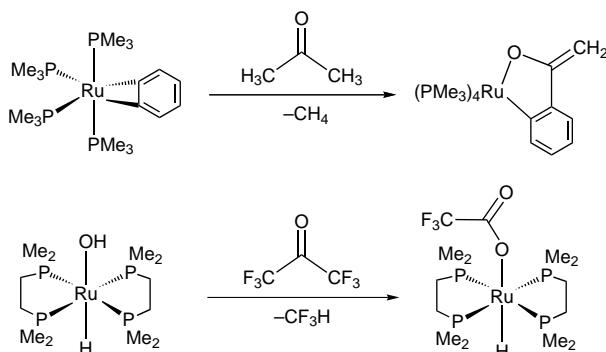
andere C-C-Einfachbindungen, und das Metall ist nach Koordination an das Stickstoffatom im Substrat leicht zu dieser Bindung hin ausgerichtet, wodurch die C-C-Aktivierung sowohl thermodynamisch als auch kinetisch ermöglicht wird. Tatsächlich konnte durch Markierungsexperimente gezeigt werden, daß eine direkte C-C-Spaltung ohne vorhergehende C-H-Aktivierung stattfindet.^[26a] Die Carbonylfunktion schwächt nicht nur die C-C-Bindung, sondern spielt auch eine wichtige Rolle bei der C-C-Spaltung: Die chirale Induktion am Rh-Zentrum lässt darauf schließen, daß eine tetraedrische Zwischenstufe (Schema 7) im Verlauf der C-C-



Schema 7. Vorgeschlagenes tetraedrisches Intermediat der Spaltung der C-C-Bindung in 8-Quinolinylalkylketonen.

Spaltung in 8-Chinolinalkylketonen auftritt. Somit ähnelt der Reaktionsmechanismus dem der Baeyer-Villiger-Reduktion von Ketonen.^[26c]

Bergman et al. zeigten, daß Rutheniumkomplexe, die ungesättigte Spezies bilden können, die C-C-Bindung in Aceton^[27] und Hexafluoraceton^[28] spalten (Schema 8).



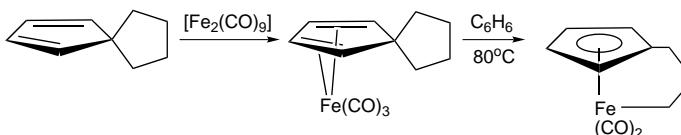
Schema 8. Ruthenium-vermittelte Spaltung der C-C-Bindung in Aceton und Hexafluoraceton.

Die C-C-Bindungsspaltung in cyclischen aliphatischen Ketonen mit $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ wurde von Murakami, Ito et al. beschrieben. Es wurde ausschließlich die Aktivierung der weniger substituierten C-C-Bindung in α -Position zur Carbo-

nylgruppe beobachtet. Die katalytische C-C-Bindungsaktivierung in cyclischen Ketonen mit Wasserstoff wurde ebenfalls nachgewiesen.^[29]

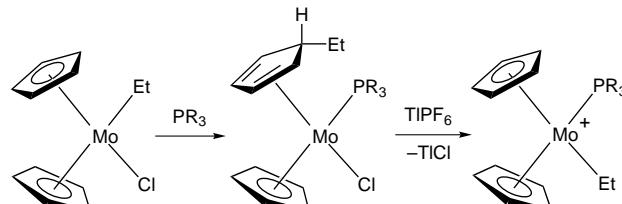
4.2. Aktivierung von C-C-Bindungen durch Aromatisierung

Eilbracht et al. berichteten, daß C-C-Einfachbindungen in Tricarbonyl-Eisenkomplexen von 1,1-Dialkyl-substituierten Spirocyclopentadienen in siedendem Benzol gespalten wurden, wobei π -Cyclopentadienyl- σ -alkylcarbonyl-Eisenkomplexe entstanden.^[30] Kreuzexperimente ergaben, daß die *endo*-Alkylgruppe intramolekular vom Dienliganden auf das Metall übertragen wird (Schema 9).

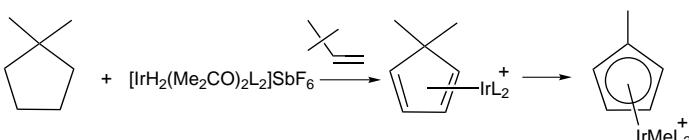


Schema 9. Spaltung von C-C-Bindungen in Tricarbonyleisenkomplexen 1,1-Dialkyl-substituierter Spirocyclopentadiene.

Green et al. berichteten über ein ähnliches Molybdän-System, in dem ein reversibler Metall-Ring-Transfer einer Ethylgruppe auftritt, wenn am Metallzentrum eine freie Koordinationsstelle durch Chlorabspaltung gebildet wird (Schema 10).^[31]

Schema 10. C-C-Bindungsaktivierung durch reversiblen Metall-Ring-Transfer einer Ethylgruppe. $\text{PR}_3 = \text{PEt}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2$.

Crabtree et al. beschrieben eine C-C-Bindungsspaltung in kationischen 1,1-Dialkyl-substituierten Cyclopentadienyl-Iridiumkomplexen. Es wurde eine elegante Zwei-Stufen-Route mit vorangehender Dehydrierung des Alkans entwickelt, die zu einem insgesamt selektiven C-C-Bindungsbruch in disubstituierten Cyclopentanen führt (Schema 11).^[32] Interessanterweise wurde unter verschiedenen Reaktionsbedingungen keine C-C-Spaltung mit dem analogen gesättigten 18-Elektronen-Komplex, der einen Dialkylcyclohexadienyl-Liganden

Schema 11. C-C-Bindungsspaltung in kationischen 1,1-Dialkyl-substituierten Cyclopentadienyliridiumkomplexen. $\text{L} = \text{P}(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$.

enthält, beobachtet. Deshalb wurde vorgeschlagen, daß der koordinativ ungesättigte Charakter eine Schlüsselrolle bei der C-C-Aktivierung spielt.^[32b]

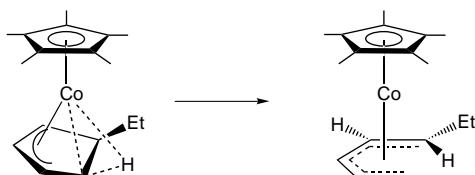
Der Energiegewinn aus der Aromatisierung der beschriebenen Systeme ermöglicht die Prozesse in bezug auf die Thermodynamik. Die Orientierung der Alkylgruppe zum Metallzentrum im fest koordinierten Cyclopentadien begünstigt die C-C-Spaltung, wodurch der Prozeß auch kinetisch ermöglicht wird. Es wird immer die *endo*-Alkylgruppe übertragen, die näher am Metallzentrum ist.

Maitlis et al. beschrieben eine ungewöhnliche Rhodium-vermittelte C-C-Spaltung in Dewar-Benzol, wobei ein Cyclopentadienylrhodium-Dimer gebildet wird.^[33] Die Triebkraft für den Gesamtprozeß liegt eindeutig in der Aromatisierung bei der Bildung von zwei Cp-Ringen. Die Palladium-vermittelte Isomerisierung von Dewar-Benzol zu Hexamethylbenzol wurde ebenfalls beobachtet; auch bei dieser Reaktion ist die Aromatisierung die Triebkraft.^[34]

Chaudret et al. demonstrierten, daß die Reaktion des elektrophilen Fragments $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ mit den A-Ringen von Steroiden zur Aromatisierung durch Spaltung mehrerer Bindungen, darunter auch C-C-Bindungen, führt.^[35] Eine Triebkraft für diese Reaktionen ist die bemerkenswert hohe Affinität des kationischen Rutheniumfragments zu aromatischen Kohlenwasserstoffen. Von Bedeutung ist, daß die Aromatisierung dann eintritt, wenn sich die Rutheniumeinheit und die zu aktivierende Methylgruppe auf gegenüberliegenden Seiten des Steroidsubstrats befinden. Darauf und auf dem Nachweis von Ethan in der Gasphase basierend, das möglicherweise durch Kupplung zweier Methanradikale gebildet wird, wurde von den Autoren vorgeschlagen, daß die C-C-Spaltung radikalisch verläuft.

4.3. C-C-Bindungsspaltung bei ungesättigten Cobaltkomplexen, die durch agostische Wechselwirkungen stabilisiert werden

Bennett, Spencer et al. haben einen interessanten Fall der C-C-Bindungsspaltung bei ungesättigten kationischen Cobaltkomplexen, die durch agostische Wechselwirkungen stabilisiert werden, beschrieben (Schema 12).^[36]



Schema 12. C-C-Spaltung in ungesättigten kationischen Cobaltkomplexen, die durch eine agostische Wechselwirkung stabilisiert werden.

Bei diesen Komplexen weist die Dien-Hydrid-Form eine höhere Energie auf als die durch die agostische Wechselwirkung mit der C-H-Bindung stabilisierten Spezies. Deshalb ist das C-H-Aktivierungsprodukt nicht stabil, wodurch die C-C-Aktivierung thermodynamisch begünstigt wird. Eine thermodynamische Triebkraft, wie der Abbau von Spannung durch

Öffnen eines cyclischen fünfgliedrigen Allylrests, ist vorhanden. Bei sechsgliedrigen Ringen findet keine C-C-Spaltung statt, entweder aufgrund von thermodynamischen (Stabilität der Sechsringe) oder kinetischen Faktoren (schlechte Zugänglichkeit des Metalls für die C-C-Bindungen), wie von den Autoren vorgeschlagen.

4.4. C-C-Aktivierung durch mehrere Metallzentren

Die durch Cluster begünstigte Abspaltung eines koordinierten Alkins in Lösung unter Bildung von Alkylenfragmente wurde für eine Reihe von Metallcarbonylclustern gezeigt. Die Wanderung des Alkins an die Kante des Clusters ist erforderlich, und durch einen nachfolgenden CO-Verlust wird die C-C-Bindungsspaltung ausgelöst. Der koordinativ ungesättigte Charakter ist offenbar eine Voraussetzung für die Reaktion.^[37]

C-C-Bindungen in Cumulen und Diinen wurden in Carbonylclustern oder in Dimetallkomplexen ebenfalls erfolgreich gespalten. Die C-C-Bindungen in diesen Verbindungen sind wegen der Abwesenheit von C-H-Bindungen leichter zugänglich.^[38]

Ein interessantes Beispiel für die selektive C-C-Bindungsspaltung in Cyclopentadien durch einen ungesättigten dreikernigen Rutheniumcluster wurde von Suzuki et al. beschrieben. Es wurde vorgeschlagen, daß die drei Metallzentren bei der Aktivierung kooperieren.^[39]

Kürzlich haben Johnson et al. gezeigt, daß der dreikernige Cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ in der Lage ist, C-C-Bindungen in Cyclohexen und Cycloocta-1,3-dien in Octan unter Rückfluß zu aktivieren,^[40] wenngleich das Aktivierungsprodukt in geringer Ausbeute erhalten wurde.

4.5. Elektrochemisch induzierte oxidative Addition in C-C-Bindungen

Wie von Geiger et al. gezeigt, führt die elektrochemische Oxidation des Pseudo-Triplecker-Komplexes $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\mu\text{-cyclo-C}_8\text{H}_8)]$ zum überbrückten Dikation $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\mu\text{-cat-C}_8\text{H}_8)]^{2+}$, bei dem die C_8H_8 -Gruppe als offene Kette vorliegt. Somit führt der Redoxprozeß zur Insertion beider Metallatome in die C-C-Bindung des Cyclooctatetraens.^[41] Die C-C-Bindung, die gespalten wird, überbrückt in $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\mu\text{-cyclo-C}_8\text{H}_8)]$ die beiden Ru-Zentren. Dementsprechend ist sie recht lang (1.570(6) Å) und kann als „voraktiviert“ angesehen werden. Die Orientierung der Bindung ist ideal für eine C-C-Spaltung, denn für den C-C-Bindungsbruch ist nur eine Elektronenumverteilung erforderlich, die durch eine elektrochemische Zwei-Elektronen-Oxidation induziert wird.

4.6. Metallinsertion in eine nichtgespannte C-C-Bindung in PCP- und PCN-Systemen

Wie oben diskutiert, benötigen die meisten C-C-Bindungsaktivierungen durch Insertion von löslichen Metallkomplexen die Aromatisierungstendenz präaromatischer Systeme, eine

Carbonylgruppe oder Spannung. Als wir uns vornahmen, die Aktivierung von starken, nichtgespannten C-C-Bindungen zu untersuchen, wählten wir einen intramolekularen Prozeß, um das Metallzentrum näher an die „verdeckten“ C-C-Bindungen zu bringen. Für einen eindeutigen Nachweis und die mechanistische Aufklärung der Metallinsertion in eine C-C-Bindung ist es wünschenswert, daß dieser Prozeß reversibel

ist und daß das C-C-Aktivierungsprodukt stabil ist und vollständig charakterisiert werden kann. Die Substrate unserer Wahl, PCP-Liganden (Schema 13), haben diese erforderlichen Eigenschaften. Sie können als ein Mesitylenmolekül mit zwei Phosphanarmen angesehen werden. Die $C_{Me}-C_{Aryl}$ -Bindungen dieser Liganden, die für die Metallinsertion anvisiert waren, sind sehr stark (z.B. $BDE(C_6H_5-CH_3) = 101.8 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$) und damit stärker als die konkurrierenden benzylischen C-H-Bindungen (z.B. $BDE(C_6H_5-CH_2-H) = 88 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[42] Das Vorhandensein zweier Arten von $C_{Me}-C_{Aryl}$ -Bindungen, die potentiell zur C-C-Aktivierung verfügbar sind, in diesen Systemen kann bezüglich dieses Prozesses weitere Informationen liefern.

Der Prozeß der C-C-Aktivierung in einem PCP-Liganden kann ähnlich angesehen werden wie die bekannte Cyclo-metallierung der C-H-Bindung zwischen den Phosphanarmen. Die erwartete konkurrierende Reaktion, die Metallinsertion in die benzylische C-H-Bindung eines PCP-Liganden, kann reversibel sein und würde einen Vergleich zwischen den beiden Prozessen ermöglichen.

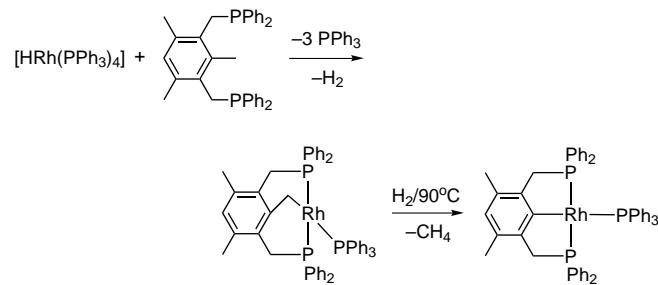
Der Einsatz von Wasserstoff im oben genannten Prozeß verschleiert die relative thermodynamische Stabilität der C-H- und C-C-Bindungsprodukte, wodurch zum einen die Frage offen bleibt, ob die oxidative Addition einer starken C-C-Bindung ohne zugesetzte Reagentien thermodynamisch durchführbar ist, und zum anderen besteht die Frage nach dem thermodynamischen Zusammenspiel zwischen oxidativer C-C- und C-H-Addition. Die direkte C-C-Insertion war in Abwesenheit von Wasserstoff mit Me-PCP thermodynamisch möglich. Erhitzen des Liganden mit $[Rh(PEt_3)_3Cl]$ führte quantitativ zum Produkt der direkten C-C-Aktivierung (Schema 15, Abbildung 3).^[44] Das C-H-Aktivierungsprodukt, das über eine unabhängige Route hergestellt wurde, wurde

4.6.1. Insertion in eine starke C-C-Bindung in Lösung: C-C- vs. C-H-Aktivierung

4.6.1.1. C-C-Aktivierung – der Prozeß

Das erste Beispiel für eine Metallinsertion in eine nichtgespannte, nichtaktivierte C-C-Bindung in Lösung wurde mit $[HRh(PPh_3)_4]$ gezeigt.^[43] Durch die Verwendung eines Metall-Hydrid-Komplexes wurde eine beträchtliche Triebkraft durch die der Insertion in die C-C-Bindung folgende, erwartete Methaneliminierung für den C-C-Gesamtaktivierungsprozeß erzielt. Die Reaktion des Metallkomplexes mit dem Ph-PCP-Liganden führte bei Raumtemperatur zu H_2 -Eliminierung und Bildung des kinetischen Produktes der C-H-Aktivierung (Schema 14). Bemerkenswerterweise kann der C-H-Aktivierungsprozeß durch Erhitzen des Produkts unter mildem Wasserstoffdruck umgekehrt werden, was zu quantitativer C-C-Spaltung und Methaneliminierung führt.

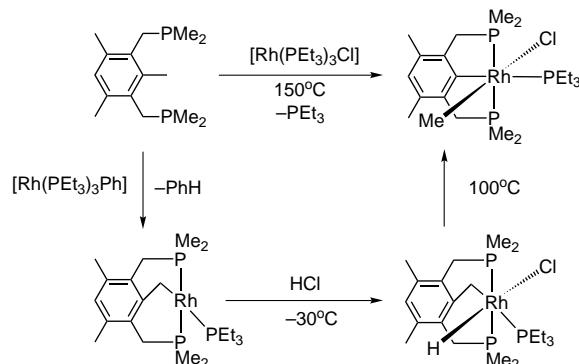
Da der C-C-aktivierte Komplex nicht mit Methan reagiert, ist der C-C-Gesamtaktivierungsprozeß irreversibel und thermodynamisch gegenüber der gesamten C-H-Aktivierungssequenz begünstigt. Die Verwendung von Wasserstoff, um die Reaktion in die Richtung der C-C-Aktivierung zu lenken, könnte möglicherweise als allgemeine Strategie zur Überwindung des Problems der C-H-Aktivierung eingesetzt werden, die man bei der C-C-Aktivierung als Begleitprozeß erwartet. Während der genaue Mechanismus der C-C-Aktivierung zu dieser Zeit unklar war, wurde ein Dreizentren-Übergangszustand und/oder eine η^2 -Aren-Zwischenstufe als Teil des Reaktionspfades vorgeschlagen.



Schema 14. Reaktion von $[HRh(PPh_3)_4]$ mit Ph-PCP.

4.6.1.2. C-C- vs. C-H-Aktivierung – Thermodynamik

Der Einsatz von Wasserstoff im oben genannten Prozeß verschleiert die relative thermodynamische Stabilität der C-H- und C-C-Bindungsprodukte, wodurch zum einen die Frage offen bleibt, ob die oxidative Addition einer starken C-C-Bindung ohne zugesetzte Reagentien thermodynamisch durchführbar ist, und zum anderen besteht die Frage nach dem thermodynamischen Zusammenspiel zwischen oxidativer C-C- und C-H-Addition. Die direkte C-C-Insertion war in Abwesenheit von Wasserstoff mit Me-PCP thermodynamisch möglich. Erhitzen des Liganden mit $[Rh(PEt_3)_3Cl]$ führte quantitativ zum Produkt der direkten C-C-Aktivierung (Schema 15, Abbildung 3).^[44] Das C-H-Aktivierungsprodukt, das über eine unabhängige Route hergestellt wurde, wurde



Schema 15. Insertion von Rhodium in C-C- und C-H-Bindungen des Me-PCP-Liganden.

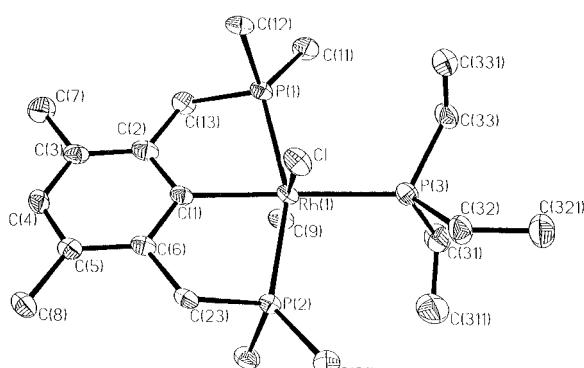


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung des C-C-aktivierten Komplexes $[Cl(Me\text{-}PCP)Rh(CH_3)(PEt_3)]$ (siehe Schema 15). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

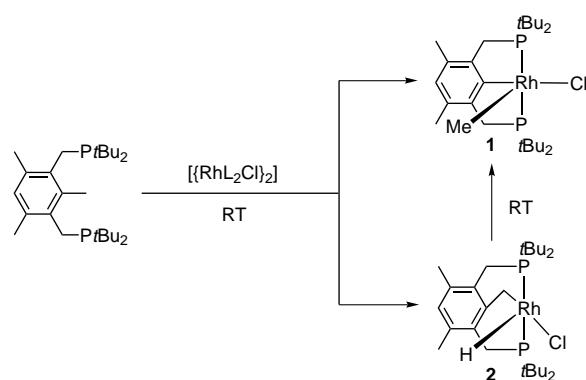
durch Erhitzen quantitativ in das C-C-Aktivierungsprodukt überführt (Schema 15), wodurch eindeutig bewiesen wurde, daß die Rh^I-Insertion in die C-C-Bindung in diesem System gegenüber der Insertion in die C-H-Bindung thermodynamisch begünstigt ist.

Die C_{Me}-C_{Aryl}-Bindung in PCP-Liganden ist sehr viel stärker als die (Aryl)CH₂-H(C_{Benzyl}-H)-Bindung ist (zum Vergleich: BDE(C₆H₅-CH₃) = 101.8 ± 2, BDE(C₆H₅CH₂-H) = 88 ± 1 kcal mol⁻¹^[42]), weshalb die Überführung des C-H-Aktivierungsprodukts in die C-C-aktivierte Verbindung produktkontrolliert ist und BDE(Rh-C_{Aryl} + Rh-CH₃) größer als BDE(Rh-CH₂(Aryl) + Rh-H) ist. Dies ist in Einklang mit dem Befund, daß gewöhnlich die stärksten Bindungen zum Metall durch die Spaltung der stärksten Bindungen in den Substraten gebildet werden.^[7, 45] Die Bildung der starken Rh-C_{Aryl}-Bindung ist sehr wahrscheinlich die treibende Kraft der Reaktion (siehe oben). Die erwartete etwas niedrigere Stabilität der sechsgliedrigen Chelatringe in den C-H-Aktivierungskomplexen im Vergleich zu der der fünfgliedrigen Ringe in den C-C-Aktivierungskomplexen kann ebenfalls deren relative Stabilität beeinflussen. Eine Erhöhung der Elektronendichte am Metall durch Austausch der Me-Substituenten am Phosphan durch Ph-Gruppen führt zu einer Stabilisierung des Produkts der C-H-Aktivierung, das nicht einmal beim Erhitzen auf 150 °C einer C-C-Aktivierung unterliegt.^[44]

4.6.1.3. C-C- vs. C-H-Aktivierung – der Mechanismus

Nachdem gezeigt werden konnte, daß die Rh^I-Insertion in die C-C-Bindung im PCP-System thermodynamisch möglich ist und gegenüber der Insertion in die C-H-Bindung bevorzugt sein kann, wurde die Frage nach dem Mechanismus der Reaktion angegangen. Ist der Mechanismus polar oder unpolar? Welche Rolle spielt der aromatische Ring in dem Prozeß? Handelt es sich um einen direkten Prozeß, oder wird eine vorherige C-H-Aktivierung benötigt, gefolgt von einer Umlagerung zum C-C-Aktivierungsprodukt? Mechanistische Studien wurden an der Reaktion der sperrigen *t*Bu-PCP-Liganden mit Rh^I und Ir^I durchgeführt.

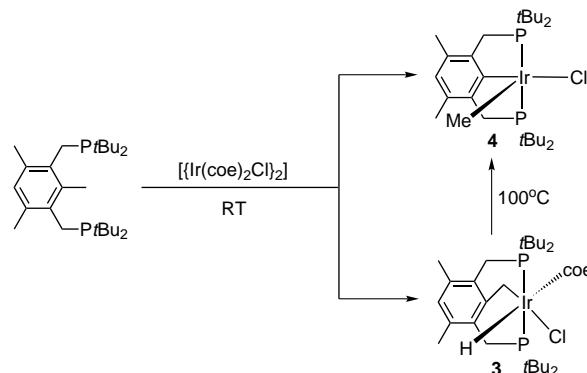
Sperrige Phosphane sind vorteilhafte Liganden für die Untersuchung der oxidativen Addition, insbesondere der Cyclometallierung, da sie nach Koordination an ein Metallzentrum eine Spezies mit einer abgeschirmten freien Koordinationstelle bilden und zu sterischer Überlastung führen. Dies fördert die Cyclometallierung infolge günstiger Entropie.^[2a] Bemerkenswert ist, daß wenn der *t*Bu-PCP-Ligand mit Rhodium-Olefin-Dimeren bei Raumtemperatur umgesetzt wurde, eine direkte Rhodiuminsertion in eine der starken Aryl-Kohlenstoff-Bindungen stattfand, die zum Produkt **1** der oxidativen C-C-Addition führte (Schema 16), dessen Struktur durch eine Kristallstrukturanalyse aufgeklärt wurde.^[46a] Zu Beginn der Reaktion wurde das Produkt der oxidativen C-C-Addition gleichzeitig mit dem der C-H-Addition gebildet, wobei dieses innerhalb mehrerer Stunden in das erstere überführt wurde. Diese Befunde zeigen, daß die „methyleneverbrückte“ Verbindung **2** einer langsamen reduktiven C-H-Eliminierung unterliegt, auf die eine schnelle Metallinsertion in die C-C-Bindung folgt.



Schema 16. Reaktion von *t*Bu-PCP mit $[[\text{RhL}_2\text{Cl}]_2]$. L = Cycloocten, Ethylen, *tert*-Butylethylen.

Eine Erhöhung des sterischen Anspruchs der Alkenliganden im $[[\text{RhL}_2\text{Cl}]_2]$ -Komplex führte zu einem starken Absinken der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktion verläuft sehr schnell mit dem Ethylen-Komplex und sehr langsam mit dem *t*Bu-Ethylen-Komplex. Diese Reaktivitätsabfolge deutet darauf hin, daß ein assoziativer Austausch des Alkens durch das Phosphan stattfindet und daß die anfängliche Koordination des Diphosphanliganden an den Rhodium-Olefin-Komplex der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den gesamten Prozeß ist und nicht der C-C- oder der C-H-Aktivierungsschritt. Nichtsdestotrotz konnten aus dem Vergleich dieser Schritte wichtige mechanistische Schlüsse gezogen werden (siehe unten).

Bei der Reaktion von $[[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2]$ (coe = Cycloocten) mit dem *t*Bu-PCP-Liganden trat bei Raumtemperatur die Bildung der C-H- und C-C-Aktivierungsprodukte auf. Das Produkt der C-H-Aktivierung, der Komplex **3**, wurde durch mäßiges Erhitzen quantitativ in das C-C-Aktivierungsprodukt, den Komplex **4**, überführt (Schema 17).^[46a] Dieser ist



Schema 17. Reaktion von *t*Bu-PCP mit $[[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2]$.

aber anders als der Rhodiumkomplex **2** unter den Reaktionsbedingungen stabil, wodurch die Untersuchungen dieses Prozesses einfacher wurden.

Die oben erwähnte Reaktivität beweist eindeutig, daß die Insertion von Iridium und Rhodium in die C-C-Bindung thermodynamisch stärker begünstigt ist als die in die C-H-Bindung, wie im Me-PCP-System beobachtet (siehe oben). Im Fall von Iridium wurde bei verschiedenen Temperaturen

während des Reaktionsverlaufes ein konstantes Verhältnis zwischen den Produkten der C-C- und der C-H-Aktivierung gefunden, das auch nach vollständiger Reaktion gleich blieb ($\text{C-H:C-C} = 1.75 \pm 0.07:1$ in Benzol und $2.29 \pm 0.08:1$ in THF, Schema 17). Die C-H- und C-C-Insertionsprodukte wurden innerhalb des Temperaturbereichs von $20\text{--}60^\circ\text{C}$ irreversibel gebildet, was zeigt, daß die C-C- und C-H-Aktivierungsprozesse kinetisch kontrolliert sind; das konstante Verhältnis ist ein Hinweis darauf, daß die Komplexe in zwei unabhängigen, konkurrierenden Prozessen gebildet werden. Somit ist das C-H-Aktivierungsprodukt **3** keine Zwischenstufe im C-C-Aktivierungsprozeß, wie durch den Befund nachgewiesen werden kann, daß es unter den Reaktionsbedingungen nicht in das C-C-Produkt überführt wird. Es wurde gezeigt, daß sowohl der C-C- als auch der C-H-Aktivierungsprozeß über eine gemeinsame Zwischenstufe verläuft, in der das Metallzentrum durch beide Phosphanarme koordiniert wird. Wenn man berücksichtigt, daß das Produktverhältnis von der Temperatur unabhängig ist und daß drei C-H-Bindungen je C-C-Bindung für die Aktivierung zur Verfügung stehen, dann ist $\Delta\Delta H^\ddagger_{\text{CH-CC}} \approx 0 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta\Delta S^\ddagger_{\text{CH-CC}} = -1.07 \pm 0.05 \text{ eu}$. Überraschenderweise ist die kinetische Barriere für die oxidative C-C-Addition etwas niedriger als die für die C-H-Addition ($\Delta\Delta G^\ddagger_{\text{CH-CC}}(293) = 0.342 \text{ kcal mol}^{-1}$; Abbildung 4).

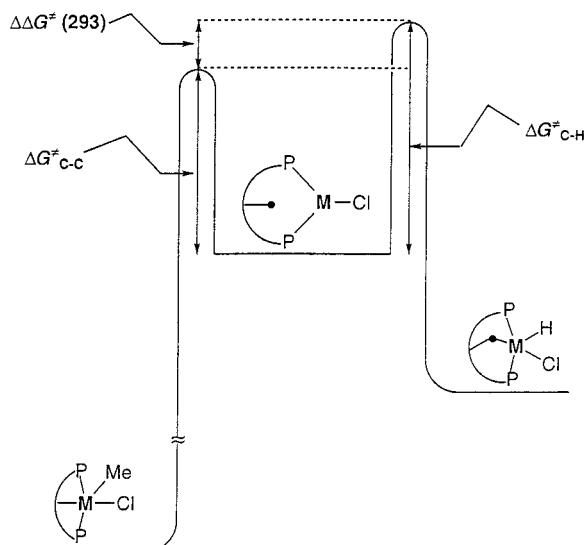


Abbildung 4. Reaktionsprofil für die C-C- und die C-H-Addition. $\Delta\Delta G^\ddagger(293) = 0.3$ ($\text{M} = \text{Ir}$), $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{M} = \text{Rh}$).

Die mechanistischen Aspekte der C-H-Bindungsaktivierung durch niedervalente späte Übergangsmetalle wurden eingehend untersucht. Es wurde gezeigt, daß am C-H-Bindungsbruch ein früher unpolarer Drei-Zentren-Übergangszustand beteiligt ist.^[1] Die auffallende Ähnlichkeit der Aktivierungsparameter für C-C- und C-H-Aktivierungsprozesse und die Tatsache, daß sie nicht sehr stark durch eine Änderung der Lösungsmittelpolarität (Benzol und THF) oder durch den Einsatz von *para*-Methoxy-^[46a] und *para*-Carboxy-substituierten Derivaten^[46b] des *t*Bu-PCP-Liganden beeinflußt werden, zeigt, daß in beiden Prozessen ähnliche unpolare Übergangszustände auftreten. Das Fehlen von Substituenteneffekten legt ebenfalls nahe, daß ein η^2 -Aren-

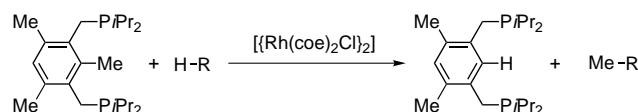
Komplex nicht am C-C-Aktivierungsprozeß beteiligt ist. Man nimmt allgemein an, daß der η^2 -Aren-Komplex eine Zwischenstufe ist, die das Metall in die Nähe der zu spaltenden C-H-^[3a] oder C-C-Bindung^[22] bringt. Berücksichtigt man, daß im Metall-PCP-System das Metallzentrum durch die Koordination der beiden Phosphanheiten bereits in der Nähe der C-C-Bindung gehalten wird, scheint die Präkoordination des aromatischen Rings für den Reaktionsverlauf nicht nötig zu sein. Somit verläuft die oxidative C-C-Bindungsaddition in unserem System sehr wahrscheinlich über einen unpolaren Drei-Zentren-Übergangszustand, der dem für die aliphatische C-H-Bindungsaktivierung postulierten ähnelt.

Die beobachteten Ähnlichkeiten bei den kinetischen Barrieren für die C-H- und C-C-Aktivierungsprozesse stehen in überraschendem Widerspruch zu der allgemeinen Ansicht, daß die Barriere für die C-C-Aktivierung sehr viel höher als die für die C-H-Aktivierung ist. Theoretische Rechnungen sagen voraus, daß aufgrund des Unterschiedes in der Ausrichtung zwischen den Bindungen zu Methylgruppen und zu Wasseroftatomen die Aktivierungsenergie der oxidativen C-C-Addition wesentlich höher ($10\text{--}20 \text{ kcal mol}^{-1}$) als die der C-H-Bindung sein sollte (siehe Abschnitt 2). Der überraschende kinetische Vorteil für die C-C-Bindungsaktivierung in unserem System kann mit der spezifischen Ausrichtung der reaktiven Metallorbitale zu den C-C- und C-H-Bindungen erklärt werden, wodurch die oxidative Addition der ersten bevorzugt wird.

Es ist bemerkenswert, daß die direkte Insertion in eine sehr starke C-C-Bindung in Lösung bei Raumtemperatur stattfinden kann. Sie ist zudem nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Dies kann Faktoren, die die oxidative Addition im *t*Bu-PCP-System begünstigen, zugeschrieben werden. Die beiden *tert*-Butylphosphangruppen bringen das Metall in die Nähe der zu aktivierenden C-C-Bindung und erhöhen die Elektronendichte am Metallzentrum, während die sperrigen *tert*-Butylsubstituenten in der Lage sind, eine freie Koordinationsstelle abzuschirmen und das System in eine die Cyclometallierung begünstigende Konformation zu bringen.^[2a] Der ungesättigte Charakter der reaktiven Zwischenstufe scheint sehr wichtig zu sein, denn man mußte auf 150°C erhitzten, um mit Me-PCP eine oxidative C-C-Addition zu erreichen (siehe oben). Dieses könnte eine Folge der viel geringeren Sperrigkeit der Methylphosphanliganden sein, die die Bildung eines vierfach-koordinierten Rh^I-Komplex vor der C-C-Aktivierung ermöglicht.

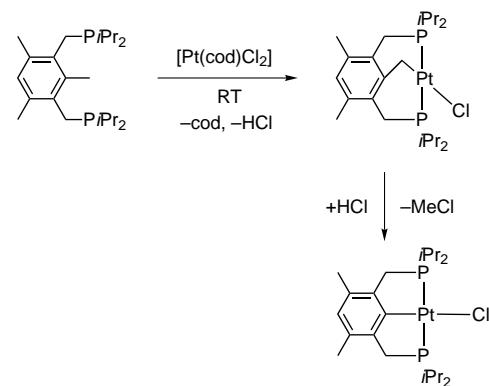
4.6.1.4. Katalytische C-C-Aktivierung

Eine nichtgespannte, starke C_{Aryl}-C-Bindung kann in Lösung katalytisch durch einen Metallkomplex gespalten werden. Bei dieser einzigartigen Umformung führt die Reaktion von $[\{\text{Rh}(\text{coe})_2\text{Cl}\}_2]$ mit einem Überschuß des Diphosphans 1,3-Bis(diisopropylphosphanyl methyl)mesitylen in Dioxan unter geringem H₂-Druck oder mit einem Überschuß an HSi(OEt)₃ zur katalytischen selektiven Spaltung einer der C-C-Bindungen im Diphosphan (Schema 18). Obwohl die katalytischen Reaktionen nicht optimiert wurden, wurden mit H₂ Umsatzzahlen von mehr als 100 beobachtet. Ein Mechanismus wurde vorgeschlagen.^[47]

Schema 18. Reaktion von *i*Pr-PCP mit H-R (R = H, Si(OEt)₃).

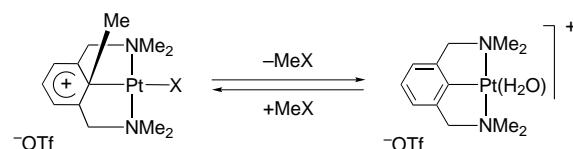
4.6.1.5. C-C- vs. C-H-Aktivierung durch Pt

Die C-C-Bindung in PCP-Liganden-systemen wurde auch durch Pt^{II} gespalten (Schema 19).^[48] Das kinetische C-H-Aktivierungsprodukt wurde durch Zugabe von HCl in das

Schema 19. Spaltung der C-C-Bindung in *i*Pr-PCP durch Pt^{II}.

C-C-Aktivierungsprodukt überführt. Pt^{II} ist dafür bekannt, daß es C-H-Bindungen sowohl nach elektrophilen als auch nucleophilen Mechanismen^[2b] aktiviert. Die C-C-Aktivierung im PCP-System kann über einen elektrophilen Angriff am aromatischen Ring verlaufen, worauf eine 1,2-Methylwanderung vom koordinierten Alkylrest zum Pt-Atom in einer Areniumkation-Zwischenstufe folgt.

In dem eng verwandten NCN-System ist eine derartige 1,2-Methylwanderung ein plausibler mechanistischer Schritt, denn van Koten et al.^[49] konnten zeigen, daß ein Pt-NCN-Arenium-Komplex die reversible C-C-Bindungsbildung und -aktivierung fördert (Schema 20). Die C-C-Bindungsaktivierung scheint in diesen Systemen durch die Aromatisierung angetrieben zu sein (siehe Abschnitt 4.2).



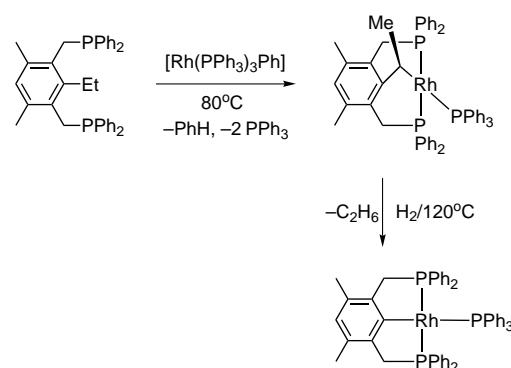
Schema 20. Reversible C-C-Bindungsaktivierung in einem Pt-NCN-Areniumkomplex. X = Cl, Br, I; OTf = Trifluormethansulfonat.

4.6.1.6. Aryl-CF₃- und Aryl-Et-Aktivierung: C-C- vs. C-F- und C_{sp}³-C_{sp}³- vs. C_{sp}³-C_{sp}²-Aktivierung

Wenn die CH₃-Gruppe zwischen den Phosphanarmen des *t*Bu-PCP-Liganden gegen CF₃ ausgetauscht wird, findet bei Reaktion des Liganden mit $[(\text{RhL}_2\text{Cl})_2]$ (L = Ethylen, Cycloocten) die selektive oxidative Addition der sehr starken C_{Aryl}-CF₃-Bindung statt. Es wurde kein (Aryl)CF₂-F-Akti-

vierungsprodukt beobachtet.^[50] Sowohl unpolare als auch polare (nucleophiler Angriff) Mechanismen sind möglich, und weitere Untersuchungen sind zur Aufklärung nötig.

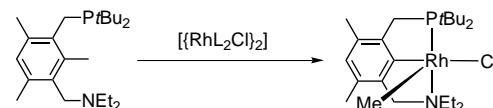
Die Möglichkeit der konkurrierenden Aktivierung von C_{sp}³-C_{sp}³- und C_{sp}³-C_{sp}²-Bindungen wurde an einem PCP-Liganden mit Aryl-Et-Einheit untersucht. Nach Reaktion mit Rh^I-Komplexen findet zunächst eine oxidative C-H-Addition statt. Erhitzen des C-H-Aktivierungsproduktes auf 120 °C in H₂-Atmosphäre führt unter selektiver C_{sp}³-C_{sp}²-Spaltung zum C-C-Aktivierungsprodukt und Ethan (Methan konnte nicht detektiert werden, Schema 21).^[51] Die direkte C_{sp}³-C_{sp}²-Bindungsaktivierung im *t*Bu-PCP-Liganden mit einer Aryl-Et-Einheit wurde ebenfalls beobachtet.^[51b] Es ist

Schema 21. Reaktion eines PCP-Liganden, der eine Aryl-Et-Einheit enthält, mit [Rh(PPh₃)₃Ph].

auffällig, daß ein Reaktionsweg mit aufeinanderfolgenden C_{sp}³-C_{sp}³- und C_{sp}³-C_{sp}²-Bindungsspaltungen, bei denen Methan und der gleiche C-C-Aktivierungskomplex entsteht, thermodynamisch viel günstiger gewesen wäre (um ca. 28 kcal mol⁻¹) als die beobachtete C_{sp}³-C_{sp}²-Spaltung. Der Grund für die ausschließliche Ethanbildung ist eindeutig kinetischer Natur. Wir nehmen an, daß die spezifische Orientierung der reaktiven Metallorbitale für die beobachtete Bevorzugung verantwortlich ist.

4.6.1.7. Das PCN-System

Eine einzigartige Präferenz für die C-C-Aktivierung wurde kürzlich in dem neuen PCN-System beschrieben.^[52] Nach Reaktion eines PCN-Liganden mit $[(\text{RhL}_2\text{Cl})_2]$ (L = Ethylen, Cycloocten) bei Raumtemperatur oder darunter wurde nur die C-C-Aktivierung beobachtet, und es wurden keine C-H-Aktivierungsprodukte erhalten (Schema 22). Der Grund hier-

Schema 22. Reaktion eines PCN-Liganden mit $[(\text{RhL}_2\text{Cl})_2]$. L = Ethylen, Cycloocten.

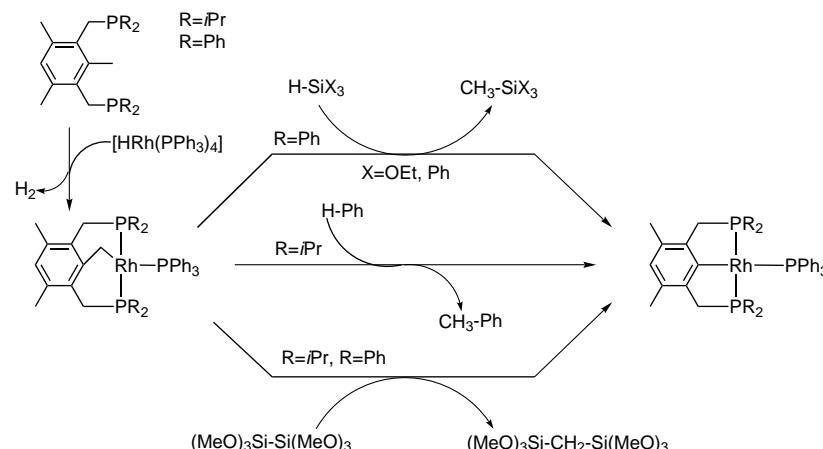
für könnte das sterisch weniger beanspruchte Metallzentrum in der reaktiven Zwischenstufe sein (PtBu₂ ist sperriger als NEt₂; vergleiche die Konuswinkel von EtPtBu₂ (162°) und

NEt₃ (150°)). Der elektronische Einfluß des Wechsels vom weichen Phosphanliganden zum harten Amin könnte ebenso die Reaktivität des Metallzentrums in der oxidativen C-C-Addition gegenüber der C-H-Addition beeinflussen. Die Möglichkeit einer schnellen reversiblen C-H-Aktiverung mit einem (auf der NMR-Zeitskala) kurzlebigen, nichtbeobachteten C-H-aktivierten Komplex kann nicht ausgeschlossen werden. Wahrscheinlich ist der Grund für die schnelle reduktive C-H-Eliminierung in diesem System (im Vergleich zum PCP-System) eine rasche, reversible Assoziation und Dissoziation der Aminarme.

Im ersten Beispiel für eine Metallinsertion in eine nichtgespannte, nichtaktivierte C-C-Bindung in Lösung verwendeten wir Wasserstoff, und wir erhitzten, um die C-H-Aktivierung zu unterdrücken. Dann zeigten wir, daß die direkte C-C-Aktivierung bei erhöhten Temperaturen sowie bei Raumtemperatur oder darunter bei konkurrierender C-H-Aktivierung ablaufen kann. Im Fall des PCN-Ligandsystems findet die direkte C-C-Insertion sogar bei -30°C statt, ohne daß C-H-Aktiverungsprodukte gebildet werden. Dieser Ligand scheint für die C-C-Spaltung perfekt konstruiert zu sein.

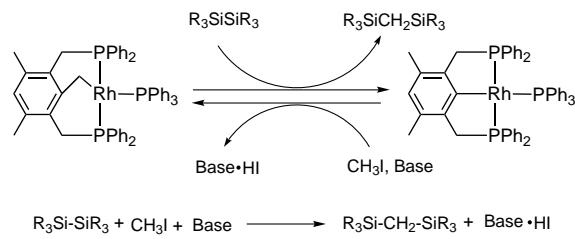
4.6.2. Die Methylen-Transfer-Reaktion

Die Fähigkeit der Metallinsertion in eine nichtaktivierte C-C-Bindung eröffnet die Möglichkeit, daß ein Kohlenwasserstoff als Quelle für Methylengruppen dient. Wenn das insertierte Metall ein weiteres Substrat binden und aktivieren kann, dann könnte das Resultat eine selektive Insertion der Methylengruppe in eine andere chemische Bindung sein. In der Tat kann die Methylengruppe in den „methyleneverbrückten“ Komplexen nicht nur durch H₂ abgespalten werden, sondern auch durch eine Vielzahl anderer Reagentien. Die Methylengruppe wurde in Si-H-, Si-Si- und C_{Aryl}-H-Bindungen insertiert (Schema 23),^[53] was ein konzeptionell neuartiger Prozeß der Organometallchemie und eine ungewöhnliche Kombination von Reaktionen – einer C-C-Spaltung, einem Methylen-Transfer und einem selektiven Einbau in eine weitere Bindung – ist. Interessanterweise kann die Methylengruppe durch Umsetzung des Komplexes nach der C-C-Spaltung mit Methyliodid und einer Base regeneriert



Schema 23. Insertion einer Methylengruppe in Si-H-, Si-Si- und C_{Aryl}-H-Bindungen.

werden. In diesem zweistufigen Prozeß wird eine Methylengruppe durch MeI verdrängt und selektiv in eine Si-Si-Bindung eingebaut (Schema 24). Ein Mechanismus, der den Methylengruppen-Transfer erklärt, beinhaltet eine oxidative Substrataddition mit anschließender C-C-Bindungsspaltung durch ein Fragment mit dreifach koordiniertem Rh^I und die abschließende Freisetzung des Produkts durch reduktive Eliminierung.



Schema 24. Einbau einer Methylengruppe. Die Gesamtreaktion ist unten gezeigt.

Es ist bemerkenswert, daß es möglich war, in einer Ein-topfreaktion die selektive C-C-Spaltung mit der Aktivierung einer anderen starken Bindung zu kombinieren, um so die Produkte des Methylengruppen-Transfers zu bilden. Wie erwartet ist die Elektronendichte am Metallzentrum ein wichtiges Hilfsmittel, um die Reaktivität gegenüber verschiedenen Substraten zu regulieren. So konnte die Hydrosilylierung einer C-C-Bindung mit einem Komplex mit Phenylphosphanliganden durchgeführt werden, während im Fall der Methylengruppen-Insertion in Benzol eine höhere Elektronendichte am Metall benötigt wird, um in die weniger reaktive C-H-Bindung oxidativ zu addieren, weshalb ein Komplex mit Isopropylphosphanliganden eingesetzt wurde. Die Reaktivität der Si-Si-Bindung liegt zwischen der der Si-H- und der C-H-Bindung, weshalb sowohl Phenylphosphan- als auch Isopropylphosphan-Komplexe die Methylengruppe auf das Disilan übertragen.

4.6.3. C-C- vs. C-H-Aktivierung: Substituenteneffekte

Es gibt einen bemerkenswerten Einfluß der Phosphansubstituenten des PCP-Liganden auf die Thermodynamik und die Kinetik der C-C- und C-H-Aktivierung. Ein Einstellen der Elektronendichte und der sterischen Verhältnisse am Metallzentrum durch geeignete Wahl verschiedener Substituenten in den PCP-Liganden oder der Einsatz von PCN-Liganden ermöglicht eine Steuerung der Reaktionsrichtung, wodurch selektiv entweder die C-C- oder die C-H-Aktivierung erreicht werden kann.

So führen die Me-PCP-, iPr-PCP- und tBu-PCP-Liganden zu den stabileren C-C-Insertionsprodukten (Abschnitt 4.6.1), während die weniger basischen Ph-PCP-Liganden thermodynamisch die C-H-Aktivierung begünstigen (Abschnitt 4.6.1.2), was die Wichtigkeit der Elektronendichte am Metallzentrum im thermodynamischen Gleichgewicht

zwischen oxidativer C-C- und C-H-Addition hervorhebt (Tabelle 1). Sterische Faktoren sind hier offensichtlich von geringerer Bedeutung, wenn man die großen Unterschiede in der Größe der eingesetzten Alkylphosphane betrachtet. Bei

Tabelle 1. Einfluß der Phosphansubstituenten auf die C-C- und die C-H-Aktivierung in den PCP- und PCN-Liganden.

Metall	Ligand	C-C-Aktivierung		C-H-Aktivierung	
		Phosphan- zusätzl. Substituent	Phosphan	thermo- dyn. kinet. Produkt	thermo- dyn. kinet. Produkt
Rh	Me	PEt ₃		+	+
Rh	Ph	PPh ₃			+
Rh ^[a]	iPr	–	–	+	+
Rh	tBu	–	–	+	+
Ir	tBu	–	–	+	+
Rh	PCN ^[b]		–	+	+

[a] S.-Y. Liou, B. Rybtchinski, D. Milstein, unveröffentlichte Ergebnisse.
[b] tBu an P, Et an N.

höherer Elektronendichte wird die Metallinsertion in eine C_{Aryl}-CH₃-Bindung im Vergleich zur Insertion in eine (Aryl)-CH₂-H-Bindung thermodynamisch begünstigt, wahrscheinlich aufgrund der möglichen Rückbindung des Metalls zum Aryl- π^* -System, das die C_{Aryl}-M-Bindung im Vergleich zur (Aryl)CH₂-M-Bindung stabilisiert. Unterstützt wird dies durch die Tatsache, daß die M-C_{Aryl}-Bindungen der späten Übergangsmetalle stark sind und daß die M-C_{Aryl}-Bindungsdissoziationsenergien ähnlich groß wie oder größer als die der M-H-Bindungen sind.^[6]

Die Rolle der Größe der Substituenten auf die Reaktionskinetik bei der C-C- und der C-H-Aktivierung wurde oben diskutiert. Sperrige tBu-Substituenten schirmen eine freie Koordinationsstelle ab und führen zu einer sterisch überfrachteten Konformation in einer reaktiven Zwischenstufe, die die kinetische Barriere der C-C-Aktivierung drastisch senkt. Die kleineren Ph- und Me-Substituenten begünstigen kinetisch die C-H-Aktivierung (Tabelle 1), was wahrscheinlich die Konsequenz der Bildung einer vierfach koordinierten Zwischenstufe ist.

5. Tendenzen bei der C-C-Bindungsspaltung: Metalle und Substrate

Es ist verlockend, einen direkten Vergleich zwischen verschiedenen Metallen bezüglich ihrer Reaktivität bei der oxidativen C-C-Bindungsaddition durchzuführen. Für die Chemie in Lösung ist dies jedoch eine sehr schwierige Aufgabe, denn die beschriebenen Beispiele der oxidativen C-C-Additionsreaktionen verwenden Metalle in unterschiedlichen Ligandenumgebungen. Wertvolle Informationen können aus der Chemie in der Gasphase erhalten werden.^[54–57] Schwarz et al. zeigten, daß verschiedene nackte Metallionen in der Gasphase Moleküle des Typs RX binden, bei denen R eine Alkylkette und X eine Funktion mit einem Donoratom (NH₂, OH oder CN) ist, und eine der Alkyl-C-C-Bindungen spalten.^[55] Die Untersuchung der Produktverteilung durch Isotopenmarkierung gibt einen Einblick in die Reaktions-

präferenzen des Metalls in der oxidativen Addition an C-C- und C-H-Bindungen. So steigt die Reaktivität gegenüber C-C-Bindungen und die Selektivität sinkt in der Reihe Fe⁺, Co⁺, Ni⁺. Eine Vielzahl der Alkyl-C-C-Bindungen wie γ - δ -, β - γ - und α - β -C-C-Bindungen können in der R-X-M-Einheit aktiviert werden. Freiser et al. zeigten durch Vergleich von Titan- und Eisenionen bei der Reaktion mit zahlreichen Alkanen, daß Ti⁺ eine ausschließliche Präferenz für die C-H-Aktivierung aufweist, während Fe⁺ sowohl in der C-C- als auch der C-H-Aktivierung aktiv ist.^[56] Das Fe⁺-Ion insertierte bereitwillig in eine der C-C-Bindungen des Alkans. Die späten Übergangsmetalle scheinen somit in der oxidativen C-C-Addition aktiver zu sein, wobei die Reaktivität im Periodensystem von links nach rechts zunimmt. Man sollte jedoch sehr vorsichtig sein, die Tendenzen in der Gasphasenreaktion auf die Chemie in Lösung zu übertragen. In der Gasphase, anders als in Lösung, kann die Stärke der M-R-Bindung größer sein als die der M-H-Bindung.^[57] Offensichtlich ist das „nackte“ Metallzentrum in der Gasphase von dem in Metallkomplexen in Lösung sehr verschieden.

In Lösung wurde die oxidative C-C-Addition für eine Vielzahl von späten Übergangsmetallen beobachtet. Die meisten Beispiele für oxidative Additionen an nichtgespannte und nichtaktivierte C-C-Bindungen wurden als Reaktionen mit Rhodium- und Iridiumkomplexen beschrieben. Elektronenreiche Rh^I- und Ir^I-Komplexe mit einer freien Koordinationsstelle scheinen für die oxidative Addition nichtgespannter und nichtaktivierter C-C-Bindungen geeignet zu sein. Das einzige Beispiel, bei dem ein direkter Vergleich zwischen der Reaktivität verschiedener Metalle mit dem gleichen Liganden- system in Lösung durchgeführt wurde, ist die oxidative C-C-Addition von Rhodium- und Iridiumzentren im tBu-PCP-Metall-System (siehe Abschnitt 4.6.1). Für beide Metalle war die Insertion in eine C-C-Bindung des Liganden thermodynamisch stärker begünstigt als die in eine C-H-Bindung. Kinetisch war die C-C-Aktivierung ebenfalls für beide Metalle gegenüber der C-H-Aktivierung leicht bevorzugt, wobei Rhodium für die C-C-Aktivierung selektiver war als Iridium.

Keine C-C-Spaltung wurde beobachtet, wenn im Fall der PCP- und PCN-Systeme Pd-Vorstufen eingesetzt wurden. Bemerkenswert ist auch der Fall des PCN-Pt-Systems, bei dem ausschließlich eine C-H-Bindungsaktivierung stattfand.^[52]

In den meisten beschriebenen Fällen können durch Metallkomplexe in Lösung nur C-C-Bindungen in „speziellen“ Substraten aktiviert werden. Gespannte C-C-Bindungen addieren oxidativ an viele unterschiedliche Metalle (Abschnitt 3). C-C-Bindungen in Nachbarschaft zu einer Carbonylgruppe (Abschnitt 4.1) oder solche, die durch die Neigung zur Aromatisierung voraktiviert sind (Abschnitt 4.2), können durch verschiedene Metallzentren aktiviert werden. Agostische Wechselwirkungen mit dem Metallzentrum können die C-C-Spaltung unterstützen, wenn das Substrat geeignet an das Metall koordiniert ist (Abschnitt 4.3). Nichtgespannte, nichtaktivierte C-C-Bindungen in PCP- und PCN-Liganden werden aufgrund ihrer bevorzugten, durch die Liganden erzwungenen Koordinationsart leicht gespalten (Abschnitt 4.6). Poly- metallspezies wie Cluster erlauben eine Erweiterung des Substratspektrums der C-C-Aktivierung (Abschnitt 4.4).

6. Zusammenfassung und Ausblick

Thermodynamisch ist die Insertion in eine C-C-Bindung in Lösung kein verbotener Prozeß, auch dann, wenn keine Triebkraft wie Spannungsabbau oder Aromatisierung beteiligt ist (C_{Aryl}-C_{Me}-Bindungen in PCP- und PCN-Liganden, eine Carbonylgruppe benachbart zu C-C-Bindungen, durch Cluster unterstützte C-C-Aktivierungen). Sie kann sogar gegenüber den konkurrierenden C-H-Aktivierungsprozessen bevorzugt sein, wie im Fall der Systeme des Alkyl-PCP- und PCN-Typs. In den Fällen, bei denen die primäre oxidative C-C-Addition nicht begünstigt ist, kann die C-C-Spaltung durch eine energieliefernde Reaktion, wie die Hydrogenolyse, erreicht werden. Die C-C-Aktivierung kann direkt ablaufen und benötigt keine vorherige C-H-Aktivierung. Die Konkurrenz zwischen C-H- und C-C-Aktivierung in Aryl-Aryl-Substraten ist sehr empfindlich gegenüber der Elektronendichte am Metallzentrum, was das Design von Komplexen ermöglicht, die einen der beiden Prozesse bevorzugen. Der koordinativ ungesättigte Charakter scheint für die oxidative C-C-Addition entscheidend zu sein. Die „Verdeckung“ der C-C-Bindungen trägt zweifelsohne hierzu bei. Ein ausgeprägter „nackter“ Charakter der mit Liganden umgebenen Metallzentren sollte angestrebt werden, um die C-C-Spaltung in Lösung zu ermöglichen. Ein Ansatz mit Multimetallspezies (Cluster und mehrkernige Komplexe) scheint vielversprechend im Hinblick auf die Möglichkeit, weitere Orientierungsmöglichkeiten zur C-C-Bindungsspaltung zu schaffen. Ein weiterer aussichtsreicher Ansatz basiert auf dem Methylen-Transfer.

Es gibt nur einen geringfügigen Unterschied zwischen den kinetischen Barrieren für die C-C- und die C-H-Bindungsaktivierung in einem System, in dem Komplexe der späten Übergangsmetalle mit freien Koordinationsstellen in die Nähe dieser Bindungen (tBu-PCP und PCN) gebracht werden. Die *kinetischen* Gründe gegen die Insertion von C-C-Bindungen in Übergangsmetallkomplexen scheinen somit im wesentlichen sterischer Natur zu sein. Da die oxidative C-C-Addition jedoch thermodynamisch begünstigt sein kann, tritt die wichtige Frage auf, ob es möglich ist, nichtgespannte und nichtaktivierte C-C-Bindungen von Substraten, die nicht über Heteroatome an ein Metall gebunden sind, in die Nähe des Metalls zu führen, um die Metallinsertion thermodynamisch zu ermöglichen. Ein derartiger Prozeß (inter- oder intramolekular) wäre im Hinblick möglicher katalytischer Anwendungen mit einfachen organischen Verbindungen von hoher Wichtigkeit.

Wir danken den Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe für ihre Begeisterung und ihre sachkundigen Beiträge zur Chemie der C-C-Aktivierung: Dr. Michael Aizenberg, Yehoshua Ben-David, Milko E. van der Boom, Mark Gandelman, Dr. Michael Gozin, Dr. Heinz Bernhard Kraatz, Dr. Shyh-Yeon Liou, Arkadi Vigalok und Dr. Alexander Weisman.

Eingegangen am 7. Juli 1998 [A289]

Übersetzt von Dipl.-Chem. P. G. Nell, Marburg an der Lahn

[1] a) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 245; b) R. H. Crabtree in *The Chemistry of Alkanes and Cycloalkanes* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1992**, S. 653; c) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 154.

- [2] Übersichtsartikel zur Cyclometallierung: a) B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 307; b) A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 403.
- [3] Für Beispiele siehe: a) W. D. Jones, F. J. Feher, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 91; b) M. Lavin, E. M. Holt, R. H. Crabtree, *Organometallics* **1989**, 8, 99.
- [4] Für Beispiele siehe: a) R. G. Bergman, *Science* **1984**, 223, 902; b) P. Burger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10462; c) K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *Science* **1997**, 277, 211; d) R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, 280, 560.
- [5] Für einen Übersichtsartikel siehe: G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 173.
- [6] J. A. M. Simões, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 629.
- [7] a) S. P. Nolan, C. D. Hoff, P. O. Stoutland, L. J. Newman, J. M. Buchanan, R. G. Bergman, G. K. Yang, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3143; b) P. O. Stoutland, R. G. Bergman, S. P. Nolan, C. D. Hoff, *Polyhedron* **1988**, 7, 1429.
- [8] a) J. J. Low, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 8321; b) P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10548.
- [9] a) D. M. Adams, J. Chatt, R. G. Guy, N. Sheppard, *Proc. Chem. Soc.* **1960**, 179; b) D. M. Adams, J. Chatt, R. G. Guy, N. Sheppard, *J. Chem. Soc.* **1961**, 738.
- [10] C. F. H. Tipper, *J. Chem. Soc.* **1955**, 2045.
- [11] K. C. Bishop III, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 461.
- [12] P. W. Jennings, L. L. Johnson, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2241.
- [13] L. Cassar, J. Halpern, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1082.
- [14] L. Cassar, P. E. Eaton, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 3515.
- [15] R. M. Tugge, D. L. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5523.
- [16] R. M. Moriarty, K.-N. Chen, C.-L. Yeh, J. L. Flippen, J. Karle, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8944.
- [17] a) W. J. Irwin, F. J. McQuillin, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 16, 1937; b) K. G. Powell, F. J. McQuillin, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 36, 3313; c) F. J. McQuillin, K. G. Powell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2123.
- [18] M. Lenarda, R. Ros, M. J. Graziani, U. Bellucco, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 46, C29.
- [19] J. Rajaram, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 829.
- [20] R. A. Periana, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7346.
- [21] J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, K. I. Han, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Organometallics* **1985**, 4, 224.
- [22] C. Perthuisot, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3647.
- [23] a) C. Perthuisot, B. L. Edelbach, D. L. Zubris, W. D. Jones, *Organometallics* **1997**, 16, 2016; b) B. L. Edelbach, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2843.
- [24] Z. Lu, C.-L. Jun, S. R. de Gala, M. P. Sigalas, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Organometallics* **1995**, 14, 1168.
- [25] M. Murakami, K. Takahashi, H. Amii, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9307.
- [26] a) J. W. Suggs, C.-H. Jun, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3054; b) J. W. Suggs, C.-H. Jun, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 92; c) J. W. Suggs, C.-H. Jun, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4679.
- [27] J. F. Hartwig, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2717.
- [28] A. W. Kaplan, R. G. Bergman, *Organometallics* **1997**, 16, 1106.
- [29] a) M. Murakami, H. Amii, Y. Ito, *Nature* **1994**, 370, 540; b) M. Murakami, H. Amii, K. Shigeto, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8285.
- [30] a) P. Eilbracht, P. Dahler, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 135, C23; b) P. Eilbracht, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 542.
- [31] F. W. S. Benfield, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1324.
- [32] a) R. H. Crabtree, R. P. Dion, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1984**, 1260; b) R. H. Crabtree, R. P. Dion, D. J. Gibboni, D. V. McGrath, E. M. Holt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7222.
- [33] J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5970.
- [34] H. Dietl, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 759.
- [35] F. Urbanos, M. A. Halcrow, J. Fernandez-Baeza, F. Dahan, D. Labroue, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3484.
- [36] a) M. A. Bennett, J. C. Nicholls, A. K. F. Rahman, A. D. Redhouse, J. L. Spencer, A. C. Willis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1328; b) J. C. Nicholls, J. L. Spencer, *Organometallics* **1994**, 13, 1781.
- [37] B. F. G. Johnson, A. Rodgers in *The Chemistry of Metal Cluster Complexes* (Hrsg.: D. F. Shriver, H. D. Kaez, R. D. Adams), VCH, New York, **1990**, Kap. 6.

- [38] a) A. J. Deeming, M. S. B. Felix, P. A. Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 461; b) A. J. Deeming, M. S. B. Felix, D. Nuel, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 213, 3; c) M. Iyoda, Y. Kuwatani, M. Oda, *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 399; d) M. Maekawa, M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, K. Hachiya, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 233, 1; e) U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack, V. V. Burlakov, *Organometallics* **1994**, 13, 2903; f) P.-M. Pellny, N. Peulecke, V. V. Burlakov, A. Tillack, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2615; g) S. Pulst, F. G. Kirchbauer, B. Heller, W. Baumann, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2029; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1925.
- [39] H. Suzuki, Y. Takaya, T. Takemori, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10779.
- [40] a) S. L. Ingham, B. F. G. Johnson, C. M. Martin, D. G. Parker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 159; b) D. B. Brown, P. J. Dyson, B. F. G. Johnson, C. M. Martin, D. G. Parker, S. Parsons, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1909.
- [41] W. E. Geiger, A. Salzer, J. Edwin, W. von Philipsborn, U. Piantini, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7113.
- [42] D. F. McMillen, D. M. Golden, *Rev. Phys. Chem.* **1982**, 33, 492.
- [43] M. Gozin, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature* **1993**, 364, 699.
- [44] S.-Y. Liou, M. Gozin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9774.
- [45] H. E. Bryndza, L. K. Fong, R. A. Paciello, W. Tam, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1444.
- [46] a) B. Rybtchinski, A. Vigalok, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12406; b) B. Rybtchinski, A. Vigalok, Y. Ben-David, D. Milstein, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [47] S.-Y. Liou, M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Commun.* **1998**, 687.
- [48] M. E. van der Boom, H.-B. Kraatz, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Commun.* **1996**, 2167.
- [49] J. Terheijden, G. van Koten, I. C. Vinke, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2891.
- [50] M. E. van der Boom, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1998**, 917.
- [51] a) S.-Y. Liou, M. Gozin, D. Milstein, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1995**, 1965; b) M. E. van der Boom, S.-Y. Liou, Y. Ben-David, M. Gozin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 13415.
- [52] M. Gandelman, A. Vigalok, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **1997**, 16, 3981.
- [53] M. Gozin, M. Aizenberg, S.-Y. Liou, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature* **1994**, 370, 42.
- [54] K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1121.
- [55] a) S. Karrass, T. Prütse, K. Eller, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9018; b) S. Karrass, K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 939; c) S. Karrass, H. Schwarz, *Organometallics* **1990**, 9, 2034.
- [56] G. D. Byrd, R. C. Burnier, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3565.
- [57] R. Hourlet, L. F. Halle, J. L. Beauchamp, *Organometallics* **1983**, 2, 1818.