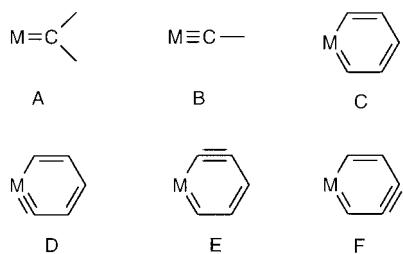


Erst die Metallabenzole und nun ein stabiles Metalladidehydrobenzol

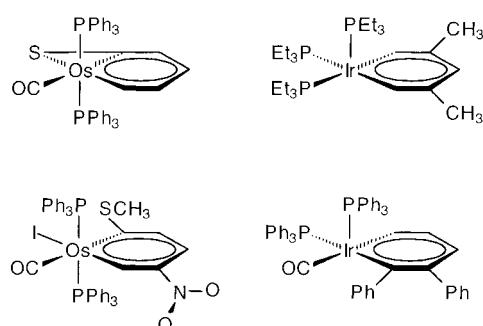
Warren R. Roper*

Viele Verbindungen mit Übergangsmetall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen lassen sich formal durch den Austausch eines Kohlenstoffatoms in einem Alken oder Alkin gegen ein komplexiertes Metallatom herstellen. So kann man, wie in Schema 1 gezeigt, Carbenkomplexe (oder Metallaalkene, A)



Schema 1. Bekannte und unbekannte Verbindungstypen mit Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen.

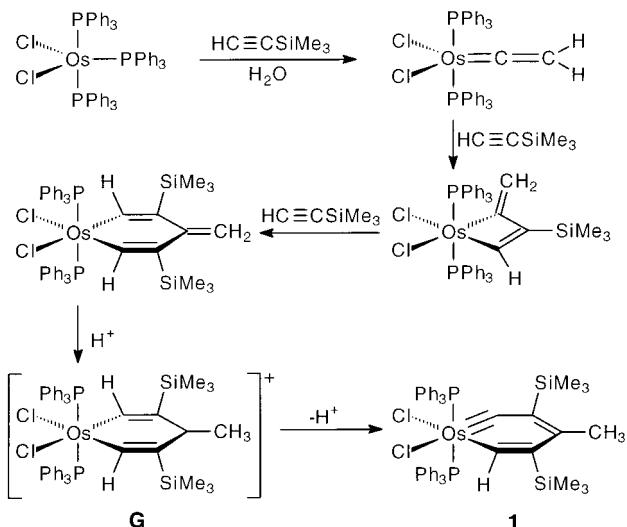
von Alkenen und Carbinkomplexe (oder Metallaalkine, B) von Alkinen ableiten. Eine besonders interessante Art cyclischer Carbenkomplexe sind die Metallabenzole (C), in denen eine CH-Gruppe des Benzols, des Urtyps einer „aromatischen“ Verbindung, durch ein Metallatom mit Liganden ersetzt ist. Die erste derartige Verbindung wurde vor nahezu 20 Jahren beschrieben.^[1] Zahlreiche Untersuchungen^[2] haben ergeben, dass Metallabenzole die typischen Merkmale aromatischer Systeme aufweisen: ein planares Ringsystem, keine alternierenden Bindungslängen, eine Tieffeldverschiebung der Ringprotonensignale im NMR-Spektrum, und in manchen Fällen gehen sie sogar elektrophile aromatische Substitutionen ein.^[3] Strukturen ausgewählter stabiler Metallabenzole sind in Schema 2 dargestellt.



Schema 2. Ausgewählte stabile Metallabenzole.

Die Möglichkeit, aus der reaktiven Zwischenverbindung 1,2-Didehydrobenzol durch den Austausch einer CH-Gruppe gegen ein Metall, wie bei D, E und F in Schema 1, Metallkomplexe isolieren zu können, erscheint auf den ersten Blick ziemlich illusorisch. Während sich das Metallabenzol C von einem Carbenkomplex ableitet, liegt dem Isomer D ein Carbinkomplex zugrunde. Der Winkel am Carbinkohlenstoffatom in Carbinkomplexen beträgt in der Regel nahezu 180° (im Durchschnitt 173°, nur bei einigen außergewöhnlichen Komplexen beträgt er ungefähr 160°).^[4] Die lineare Anordnung ist mit der in Acetylenen vergleichbar, weshalb man für Verbindungen vom Typ D, E und F eine beachtliche Ringspannung erwarten kann. Aber die Befürchtungen, dass Komplexe dieses Typs nicht stabil sind, wurden von Jia et al. widerlegt.^[5] Sie erhielten durch Umsetzung von [OsCl₂(PPh₃)₃] mit Trimethylsilylacetylen vier Produkte, von denen das Hauptprodukt das stabile Metalladidehydrobenzol **1** ist.

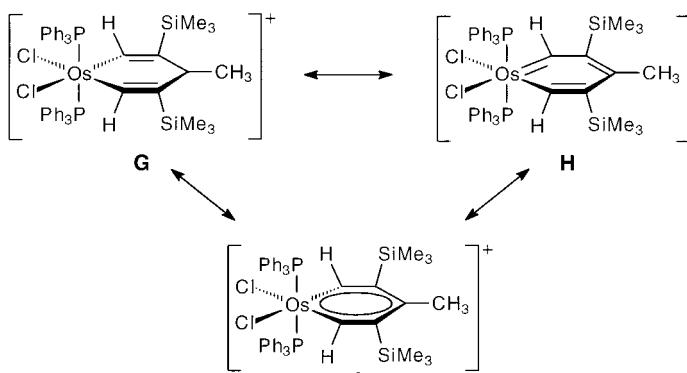
Jia et al. schlagen die in Schema 3 angegebene Reaktionssequenz für die Bildung von **1** vor: Die Umsetzung von [OsCl₂(PPh₃)₃] mit Trimethylsilylacetylen in Gegenwart von



Schema 3. Vorgeschlagene Reaktionssequenz zur Bildung von **1**.

H₂O führt zunächst zum koordinativ ungesättigten Vinylidenkomplex [Os(=C=CH₂)Cl₂(PPh₃)₂], der mit weiterem Trimethylsilylacetylen in zwei aufeinander folgenden Cycloadditionen zu einem Osmacyclobuten- und dann zu einem Osmacyclohexadien-Komplex reagiert. Die Richtung jeder Addition ist wahrscheinlich durch sterische Effekte vorgegeben. Die anschließende Protonierung des Osmacyclohexadien-Komplexes liefert **G**, das besser als **H** oder **I** dargestellt werden sollte und als kationischer Osmabenzolkomplex bezeichnet werden kann (Schema 4). Nach der Entfernung eines Protons von einem metallgebundenen C-Atom liegt das

[*] Prof. W. R. Roper
Department of Chemistry
The University of Auckland
Private Bag 92019, Auckland (Neuseeland)
Fax: (+64) 9-373-7422
E-mail: w.roper@auckland.ac.nz



Schema 4. VB-Darstellungen eines intermediären Metallabenzols.

– eindeutig nachgewiesene – Metalladidehydrobenzol **1** vor. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** treten zwei Signale metallgebundener C-Atome auf, wobei das eine einem Carbenkohlenstoffatom, das andere einem Carbinkohlenstoffatom zugeordnet werden kann. Durch Röntgenstrukturanalyse werden zwei Os-C-Bindungslängen von 1.815(4) Å (im oberen Wertebereich bekannter Os≡C-Bindungen^[6]) und 1.939(5) Å (etwas geringer als die Os-C-Bindungslängen in beschriebenen Osmabenzolen^[3]) ermittelt. Die C-C-Bindungslängen im Metallacyclus sind charakteristisch für ein regelmäßiges aromatisches System. Der Winkel am Carbinkohlenstoffatom (148.7(3) $^\circ$) ist größer als der Winkel am anderen metallgebundenen C-Atom (138.6(5) $^\circ$), aufgrund dieser sehr großen Winkel ist der Winkel am Osmiumatom kleiner und beträgt nur 78.1(2) $^\circ$.

Warum ist das Metalladidehydrobenzol **1** ein so stabiler isolierbarer Komplex? Infolge der Abschirmung der gespannten Os≡C-Bindung durch die sterisch anspruchsvollen Liganden am Osmiumatom und die Trimethylsilylgruppe am benachbarten C-Atom ist die Reaktivität von **1** sicherlich

stark vermindert. Die Protonierung unter Bildung der Vorstufe **G** (oder **H**, **I**) ist nicht begünstigt, denn dadurch würde die Acidität, die ohnehin durch die acide α -CH-Gruppe vorhanden ist, erheblich gesteigert werden. Weiterhin könnte es sein, dass die Ringspannung gar nicht so groß ist, wie man erwarten könnte. Der Winkel am Carbinkohlenstoffatom ist nur um 12° kleiner als die Winkel in einigen nichtcyclischen Carbinkomplexen. Das Metalladidehydrobenzol **1** wird sicherlich kein Unikum bleiben. Wir können gespannt sein auf neue Berichte über die Reaktivität von **1**, Synthesen anderer Metalladidehydrobenzole und über Umwandlungen von Metallabenzolen in Metalladidehydrobenzole und umgekehrt, denn die Organometallchemie ist immer noch für Überraschungen gut.

- [1] G. P. Elliott, W. R. Roper, J. M. Waters, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 811–813.
- [2] a) J. R. Bleeke, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 271–277; b) J. R. Bleeke, R. Behm, Y.-F. Xie, M. Y. Chiang, K. D. Robinson, A. M. Beatty, *Organometallics* **1997**, *16*, 606–623; c) J. R. Bleeke, R. Behm, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8503–8511; d) R. D. Gilbertson, T. J. R. Weakley, M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2597–2598.
- [3] C. E. F. Rickard, W. R. Roper, S. D. Woodgate, L. J. Wright, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 766–768; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 750–752.
- [4] a) H. P. Kim, R. J. Angelici, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 51–111; b) A. Mayr, H. Hoffmeister, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 227–324.
- [5] T. B. Wen, Z. Y. Zhou, G. Jia, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2005–2008; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1951–1954.
- [6] G. R. Clark, C. M. Cochrane, K. Marsden, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 211–230; G. R. Clark, N. R. Edmonds, R. A. Paupit, W. R. Roper, J. M. Waters, A. H. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *244*, C57–C60; L.-J. Baker, G. R. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, S. D. Woodgate, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 247–259; H. Werner, S. Jung, B. Weberndörfer, J. Wolf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 951–957; P. Crochet, A. Esteruelas, A. M. López, M.-P. Martínez, M. Oliván, E. Oñate, N. Ruiz, *Organometallics* **1998**, *17*, 4500–4509; L. M. Hodges, M. Sabat, W. D. Harman, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 371–372.