

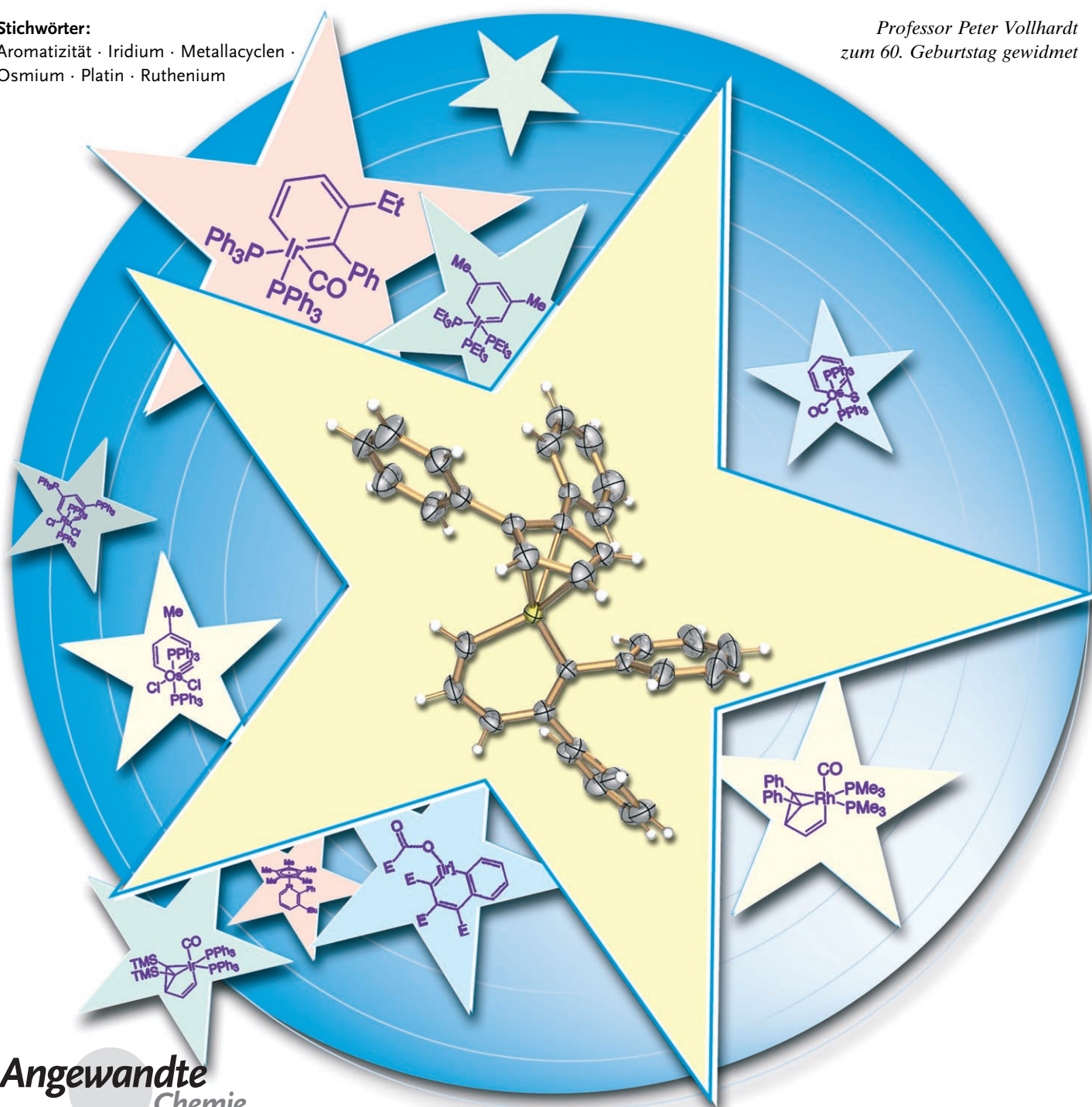
Jüngste Entwicklungen in der Metallabenzolchemie

Christopher W. Landorf und Michael M. Haley*

Stichwörter:

Aromatizität · Iridium · Metallacyclen · Osmium · Platin · Ruthenium

Professor Peter Vollhardt
zum 60. Geburtstag gewidmet



Angewandte
Chemie

Aromatische Metallacyclen sind zwar bereits seit 25 Jahren bekannt, seit dem Jahr 2000 hat dieses Forschungsgebiet aber einen deutlichen Aufschwung genommen. Dank neuer Synthesemethoden ist heute eine Vielzahl von Metallabenzolen zugänglich, die auch zuvor nicht vertretene Metallzentren enthalten. Aromatische Metallacyclen mit neuartigen Strukturen – Iridanaphthaline und Osmabenzine – wurden isoliert und charakterisiert. Die ersten Valenzisomere von Metallabenzolen – Iridabenzvalene und Rhodabenzvalene – wurden ebenso erhalten wie Konstitutionsisomere – die Isoosmabenzole. Der Aufsatz beschreibt die Synthese, die chemische Reaktivität und die physikalischen Eigenschaften dieser außergewöhnlichen aromatischen Verbindungen.

1. Einleitung

Seit Kekulé einen sechsgliedrigen Ring mit schnell wechselnden, alternierenden Einfach- und Doppelbindungen als Struktur für Benzol vorschlug, um dessen Stabilität zu erklären, dauert die Debatte um den Begriff „Aromatizität“ und die Eigenschaften „aromatischer“ Moleküle an.^[1,2] Immer neue aromatische Moleküle wurden und werden synthetisiert, und einige von ihnen haben unsere Definition dieses Konzepts erweitert. Was zeichnet also eine aromatische Verbindung aus?^[1–3] Chemiestudenten behelfen sich mit der Hückelschen $[4n+2]$ π -Elektronen-Regel, um zwischen aromatischen, antiaromatischen und nichtaromatischen Verbindungen zu unterscheiden. Aber man benötigt nicht viel Phantasie, um eine Verbindung zu ersinnen, die sich nicht ohne Weiteres in eine dieser Kategorien einfügt. Diese „Zwischenverbindungen“ können einige als typisch aromatisch betrachtete Eigenschaften aufweisen, etwa die Tieffeldverschiebung der ^1H -NMR-Signale, während andere Eigenschaften, beispielsweise die Beständigkeit gegen Dienophile, nicht erkennbar sind. Daher ist es riskant, das Konzept „Aromatizität“ anhand strikter Kriterien zu definieren und dadurch allzu sehr einzuschränken. Statt dessen sollte man die einzelnen Aromatizitätskriterien für sich betrachten.^[3]

Durch formalen Austausch einer CH-Gruppe in einem benzoiden Ring gegen ein isolobales Heteroatomfragment gelangt man zu vielen wohl bekannten Molekülen wie Pyridin, Phosphabenzol und Thiabenzol oder dem Pyrillium-Ion.^[4–6] Auch benzoide aromatische Verbindungen schwererer Elemente wie Silicium und Gallium sind zugänglich.^[5–8] Die Grenzen verschwimmen, wenn man zu einer Klasse von „Zwischenverbindungen“ fortschreitet: den Metallabenzolen. In diesen metallacyclischen Benzolanaloge ist eine CH-Einheit gegen ein isolobales Übergangsmetallfragment (ML_n) ausgetauscht.^[9,10] Sie unterscheiden sich insofern von gewöhnlichen aromatischen Verbindungen, als die d-Orbitale des Metallatoms an der π -Bindung beteiligt sein müssen, da die Metall-p-Orbitale bereits für σ -Bindungen zu Liganden benötigt werden. Thorn und Hoffmann wendeten als Erste die Hückel-Regel auf Metallabenzole an.^[11] In ihrer Analyse stammten vier Elektronen aus den p-Orbitalen der fünf Kohlenstoffatome, während das gefüllte d_{xz} -Orbital des Me-

tallfragments die beiden verbleibenden Elektronen beisteuert; somit würde die Hückelsche Definition von Aromatizität auch für Metallabenzole gelten. Bei einem so grundlegenden Unterschied, wie er durch die Beteiligung der d-Orbitale an der Bindung gegeben ist, verwundert es dennoch, dass die Metallabenzole Aromatizität und die damit verbundene Stabilisierung und Reaktivität zeigen.

Seit Thorn und Hoffmann vor 25 Jahren den Stein ins Rollen brachten, sind über 30 Arten metallaaromatischer Spezies synthetisiert und/oder charakterisiert worden. Zwar handelt es sich bei diesen Metallacyclen oft um vereinzelte Beispiele, die meisten zeigten jedoch typische Eigenschaften aromatischer Systeme, etwa Signale entschirmter Protonen im ^1H -NMR-Spektrum.^[12] Diese Entschirmung kann in Metallabenzolen aber – insbesondere für Protonen in *ortho*-Position zum Metallzentrum – auch durch die Anisotropie des Metallzentrums bedingt sein, sodass eine Analyse erschwert ist.^[9] Oft wurden NICS-Rechnungen (NICS = nucleus independent chemical shift, kernunabhängige chemische Verschiebung) herangezogen, um die Aromatizität von Verbindungen zu prüfen,^[13] doch die Anisotropie von Metallzentren wirkt sich auch auf die NICS-Werte aus.^[14]

Ein Molekül kann außerdem anhand von Strukturparametern, wie den Bindungslängen und der Planarität des Rings, als aromatisch eingestuft werden.^[15] Die Bindungslängen in aromatischen Ringen liegen zwischen Werten für Einfach- und Doppelbindungen. Dies trifft auch auf alle bislang charakterisierten Metallabenzole recht gut zu, die Größe des Metallfragments führt aber zu einer Verzerrung des sechsgliedrigen Rings und häufig zu Abweichungen von der Planarität.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	4019
2. Historisches	4020
3. Osmium	4021
4. Ruthenium	4026
5. Iridium	4028
6. Rhodium	4036
7. Platin	4037
8. Schlussfolgerungen	4039

[*] C. W. Landorf, Prof. Dr. M. M. Haley
Department of Chemistry
University of Oregon
Eugene, OR 97403-1253 (USA)
Fax: (+1) 541-346-0487
E-mail: haley@uoregon.edu

Auch bestimmte Reaktionen wie die elektrophile aromatische Substitution (EAS) werden gelegentlich als Hinweis auf Aromatizität gedeutet. Wegen der Reaktivität des Metallzentrums wurde EAS jedoch nur für wenige Metallabenzole beobachtet.^[9,16] Die Koordination unter Bildung von Arenkomplexen, eine weitere typische Reaktion aromatischer Verbindungen, gehen Metallabenzole wiederum bereitwillig ein. Auf diese Weise wurden viele Metallacyclen stabilisiert, die anderenfalls zu kurzlebig für einen Nachweis gewesen wären.^[9,17,18]

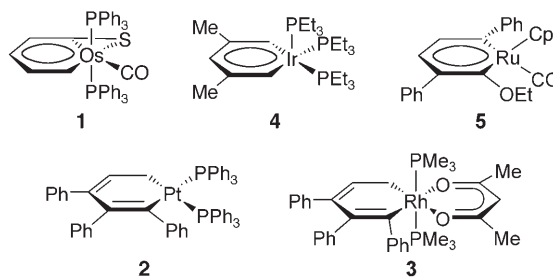
Aromatische Verbindungen gelten als beständig und reaktionsträge. Anders die Metallabenzole: Sie zeigen einige höchst ungewöhnliche Reaktionen, die klassischen aromatischen Verbindungen fremd sind. Beispiele hierfür sind Cycloadditionen mit Dienophilen und Umlagerungen zu Cyclopentadienylkomplexen, die anzeigen, dass diese Moleküle nicht so aromatisch (im Sinne von stabil) sind wie ihre Kohlenstoffanaloga.^[9,17,19–22]

Metallabenzole sind seit 1982 bekannt,^[23] und Anfang 2001 erschien bereits eine ausgezeichnete Übersicht zu diesem Thema.^[9] In der Zwischenzeit sind jedoch viele weitere Metallacyclen hinzugekommen, und vielseitige Synthesemethoden für diese Verbindungsklasse wurden entwickelt. Überdies wurden aromatische Metallacyclen mit verwandten Strukturen erhalten (Metallabenzine, Metallanaphthaline). Dieser Aufsatz ist nicht als vollständige Übersicht konzipiert – vielmehr wollen wir die zahlreichen Fortschritte aufzeigen, die das Gebiet seit dem Jahr 2000 erfahren hat. Wir beschränken uns dabei auf die Synthesen und Eigenschaften von Metallabenzolen und verwandten aromatischen Verbindungen, deren Metallacyclen aus einem Metall- und fünf Kohlenstoffatomen aufgebaut sind. Auf Metallabenzole, die an Metallfragmente koordiniert sind, wird ebenfalls verwiesen, wenn sie in nichtkoordinierter Form bis vor kurzem unbekannt waren (dies betrifft vorrangig Verbindungen der 4d-Metalle). Zahlreiche ebenfalls erwähnenswerte Heterometallabenzole, z. B. ein Metallathiabenzol, werden in diesem Aufsatz nicht besprochen.^[24,25]

2. Historisches

Dass Metallabenzole stabil sein sollten, postulierten Thorn und Hoffmann zuerst in ihrer wegweisenden Arbeit aus dem Jahr 1979;^[11] Roper et al. beschrieben 1982 als Erste

die Isolierung eines Metallabenzols.^[23,26] Nach dem Vorbild der Synthese von Metallacyclopentadienen durch [2+2+1]-Cycloaddition von Alkinen und Übergangsmetallkomplexen erhielten sie das Aren **1** durch formale [2+2+2]-Cycloaddi-



tion von zwei Ethinmolekülen an $[\text{Os}(\text{CO})(\text{CS})(\text{PPh}_3)_3]$. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigte dieser sechsgliedrige Metallacyclus ein Signal bei $\delta = 13.95$ ppm und weitere überlagerte Signale um $\delta = 7.28$ ppm. Das ungewöhnliche Signal bei $\delta = 13.95$ ppm wurde dem Proton in *ortho*-Stellung zum Metallzentrum zugeordnet; seine Entschirmung wurde auf die Anisotropie des Metallzentrums zurückgeführt. Da dieser Effekt mit zunehmender Entfernung vom Metallzentrum stark abnimmt, lagen die drei Signale um $\delta = 7.28$ ppm in dem für aromatische Protonen typischen Bereich. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte überdies, dass die C-C-Bindungslängen im Ring von **1** nur geringfügig alternierten.

Hughes et al. nutzten 1986 zuerst Vinylcyclopropene zum Aufbau sechsgliedriger Metallacyclen. Das Platinacyclohexadien **2** entstand bei der Reaktion von $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ mit 1,2,3-Triphenyl-3-vinylcycloprop-1-en.^[27] Ein Jahr darauf erhielt dieselbe Gruppe durch Umsetzung dieses Vinylcyclopropens mit „ $\text{MCl}(\text{PMe}_3)_2$ “ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) weitere Metallacyclohexadiene; eines davon wurde in Form des Acetylacetonat(acac)-Komplexes **3** kristallographisch charakterisiert.^[28] Erhitzen dieser Metallacyclohexadiene ergab 1,2,3-Triphenylcyclopentadien. Kürzlich wurde gezeigt, dass die Eliminierung unter Bildung von Cyclopentadienylkomplexen ein allgemeiner Zerfallsweg für Metallabenzole ist, die Reaktion kann aber auch nach einem anderen Mechanismus verlaufen.^[22]

Bei der Synthese des ersten stabilen Iridabenzols **4** im Jahr 1989 setzten Blecke und Mitarbeiter 2,4-Dimethylpentadi-



Michael M. Haley wurde 1965 in Lake Charles, LA, geboren und wuchs in Tulsa, Oklahoma, auf. Er studierte und promovierte an der Rice University bei Prof. W. E. Billups. Anschließend ging er als NSF-Postdoktorand zu Prof. K. P. C. Vollhardt an die University of California, Berkeley. 1993 wechselte er an die University of Oregon, an der er nun Professor für Chemie und Mitglied des Materials Science Institute ist. Seine Forschungsaktivitäten umfassen Dehydroannulene und Dehydrobenzannulene, Metallabenzole und weitere ungewöhnliche aromatische Systeme.



Christopher W. Landorf wurde 1972 in Summit, New Jersey, geboren. Er erhielt seinen BSc in Chemie an der Iowa State University (1995) und untersuchte anschließend an der Southern Illinois University at Carbondale die Synthese wasserstoffverbinder Flüssigkristalle (MSc in Chemie, 2001). Derzeit promoviert er bei Prof. M. M. Haley an der University of Oregon über Platina- und Iridabenzole.

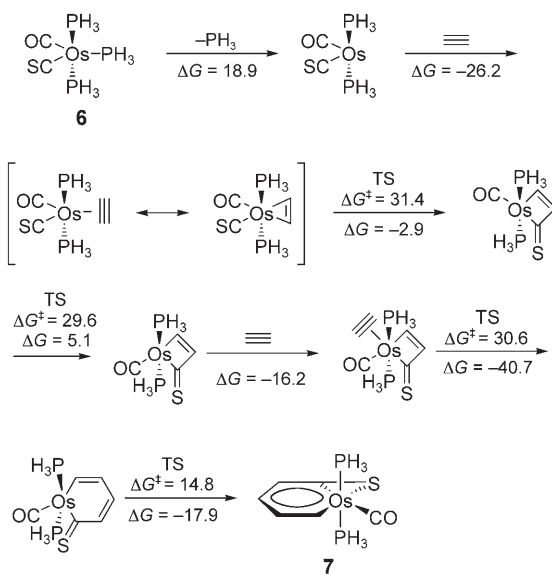
enid als Vorstufe für das Kohlenstoffgerüst ein.^[17,29] Ausgehend von **4** studierten sie ausgiebig die Reaktionen von Iridabenzolen.^[17] Beim Versuch einer EAS griffen die Elektrophile bevorzugt am elektronenreichen Metallzentrum an. Darüber hinaus reagierten derartige Iridabenzole mit Dienophilen unter Cycloaddition, was eher dem Verhalten von Cyclohexatrienen entspricht.^[19,20,30]

Der erste spektroskopische Nachweis eines Ruthenabenzols **5** (Cp = Cyclopentadienyl) wurde von Jones, Allison und Mitarbeitern 1995 beschrieben.^[31] Sie gingen nach einer ähnlichen Methode vor wie Allison und Ferde zuvor bei der Suche nach einem Ferrabenzol^[32] und entdeckten im ¹³C-NMR-Spektrum des ¹³C-angereicherten Komplexes ein Singulettsignal für das markierte Kohlenstoffatom der Ru-C(OEt)-Gruppe bei $\delta = 291$ ppm. Verbindung **5** zersetzte sich oberhalb -50°C in einen η^1 -Cyclopentadienyl-Komplex.^[31] Eine ähnliche Reaktionsfolge wurde auch für ein Ruthenaphenanthen postuliert, das sich aber einer direkten Beobachtung entzog. Auf diese erste metallaaromatische Verbindung eines Metalls der zweiten Übergangsmetallreihe sind bislang nur wenige weitere gefolgt.

3. Osmium

3.1. Osmabenzole

Das Osmabenzol **1** wurde als erstes Metallabenzol isoliert und charakterisiert.^[23,26] Unlängst haben van der Boom und Martin die Energien von Übergangszuständen auf dem Weg zu **1** berechnet, wobei sie ausgehend von der Modellverbindung **6** zum Produkt **7** fortschritten (Schema 1).^[33] Der erste Schritt der Osmabenzolbildung ist demzufolge die Abspaltung eines Phosphanliganden, gefolgt von der Koordination eines Acetylenmoleküls. Der energetisch günstigste Pfad verläuft über die Insertion des CS-Liganden in die σ -Bindung

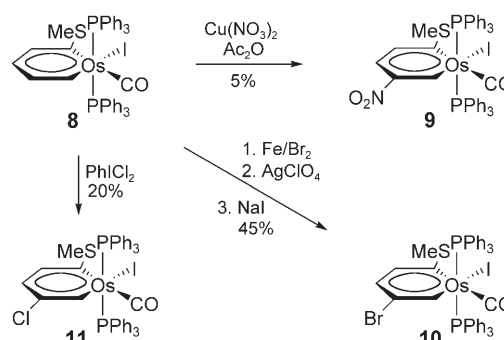


Schema 1. Berechnete Route zum Osmabenzol von Roper et al.^[23,26] Energieangaben in $[\text{kcal mol}^{-1}]$.

eines Osmacyclopropens (Dewar-Chatt-Duncanson-Modell).^[34] Dieser Schritt lässt eine offene Koordinationsstelle zurück, an die ein weiteres Acetylenmolekül binden kann; um zum Osmabenzol zu gelangen, muss der CO-Ligand allerdings zunächst in die *cis*-Stellung zur Thiocarbonylgruppe wandern. Nach der Koordination des zweiten Acetylenmoleküls führt eine Insertion zum 2-Osma-3,5-cyclohexadien-1-thion, das sich anschließend in das Osmabenzol **7** umlagert.

Die hypothetische Reaktion mit Insertion von CO anstelle von CS wurde ebenfalls untersucht.^[33] Auf diesem Weg müssten nicht nur höherenergetische Übergangszustände durchlaufen werden, sondern es zeigte sich auch, dass der abschließende Schritt, die Umlagerung des 2-Osma-3,5-cyclohexadien-1-ons zum Osmabenzol, wegen der Bildung eines gespannten Dreirings unmöglich würde. Für das größere Schwefelatom ist die Ringspannung geringer, sodass **7** entstehen kann.

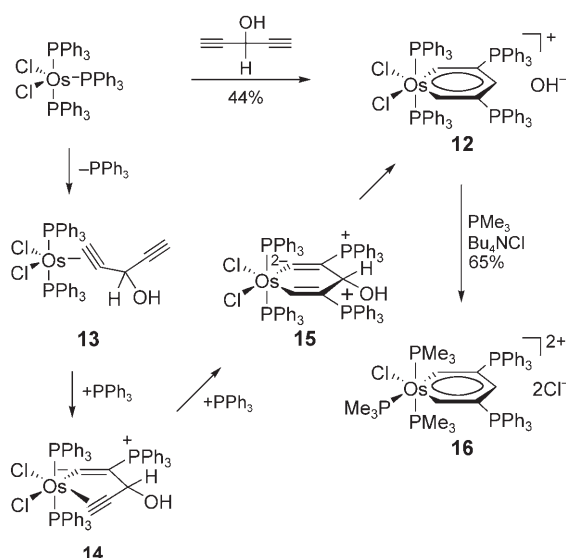
Ihre Struktureigenschaften weisen die Metallabenzole eindeutig als „aromatisch“ aus; weniger klar geht dies dagegen aus ihren Reaktivitätsmustern hervor, die für herkömmliche Arene meist untypisch sind.^[9,17] Dessen ungeachtet gelang vor kurzem die erste elektrophile aromatische Substitution für das Osmabenzol **8** (Schema 2).^[16] So ließ sich **8**



Schema 2. Elektrophile aromatische Substitutionen an Osmabenzol **8**.

mit einer Lösung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in Ac_2O nitrieren. Die Analyse der violetten Kristalle des Produkts **9** ergab, dass die Nitrierung in *para*-Position zur Thioether-Funktion eingetreten war. Die Zugabe von Br_2 und Eisenpulver zu einer Lösung von **8** resultierte entsprechend in einer *para*-Bromierung des Metallacyclus zu **10** (unter partiellem Austausch des Iodoliganden am Osmiumzentrum). Die Chlorierung mit PhICl_2 führte zum Metallacyclus **11**. Da die elektrophile Substitution an derjenigen Position erfolgte, die anhand der dirigierenden Wirkung der Thioether-Gruppe zu erwarten war, ist noch unklar, ob das Metallfragment eine dirigierende Wirkung hat.

Einen zweiten Zugang zu beständigen Osmabenzolen beschrieben Jia und Mitarbeiter 2004.^[35] Sie erhielten bei der Reaktion von $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ mit 1,4-Pentadiin-3-ol den Metallacyclus **12**, ein Phosphonio-Osmabenzol. Für die Bildung dieser ungewöhnlichen Spezies wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der mit der Substitution eines Phosphanliganden gegen ein η^2 -koordiniertes Alkin in **13** beginnt (Schema 3). Der anschließende Angriff des Phosphans an der 2-Position



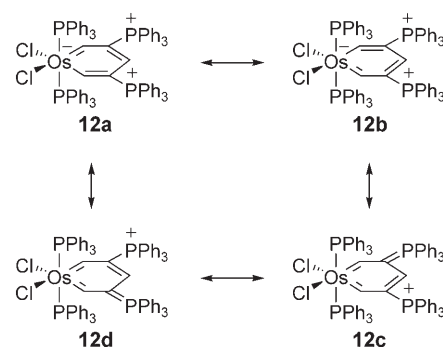
Schema 3. Synthese von Osmabenzol 12.

des koordinierten Alkins führt zum isolierbaren Zwischenprodukt **14**. Ein weiteres Molekül PPh_3 greift daraufhin die koordinierte Dreifachbindung von **14** an. So entsteht das Intermediat **15**, das unter Abspaltung des Hydroxidions in das Osmabenzol **12** übergeht. Die Umsetzung mit einem Überschuss an PMe_3 und Bu_4NCl wandelt **12** schließlich in das Osmabenzol **16** um.

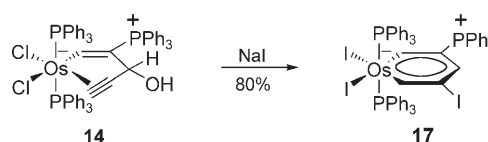
Im ^1H -NMR-Spektrum zeigte **12** ein charakteristisches Signal für das *ortho*-Proton bei $\delta = 23.13$ ppm, das deutlich tieffeldverschoben ist als das entsprechende Signal für **1** ($\delta = 13.95$ ppm).^[23,26] Dies könnte teilweise durch die elektronenziehenden Phosphoniosubstituenten am Ring erklärt werden. Auch das Signal des *para*-Protons bei $\delta = 8.57$ ppm ist stärker entschirmt (**1**: $\delta = 7.28$ ppm). Eine ähnliche Tendenz ergab sich für die Signale von *ortho*- und *para*-Kohlenstoffatomen im ^{13}C -NMR-Spektrum (bei $\delta = 239.7$ bzw. 160.5 ppm); das Signal des *meta*-Kohlenstoffatoms erschien dagegen mit $\delta = 112.7$ ppm bei höherem Feld als das Signal von Benzol ($\delta = 128.4$ ppm).

Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass der Metallacyclus in **12** planar ist (ähnlich wie in Ropers Osmabenzol); allerdings sind die Os-C-Bindungen kürzer als in **1** (1.97 Å bzw. 2.00 Å). Diese Differenz könnte auf Beiträge der Resonanzstrukturen **12c** und **12d** zurückzuführen sein (Schema 4). Die mittlere Abweichung von der Ausgleichsebene des Rings beträgt 0.075 Å. Alle C-C-Bindungslängen (1.363 – 1.448 Å) liegen im Bereich zwischen Einfach- und Doppelbindungen. Zwei Resonanzstrukturen, **12c** und **12d**, sind nicht cyclisch konjugiert. Ein Vergleich der P-C-Bindungslängen bestätigte aber, dass die P-C(Osmabenzol)- und P-C(Phenyl)-Abstände ähnlich sind, sodass diesen beiden Resonanzstrukturen nur untergeordnete Bedeutung zukommt.

Auch andere Nucleophile als PPh_3 wandelten das Zwischenprodukt **14** in Osmabenzole um.^[35] So erhielt man durch Zugabe von NaI zu einer Lösung von **14** das Iodosmabenzol **17** (Schema 5). Die *ortho*-Protonen von **17** zeigten im ^1H -



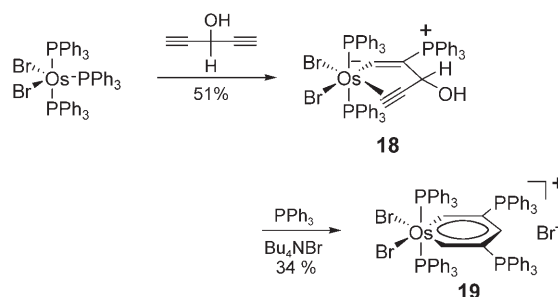
Schema 4. Resonanzstrukturen für das Osmabenzol 12.



Schema 5. Synthese von Iodosmabenzol 17.

NMR-Spektrum Resonanzen bei $\delta = 20.1$ (OsCHCl) und 19.0 ppm (OsCHCPPh_3), das Signal des *para*-Protons war bei $\delta = 8.1$ ppm zu finden; elektronisch erklärt sich diese Hochfeldverschiebung gegenüber dem kationischen Osmabenzol **12** dadurch, dass **17** eine Phosphoniogruppe weniger hat.

Ähnlich verlief die Reaktion von $[\text{OsBr}_2(\text{PPh}_3)_3]$ mit 1,4-Pentadiin-3-ol. Zunächst entstand das Intermediat **18**, dessen Umsetzung mit PPh_3 nach Metathese mit Bu_4NBr das Osmabenzol **19** lieferte (Schema 6).^[35]

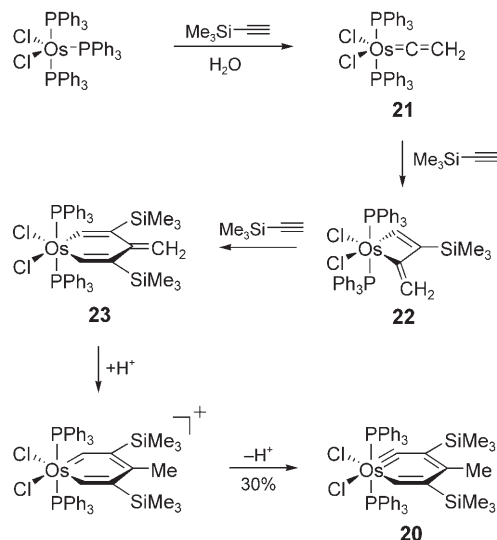


Schema 6. Synthese von Osmabenzol 19.

3.2. Osmabenzine

Der Zusatz starker Basen wie KNH_2 zu Chlorbenzol führt zum unbeständigen 1,2-Didehydrobenzol („Benzin“),^[3a,36] dessen Sechsring zwei benachbarte sp -hybridisierte Kohlenstoffatome enthält. Im Unterschied zu einer gewöhnlichen, linearen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung ist die Dreifachbindung im Ring stark gespannt. Als Folge ist schon 1,2-Didehydrobenzol eine außerordentlich instabile Spezies,^[37] und es scheint geradezu undenkbar, dass ein Metallabenzin isoliert und vollständig charakterisiert werden könnte.

Doch gerade dies gelang der Gruppe um Jia im Jahr 2001: Sie synthetisierten das erste stabile Osmabenzin (**20**, Schema 7).^[38–40] Mit einem Überschuss an Trimethylsilylacetylen reagierte $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ in wasserhaltigem Benzol zu



Schema 7. Möglicher Mechanismus für die Bildung von Osmabenzin **20**.

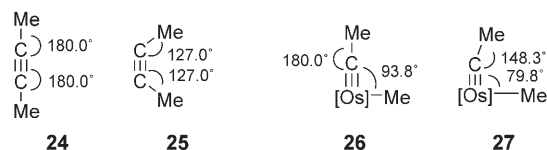
einer braunen Lösung, aus der **20** in 30 % Ausbeute erhalten wurde. Einer Röntgenstrukturanalyse zufolge ist der sechsgliedrige Metallacyclus in **20** so gut wie planar (maximale Abweichung von der Ausgleichsebene 0.047 Å). Der Os-C(sp)-Abstand (1.815 Å) ist kleiner als in **1** oder **12**, aber größer als in gewöhnlichen Osmiumcarbinkomplexen. Alle C-C-Abstände im Ring liegen zwischen 1.376 und 1.420 Å. Es verwundert nicht, dass die Os-C(sp²)-Bindung mit 1.939 Å nur wenig kürzer ist als in den Osmabenzolen (siehe Abschnitt 3.1).

Bei einem möglichen Mechanismus für die Bildung von Osmabenzin **20** entsteht zunächst ein Vinylidenkomplex, der durch hydrolytische Abspaltung der Silylgruppe in **21** übergeht (Schema 7). Die [2+2]-Cycloaddition mit einem weiteren Äquivalent Trimethylsilylacetylen würde dann das Osmacyclobuten **22** ergeben. Die übrigen Kohlenstoffatome des Rings werden durch die Insertion des dritten Äquivalents Trimethylsilylacetylen eingeführt. So entsteht der sechsgliedrige Metallacyclus **23**, der bei der Protonierung der Methylengruppe aromatisiert. Die Abspaltung eines Protons von einem *ortho*-Kohlenstoffatom führt schließlich zum Osmabenzin **20**.

Das Signal des einzigen aromatischen Protons von **20** bei $\delta = 13.83$ ppm erscheint in einem sehr ähnlichen Bereich wie die Signale von Osmabenzolen.^[9,23,38] Im ¹³C-NMR-Spektrum erhält man für das sp-Kohlenstoffatom ein Signal bei $\delta = 306.6$ ppm, das andere *ortho*-Kohlenstoffatom ergibt ein Signal bei $\delta = 227.8$ ppm. Den *meta*-Kohlenstoffatomen und dem *para*-Kohlenstoffatom wurden Signale bei $\delta = 136.1$ und 113.0 bzw. 188.6 ppm zugeordnet.

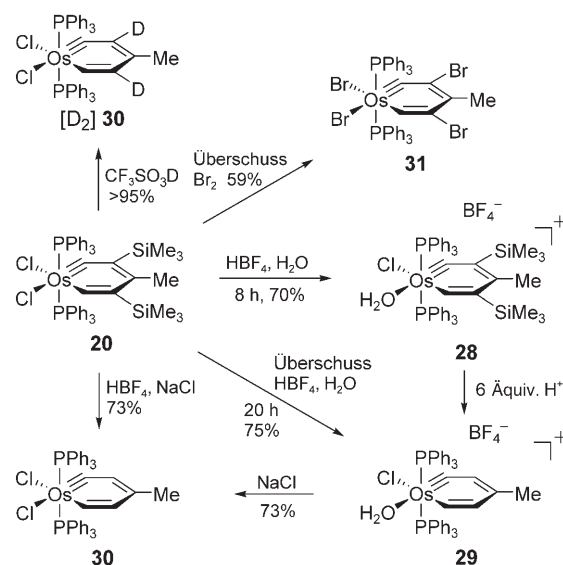
Es überrascht zunächst, dass dieser Metallacyclus beständig ist, bei näherer Betrachtung stößt man aber auf einige

Faktoren, die derartige Spezies stabilisieren. Der wichtigste Grund für die Instabilität von 1,2-Didehydrobenzol liegt in der Spannung, die sich daraus ergibt, dass die Bindungswinkel an zwei sp-Kohlenstoffatomen von 180° auf 127° verkleinert werden.^[41,42] Rechnungen mit 2-Butin (**24**) als Modellsystem



ergaben, dass eine Energie von 51.8 kcal mol⁻¹ aufgewendet werden muss, um lineares **24** in gewinkeltes **25** umzuwandeln. Metallabenzine enthalten anstelle eines sp-hybridisierten Kohlenstoffatoms ein Übergangmetallfragment mit 14 Elektronen. Der optimale Winkel im acyclischen Osmabenzin Me[Os]≡CMe **26** ([Os] = OsCl₂(PH₃)₂) beträgt Rechnungen zufolge 93.8°. In der Osmabenzin-Modellverbindung **27** ([Os] = OsCl₂(PH₃)₂) ist dieser Winkel auf 79.8° verkleinert, und der [Os]≡C-C(Me)-Winkel misst 148.0° (optimal 180°). Die Rechnungen ergaben, dass **27** lediglich um 9.6 kcal mol⁻¹ energiereicher ist als **26**.

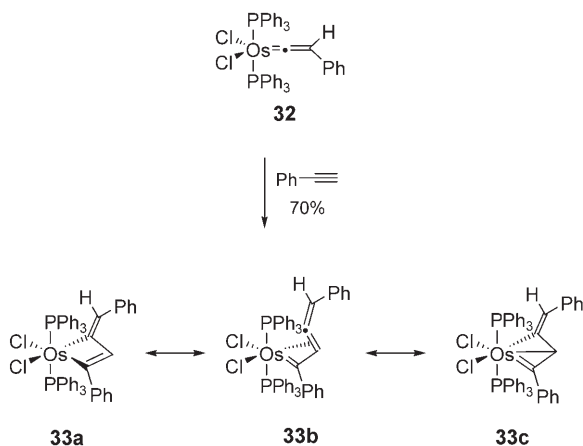
Durch Derivatisierung von **20** wurden weitere Osmabenzine erhalten (Schema 8).^[43] Die Umsetzung mit zwei Äquivalenten wässriger HBF₄ führte zunächst durch Austausch eines Chloroliganden gegen Wasser zum Osmabenzin-Salz **28**. Vermutlich wird dabei zunächst der Chloroligand abgespalten, und das entstehende Kation lagert ein Wassermolekül an. Mit sechs Äquivalenten Säure ergab **28** nach hydrolytischer Abspaltung der Silylgruppen den kationischen Komplex **29**, und mit Säure und NaCl reagierte **20** zur Neutralverbindung **30**, die auch durch Zugabe von NaCl zum hydrolysierten Komplex **29** erhalten wurde. Deuterierte Trifluormethansulfonsäure markierte **20** (oder **30**) quantitativ



Schema 8. Derivatisierung von Osmabenzin **20**.

und regiospezifisch in den 3,5-Positionen. Ähnlich wie gewöhnliche Silylarene reagiert auch **20** mit Br_2 unter Bromodesilylierung zum Tetrabromid **31**.^[43]

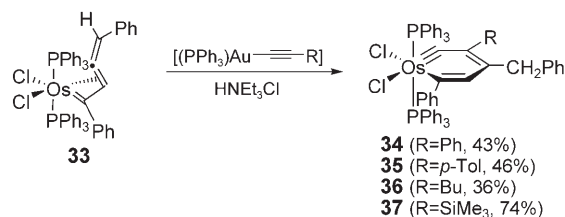
Ausgehend von $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ waren mit anderen terminalen Alkinen keine weiteren Osmabenzine direkt zugänglich.^[44,45] Während bei der vorstehend beschriebenen Synthese (Schema 7) das vorgeschlagene Metallacyclobuten-Intermediat **22** nicht isoliert werden konnte, ergab die Cycloaddition von Vinylidenkomplex **32** und Phenylacetylen die verwandte Verbindung **33** (Schema 9).^[46] NMR-spektroskopische Daten und Strukturanalysen sprechen dafür, dass diese Verbindung als η^3 -Allenylcarben-Komplex mit drei Resonanzstrukturen beschrieben werden sollte.



Schema 9. Synthese des Allenylcarbenkomplexes **33** und seine Resonanzstrukturen.

Bei der Reaktion von **33** mit Phenylacetylen trat Polymerisation auf, und im Produktgemisch waren allenfalls Spuren von Osmabenzinen enthalten. Erstaunlicherweise lieferte diese Reaktion aber in Gegenwart von NEt_3 nach einem Tag das Osmabenzin **34** als Hauptprodukt. Daraus wurde abgeleitet, dass ein Acetylid an der Bildung des Osmabenzins beteiligt sein könnte. Die schnelle Umsetzung von **33** mit $[(\text{PPh}_3)_3\text{AuC}\equiv\text{CPh}]$ und HNEt_3Cl zum Osmabenzin **34** bestätigte diese Hypothese. Mit drei weiteren Goldacetylide waren die Metallabenzine **35–37** auf analogem Weg zugänglich (Schema 10).^[46]

Der Mechanismus der Komplexbildung ist noch nicht vollständig aufgeklärt.^[46] Bei den Reaktionen von **33** mit $[(\text{PPh}_3)_3\text{AuC}\equiv\text{CR}]$ könnten anfänglich die Osmiumacetylidkomplexe $[\text{OsCl}(\text{C}\equiv\text{CR})(=\text{CPh}-\eta^2-\text{CH}=\text{C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2]$ gebildet werden, alternativ könnten die Goldacetylide aber

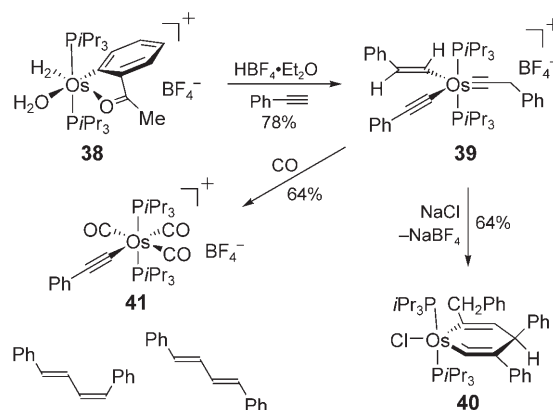


Schema 10. Synthese unterschiedlich substituierter Osmabenzine.

auch an den Allenylcarben-Osmiumkomplex koordinieren. Bei der Cyclisierung greift das β -Kohlenstoffatom des Acetylids am γ -Kohlenstoffatom des Allenylcarbens an. Es ist allerdings unklar, ob diese Cyclisierung vor der Protonierung der terminalen CHPh -Gruppe erfolgt oder danach. Diese neueren Ergebnisse lassen den in Schema 7 vorgeschlagenen Mechanismus zweifelhaft erscheinen; da aber Phenylacetylen und Trimethylsilylacetylen mit Metallkomplexen oft unterschiedlich reagieren, ist ein direkter Vergleich problematisch.

3.3. Isoosmabenzol

Das Benzolautomer 1,2,4-Cyclohexatrien (Isobenzol) ist eine hoch reaktive, kurzlebige Spezies. Entsprechende Strukturen wurden als Schlüsselintermediate in Diels-Alder-Reaktionen von Eninen postuliert.^[47] Interessanterweise erwiesen sich, wie zuvor die Metallabenzine, auch Isometallabenzole als isolierbare Spezies. Die Umsetzung von **38** mit Phenylacetylen und $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$ ergab den Alkenyl-Alkynyl-Carbin-Komplex **39** (Schema 11), der sich in Lösung oberhalb -30°C zersetzte. In Gegenwart eines Überschusses an NaCl wandelte sich **39** jedoch kontrolliert in das Isoosmabenzol **40** um (64% Ausbeute).^[48]



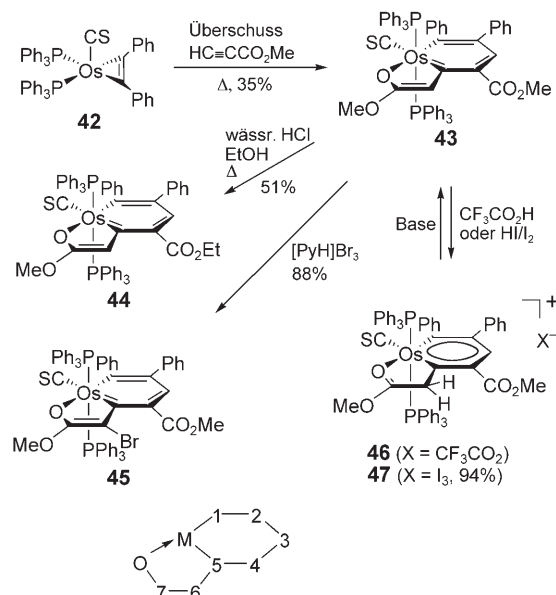
Schema 11. Synthese von Isoosmabenzol **40**.

Der Mechanismus dieser Reaktion beginnt wahrscheinlich mit der Wanderung des α -Alkenyl-Kohlenstoffatoms zum α -Kohlenstoffatom des Carbinliganden. Anschließend wird eine Bindung zwischen dem β -Alkynyl- und dem β -Alkenyl-Kohlenstoffatom geknüpft. Bei der Umsetzung unter CO (ohne Cl^- -Zusatz) wird das Carbin destabilisiert, sodass (*E,Z*)- und (*E,E*)-1,4-Diphenyl-1,3-butadien sowie der Alkynyl(tricarbonyl)osmium-Komplex **41** isoliert werden.

3.4. Osmabenzofuran

In Einklang mit dem Mechanismus, den Martin und van der Boom aufgrund von Rechnungen vorgeschlagen hatten,^[33] erhielten Roper und Elliott bei der Reaktion von Diphenylacetylen mit $[\text{Os}(\text{CS})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ den Alkinkomplex **42** und ein Osmacyclohexadienion.^[49] Anders als es die

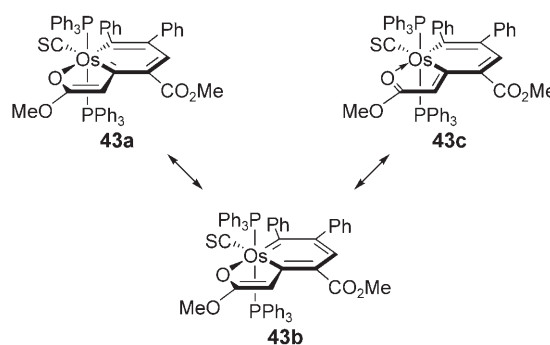
Rechnungen für Acetylen vorhergesagt hatten, blieb die Bildung des Osmabenzols durch Einbau eines zweiten Äquivalents Diphenylacetylen jedoch aus. Die Reaktion von **42** mit dem aktivierten Methylpropiolat führte in der Tat zur Bildung eines Metallacyclus.^[50] Das Osmabenzofuran **43**, dessen Osmiumatom Bestandteil beider Ringe ist, entstand aber nicht durch Insertion des Thiocarbonylliganden, sondern durch Insertion eines zweiten Äquivalents Methylpropiolat (Schema 12; das Nummerierungsschema wird in Tabelle 1



Schema 12. Synthesen der Osmabenzofurane **43–45** und Osmabenzole **46–47**.

verwendet). Umesterung der freien Esterfunktion von **43** mit HCl in Ethanol ergab **44**, wobei das Ringsystem selbst nicht angegriffen wurde. Die Umsetzung von **43** mit Pyridiniumtribromid führte durch Bromierung an C6 zu **45**. Darüber hinaus gelang die Protonierung an C6 mit Trifluoressigsäure oder HI/I₂. Das Triiodid-Salz **47** konnte isoliert werden, wohingegen Isolierungsversuche für **46** stets in der Rückreaktion zu **43** resultierten. Die reversible Protonierung an C6 findet ihre Entsprechung in Ergebnissen, die Chin et al. kürzlich für Iridabenzole erhielten (siehe Abschnitt 5.2).^[51,52]

Drei Resonanzstrukturen beschreiben die Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen (Schema 13). **43a** und **43b** spiegeln die aromatischen Eigenschaften der Moleküle wider, Struktur **43c** entspricht hingegen einem Osmacyclohexadien.^[50] Im Kristall zeigen die Verbindungen **43–45**, im Unterschied zu anderen Metallabenzolen, eine unverkennbare Bindungsalternanz (Tabelle 1). Die Bindungen C1–C2, C3–C4 und C5–C6 sind sämtlich kürzer als C2–C3 und C4–C5, sodass **43c** die wichtigste Resonanzstruktur sein sollte; andererseits sind die Abstände C5–C6 und C6–C7 so ähnlich, dass auch den Resonanzformen **43a** und **43b** signifikante Bedeutung zukommt. In allen vorgestellten Komplexen ist die Bindung Os–C5 durch den *trans*-Einfluss des Thiocarbonylliganden aufgeweitet.



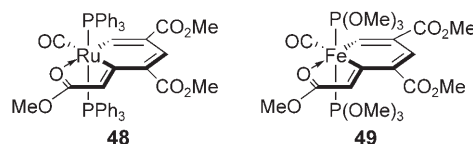
Schema 13. Resonanzstrukturen für **43**.

Tabelle 1: Bindungslängen der Osmabenzofurane **43–45**, des Osmabenzols **47** und der strukturell ähnlichen Ruthenium- (**48**) und Eisenkomplexe (**49**).

M	43 Os	44 Os	45 Os	47 Os	48 Ru	49 Fe
M–C1	2.068	2.068	2.055	1.996	2.003	1.908
M–C5	2.142	2.162	2.135	2.103	2.107	1.994
M–O	2.218	2.232	2.234	2.221	2.26	2.073
C1–C2	1.367	1.406	1.389	1.45	1.367	1.364
C2–C3	1.442	1.45	1.433	1.374	1.448	1.43
C3–C4	1.359	1.38	1.368	1.438	1.34	1.366
C4–C5	1.436	1.466	1.438	1.375	1.477	1.467
C5–C6	1.371	1.375	1.363	1.507	1.369	1.363
C6–C7	1.416	1.424	1.438	1.495	1.442	1.421
C7–O	1.333	1.264	1.244	1.226	1.239	1.242

Das Kation von **47** weicht von den Trends für die neutralen Spezies ab, denn hier sind die Bindungen C1–C2, C3–C4 und C5–C6 länger als C2–C3 und C4–C5 (Tabelle 1), und die Os–C5-Bindung ist leicht verkürzt. Folglich ist die Delokalisierung in **47** deutlich stärker ausgeprägt als in **43–45**. Dies wird auch durch die Tieffeldverschiebung des ¹H-NMR-Signals für das *ortho*-Proton bei der Protonierung mit HI/I₂ oder CF₃CO₂H bestätigt (von $\delta = 6.99$ ppm für **43** nach $\delta = 8.36$ ppm für **46**).

Ruthenium- (**48**) und Eisenkomplexe (**49**) mit ähnlichen Strukturen wie **43–45** waren zuvor beschrieben, aber nicht als



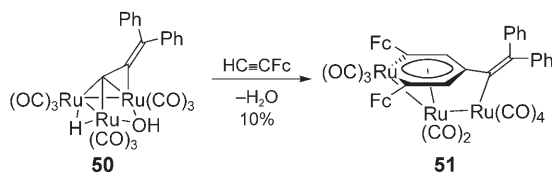
Metallabenzofurane klassifiziert worden.^[53–56] Interessanterweise hatten die Autoren diese Komplexe nicht als aromatisch bezeichnet, obwohl einige Eigenschaften auf eine Delokalisierung hindeuten. Da die Bindungsalternanz in **48** und **49** allerdings noch deutlicher als bei **43–45** ausgeprägt ist (Tabelle 1), sind sie als Grenzfälle für metallaaromatische Verbindungen anzusehen.

4. Ruthenium

Während für Osmium einige thermisch stabile metallaaromatische Verbindungen bekannt sind, gilt dies nicht für das chemisch ansonsten ähnliche Ruthenium. Die meisten Ruthenabenzole sind entweder bei Raumtemperatur kurzlebige Spezies oder durch Koordination an ein Übergangmetallzentrum stabilisiert, auf das sie Teile ihrer Elektronendichte übertragen.^[18,31] Dieser Vergleich deutet an, dass 5d-Metallabenzole generell beständiger sind als ihre 4d-Analoga, die gewöhnlich nicht isoliert werden können.

4.1. Koordinierte Ruthenabenzole

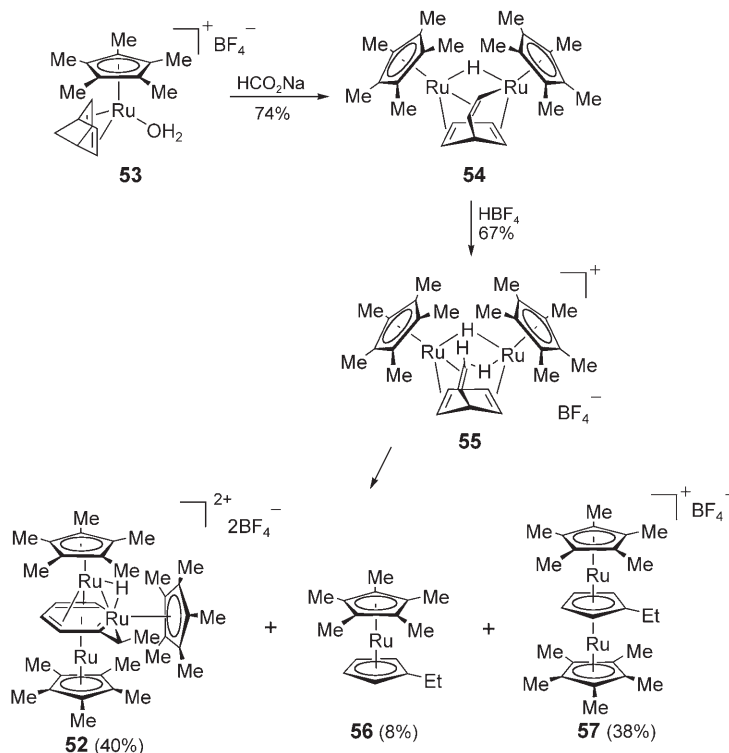
Ein neueres Beispiel für ein metallkoordiniertes Ruthenabenzol beschrieben Bruce et al.^[57] Sie erhielten bei der Umsetzung des Rutheniumclusters **50** mit zwei Äquivalenten HC≡CFc in CH₂Cl₂ in 10% Ausbeute den Komplex **51**, dessen Struktur sie röntgenkristallographisch ermittelten (Schema 14). Die Ru-C(sp²)-Abstände im Metallacyclus betrugen 2.083 und 2.054 Å, die C-C-Abstände im Ring lagen zwischen 1.407 und 1.437 Å. Der C-Ru-C-Winkel maß 88.4°, und die weiteren Winkel im Ring betrugen 120.8–128.4°. Strukturell ähnelte die Verbindung



Schema 14. Synthese des Ruthenium-koordinierten Ruthenabenzols **51**. Fc = Ferrocenyl.

somit bekannten Metallabenzolen, allerdings erschien im ¹H-NMR-Spektrum das Singulettsignal für die Protonen in *meta*-Stellung zum Metallzentrum bei $\delta = 5.31$ ppm. Derartige Hochfeldverschiebungen sind bei der Koordination von Arenen an Metallzentren üblich.^[9,34] Ruthenabenzol **51** entsteht wohl durch eine doppelte Insertion von HC≡CFc in Ru-C-Bindungen der Ausgangsverbindung und anschließende Abspaltung von Wasser.

Jia und Mitarbeiter erhielten das Tripeldecker-Ruthenabenzol **52** durch Reaktion von [Cp*Ru(H₂O)(nbd)]BF₄ (**53**; nbd = Norbornadien) mit Natriumformiat (Schema 15). Im ersten Schritt entstand der Dirutheniumcluster **54**, der anschließend mit HBF₄ umgesetzt wurde. Im Laufe mehrerer Tage bildete sich in der Reaktionslösung bei Raumtemperatur schließlich das Ruthenabenzol **52**.^[58] Um den verbrückenden Vinylcyclopentadien-Liganden von Komplex **54** zu erzeugen, muss eine C-C-Bindung des Norbornadien-Liganden gespalten werden, woran sich eine Eliminierung anschließt. Die Protonierung wandelt **54** in das Intermediat **55**

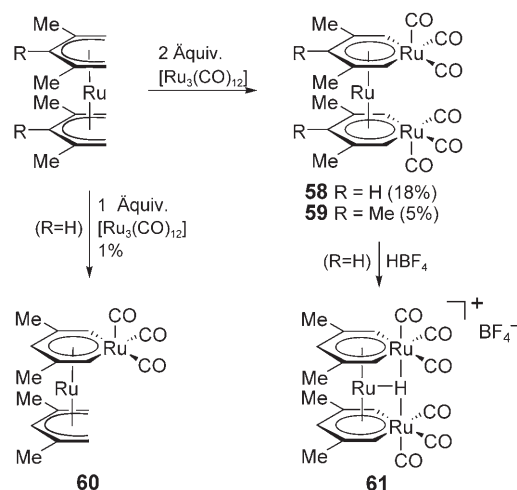


Schema 15. Synthese des Tripeldecker-Ruthenabenzols **52**.

um, das sich in das Tripeldecker-Ruthenabenzol **52** umlagert; als weitere Produkte entstehen das Ruthenacen **56** und der Tripeldeckerkomplex **57**. Wie diese Umlagerungen im Detail ablaufen, ist noch unklar, sie sind jedoch schon dadurch interessant, dass sie mit einer C-C-Aktivierung unter milden Bedingungen einhergehen müssen.

Röntgenbeugungsuntersuchungen zufolge koordiniert der sechsgliedrige Ruthenacyclus in **52** im η^6 -Modus an das untere Rutheniumzentrum, aber nur im η^5 -Modus an das obere. Der verbrückende Hydridligand sorgt dafür, dass das Rutheniumzentrum im Ring formal 18 Elektronen aufweist. Die C-C-Bindungslängen im Metallacyclus variieren zwischen 1.358 und 1.463 Å ohne signifikante Bindungsalternanz, die Ru-C(sp²)-Abstände betragen 2.043 und 2.055 Å. Der Winkel C(sp²)-Ru-C(sp²) liegt bei 82.2°, die übrigen Winkel im Ring zwischen 120.4 und 132.9°. Wie für das zuvor beschriebene koordinierte Ruthenabenzol **51** sind auch die Signale im ¹H-NMR-Spektrum von **52** gegenüber den Signalen anderer Metallabenzole hochfeldverschoben ($\delta = 5.26$ –8.20 ppm).

Die homoleptischen Ruthenium-Sandwichkomplexe **58** und **59** von Salzer, Kaupp et al. sind weitere Beispiele für koordinierte Ruthenabenzole (Schema 16).^[59] Diese Verbindungen entstehen bei der Reaktion von Pentadienyl-Sandwichkomplexen mit zwei Äquivalenten [Ru₃(CO)₁₂]. Mit nur einem Äquivalent [Ru₃(CO)₁₂] erhielten sie dagegen den Pentadienyl(ruthenabenzol)komplex **60** in sehr geringer Ausbeute. Das ¹H-NMR-Spektrum von Komplex **58** zeigte Signale bei $\delta = 6.23$ (*para*) und 5.62 ppm (*ortho*). Die *ortho*-



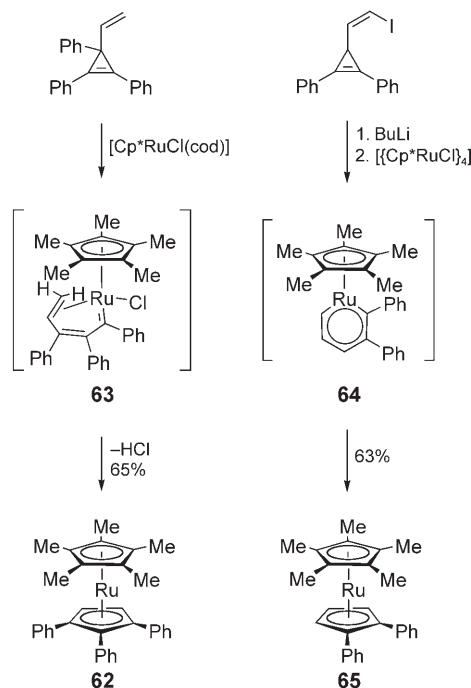
Schema 16. Synthese der Ruthenabenzol-Komplexe **58–61**.

Protonen des ähnlichen Komplexes **59** führten zu einem Signal bei $\delta = 5.39$ ppm. **58** und **59** bevorzugten eine vollständig ekliptische Konformation mit gegenseitiger Verkipfung der Ringebenen um 18.2° (**58**) auf der Seite der Metallatome (die Ringebenen wurden durch die vier *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffatome festgelegt). In **58** sind die Rutheniumatome der Metallacyclen leicht voneinander weg gebogen (14.3 und 16.3°), doch selbst in dieser Anordnung unterschreitet der Ru-Ru-Abstand (3.38 Å) noch die Summe der Van-der-Waals-Radien. Die Protonierung von **58** mit HBF_4 führte zu dem unbeständigen Komplex **61**, den ein ^1H -NMR-Signal bei $\delta = -16.89$ ppm als Metallhydrid ausweist.

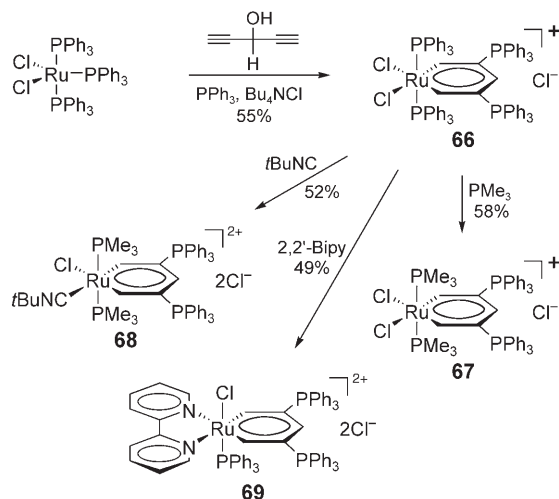
4.2. Neues zu Ruthenabenzolen

Untersuchungen von Hughes und Mitarbeitern hatten schon frühzeitig angedeutet, dass Rutheniumkomplexe gute Kandidaten für die Synthese von Metallabenzolen aus Vinylcyclopropen-Derivaten sein sollten.^[60] Die Gruppe um Dartmouth erhielt aus $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{cod})]$ oder $[(\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu^3\text{-Cl}))_4]$ und 3-Vinylcyclopropenen Ruthenacene wie **62** (Schema 17), die möglicherweise durch Zersetzung von Ruthenabenzolen entstanden waren. Diese Komplexe könnten durch Abspaltung von HCl aus einem Olefinkomplex wie **63** gebildet werden, in deren Folge eine Carbeninsertion den neuen Cyclopentadienylliganden ergibt. Ähnliche Resultate erhielt unsere Gruppe kürzlich mit einem lithiierten Vinylcyclopropen.^[61] Auf der Grundlage verwandter Reaktionen wurde das Ruthenabenzol **64** als instabile Zwischenstufe postuliert, die leicht durch Carbeninsertion in **65** übergeht.

Wenn man bedenkt, dass **5** instabil ist und **64** nicht beobachtet werden konnte, möchte man bezweifeln, dass ein Metallabenzol eines 4d-Metall-Fragments isoliert werden kann, das nicht durch Koordination an ein weiteres Metallfragment stabilisiert ist. Doch genau dies gelang Jia, Xia et al.: Sie gingen analog zur Synthese von **12** vor und isolierten das kationische Ruthenabenzol **66** nach der Umsetzung von $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ mit 1,4-Pentadiin-3-ol, PPh_3 und Bu_4NCl in 55 % Ausbeute (Schema 18).^[62] Dieser Komplex kann auch



Schema 17. Umsetzungen von Vinylcyclopropenen mit Rutheniumkomplexen. cod = 1,5-Cyclooctadienyl, $\text{Cp}^* = \eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl.



Schema 18. Synthese und Derivatisierung des beständigen Ruthenabenzols **66**. 2,2'-Bipy = 2,2'-Bipyridin.

direkt aus $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, PPh_3 und 1,4-Pentadiin-3-ol in 20 % Ausbeute erhalten werden. Die Autoren erklären die außergewöhnliche Beständigkeit von Metallacyclus **66** (er kann an Luft auf 100°C erhitzt werden) mit den sperrigen PPh_3 -Substituenten und/oder -Liganden.

Komplex **66** hat ähnliche spektroskopische Eigenschaften wie andere Metallabenzole. Den *ortho*-Protonen ist ein Signal bei $\delta = 17.5$ ppm zuzuordnen, dessen Lage den Erwartungen für ein Rutheniumcarben entspricht. Das Signal für das *para*-Proton erscheint bei $\delta = 8.2$ ppm im Bereich aromatischer Protonen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ergeben die Kohlenstoffatome in *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung zum Metallzentrum

Signale bei $\delta = 284.3$, 108.3 bzw. 146.0 ppm. Eine Röntgenstrukturanalyse von **66** bestätigte das Vorliegen eines planaren sechsgliedrigen Metallacyclus mit nur geringen Abweichungen (0.043 Å) von der Ausgleichsebene. Die Elektronen im Ruthenacyclus sind vollständig delokalisiert, da die C-C-Abstände keine Bindungsalternanz anzeigen (1.378–1.395 Å).

Durch Derivatisierung von **66** waren drei weitere Ruthenabenzole zugänglich (Schema 18). Die Substitution der PPh_3 -Liganden gegen PMe_3 ergab **67**. Analog konnte die Koordinationssphäre von **66** durch Umsetzung mit $t\text{BuNC}$ modifiziert werden; so wurde in **68** zusätzlich ein Chloroligand gegen das Isonitril ausgetauscht. Komplex **69** entsteht durch Reaktion von **66** mit 2,2'-Bipyridin. Die strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften von **67** und **68** sind denjenigen von **66** vergleichbar. Bei der Struktur von **69** im Festkörper fällt auf, dass das Rutheniumatom um 0.672 Å aus der Ebene der fünf Kohlenstoffatome ausgelenkt ist. Trotzdem ist **69** aromatisch, wie das Signal für das *para*-Proton bei $\delta = 8.2$ ppm sowie die delokalisierten C-C- und Ru-C-Bindungen bescheinigen.

5. Iridium

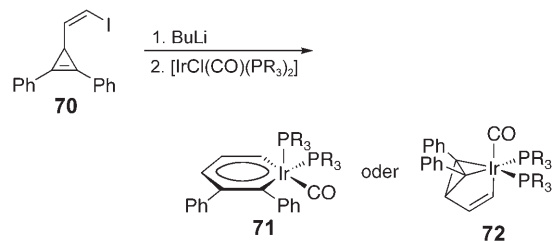
Zu den ersten Metallabenzolen, die isoliert und charakterisiert wurden, zählte das Iridabenzol **4**, das die Gruppe um Blecke aus 2,4-Dimethylpentadienid und $[\text{IrCl}(\text{PET}_3)_3]$ synthetisierte.^[17,29] Ausgehend von **4** waren weitere Iridabenzole zugänglich: Die Umsetzung mit elektronenreicheren Phosphanen führte, je nach deren Größe, zum Austausch eines oder mehrerer PET_3 -Liganden. Bei Raumtemperatur substituierte CO einen Liganden, während beim Erhitzen unter Rückfluss ein zweites Äquivalent CO unter Bildung eines Iridium-Phenoxid-Komplexes in den Metallacyclus inserierte. Brom oder Iod bewirkten keine elektrophile aromatische Substitution, sondern die Oxidation des Iridiumzentrums.^[9,29]

Ein Schlüsselschritt der Synthese von **4** besteht in der Deprotonierung einer Iridacyclohexadien-Zwischenstufe.^[17,29] Dieser Schritt blieb jedoch aus, wenn $[\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_3]$ als Quelle für das Metallfragment genutzt wurde.^[63] Daher musste bei der Synthese des Iridabenzols stets $[\text{IrCl}(\text{PET}_3)_3]$ eingesetzt werden, und so leiten sich alle Metallacyklen von **4** ab.

5.1. Iridabenzole aus nucleophilen 3-Vinylcyclopropenen

Kürzlich stellte unsere Gruppe eine direkte Synthese für Iridabenzole vor, die ausgehend von nucleophilen 3-Vinylcyclopropenen^[64–68] und Metallkomplexen mit unterschiedlichen Liganden eine Reihe strukturell verwandter Iridabenzole zugänglich macht. Dieses Verfahren geht auf die zuvor erwähnten Studien von Hughes und Mitarbeitern zurück und beruht auf der bekannten Umwandlung von Cyclopropenen in Vinylcarbene.^[69] In einer Kekulé-Grenzstruktur mit festgelegten Bindungen kann der Metallabenzolring als ein Vinylcarben betrachtet werden, das über eine σ -Bindung an das Metallzentrum gebunden ist. Eine Retrosynthese wies das (Z)-3-(2-Iodethenyl)cyclopropen **70** als geeignetes Synthon

für Iridabenzole **71** aus (Schema 19). Nach dem Lithium-Halogen-Austausch des Vinyljodids **70** führte die Zugabe von Vaska-Komplex direkt zum Iridabenzol **71a** ($\text{R} = \text{Ph}$),^[64] wohingegen bei Komplexen mit kleineren Phosphanen σ -Vinyl/ η^2 -Cyclopropen-Komplexe **72** (z. B. $\text{R} = \text{Me}$) isoliert wurden. Diese Iridabenzvalene sind Valenzisomere der Iridabenzole **71**, in die sie durch Erhitzen in Lösung oder durch Einwirkung von Silber(I)-Salzen in nahezu quantitativer Ausbeute umgewandelt werden können.^[65]



Schema 19. Synthese von Iridabenzolen aus einem nucleophilen 3-Vinylcyclopropen.

Beim Variieren des Phosphanliganden zeigten sich die Faktoren, die bestimmen, welches Isomer isoliert wird (Tabelle 2).^[67] Phosphane mit kleinen Kegelwinkeln^[70] ergaben bevorzugt die Iridabenzvalene. So betrug der Iridabenzvalen-

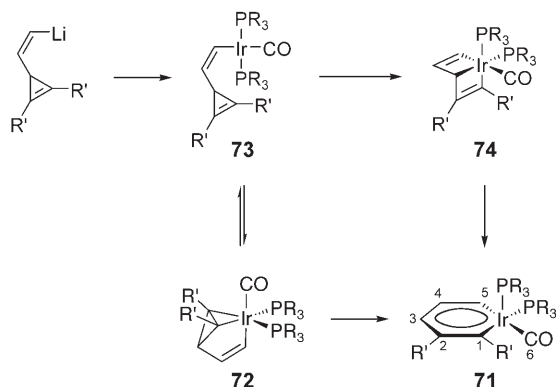
Tabelle 2: Produktverhältnisse bei der Synthese der Iridabenzole **71** mit unterschiedlichen Phosphanliganden.

Verb.	Phosphan	\angle [°] ^[a]	Ausbeute [%]		
			71/72 ^[b]	71	72 → 71
71a	PPh_3	145	100:0	66	–
71b	PMe_3	118	0:100	–	54
71c	PMe_2Ph	122	2:98	58	–
71d	PET_3	132	0:100	–	51
71e	PMePh_2	136	30:70	56	–
71f	PiBu_3	143	35:65	49	–
71g	$\text{P}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3$	145	100:0	61	–

[a] Kegelwinkel, Lit. [70]. [b] Anfängliches Produktverhältnis, bestimmt durch ^1H -NMR-Spektroskopie.

Anteil mit dem kleinen PMe_3 100%, während er für das größere PiBu_3 nur bei 65% lag. Überdies begünstigten Liganden mit elektronenreichen Gruppen die Bildung der Iridabenzvalene. Mit PPh_3 wurde ausschließlich das Iridabenzol erhalten, mit PiBu_3 entstanden Iridabenzvalen und -benzol zunächst im Verhältnis ca. 2:1. Da die Kegelwinkel der beiden Liganden (145 bzw. 143°) sehr ähnlich sind, sollten elektronische Effekte für dieses unterschiedliche Verhalten ursächlich sein. Die (untergeordnete) Bedeutung der sterischen Effekte wird bei folgender Isomerisierung eines Iridabenzvalens zum Iridabenzol deutlich: Das Produktgemisch der Reaktion mit dem PiBu_3 -Komplex wandelt sich in C_6D_6 binnen 8 h bei Raumtemperatur vollständig in das Iridabenzol um, wohingegen das PMe_3 -Iridabenzvalen unter diesen Bedingungen unbegrenzt haltbar ist.

Die Umwandlung von Iridabenzol **71** in Iridabenzvalen **72** kann nach zwei Mechanismen erfolgen (Schema 20).^[33,67,68] Eine Route beginnt mit der Abdissoziation der Cyclopropen-Doppelbindung vom Metallzentrum, an die sich die oxidative



Schema 20. Mögliche Mechanismen für die Bildung von Iridabenzolen und ihren Valenzisomeren aus einem nucleophilen 3-Vinylcyclopropen (R' = Ph). In Untersuchungen auf theoretischer Basis kam ein vereinfachtes Modell zum Einsatz (R = R' = H). Die Nummerierung wird in Tabelle 3 verwendet.

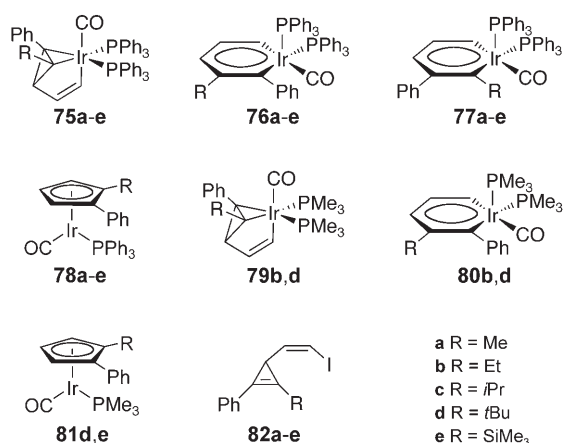
Addition unter Bildung von Dewar-Benzol **74** anschließend, das sich wiederum schnell in **71** umlagert. Für diesen Weg spricht, dass Donorsolventien die Isomerisierungsgeschwindigkeit erhöhen können. Hughes et al. haben ähnliche Reaktivitätsmuster für Cyclopropene beschrieben.^[71,72] Sie isolierten Metallacyclobuten-Intermediate aus den Reaktionen perfluorierter Cyclopropene mit Übergangsmetallkomplexen. Darüber hinaus legte die Charakterisierung eines an Iridium koordinierten Iridacyclobutens eine metallvermittelte Öffnung von 3,3-Diphenylcyclopropenen nahe.^[73]

Neuere DFT-Rechnungen durch van der Boom und Martin geben jedoch einer direkten Umlagerung des Iridabenzvalens den Vorzug, bei der sich der Iridacyclopropanring in die Ebene des entstehenden Metallacyclus dreht.^[33] Für den vereinfachten Iridiumkomplex mit R = R' = H sind zwei Isomere von **73** mit unterschiedlicher Orientierung des Cyclopropenrings zu berücksichtigen. Im *syn*-Isomer deutet der Cyclopropenring in die Richtung des Iridiumatoms; diese Struktur ist um 1.8 kcal mol⁻¹ energiereicher als das *anti*-Isomer. Weist man dem energieärmeren σ -Komplex die Energie null zu, so liegt der Übergangszustand zum Iridabenzvalen **72** bei nur 3.5 kcal mol⁻¹. Das Iridabenzvalen selbst entspricht einer Energiesenke von -23.1 kcal mol⁻¹. Ausgehend vom Iridabenzvalen muss auf dem direkten Weg zum Iridabenzol **71** eine Energiebarriere von 39.5 kcal mol⁻¹ überquert werden. Ein Übergangszustand für die Umwandlung in das Dewar-Benzol **74** konnte nicht identifiziert werden, doch da **74** Rechnungen zufolge bereits 38.3 kcal mol⁻¹ oberhalb des Iridabenzvalens liegt, sollte dieser Weg deutlich mehr Energie erfordern.

Bisher liegen noch keine experimentellen Beweise vor, die die Dewar-Benzol-Route oder die direkte Insertion sicher als den bevorzugten Reaktionsweg ausweisen. Zwar liefern die Rechnungen grundsätzlich verlässliche Ergebnisse, doch

sie lassen möglicherweise assoziative Mechanismen außer Acht, in denen das Lösungsmittel eine Rolle spielt. Da die Solvatisierungseffekte mit dem Modell eines polarisierten Kontinuums (polarized continuum model, PCM) angenähert wurden, blieben direkte Wechselwirkungen wie die Koordination des Lösungsmittels oder ein metallvermittelter Mechanismus unberücksichtigt. Es ist auch denkbar, dass sich diese Mechanismen nicht gegenseitig ausschließen.

Wir haben nicht nur Iridabenzole mit unterschiedlichen Phosphanliganden isoliert, sondern ausgehend von unsymmetrisch substituierten Cyclopropenen auch Iridabenzole mit variierenden Ringsubstituenten synthetisiert.^[66,68] Dabei bestimmte der Substituent R – nicht der Phosphanligand –, ob auch Iridabenzvalene wie **75** und **79** erhalten wurden. In ei-

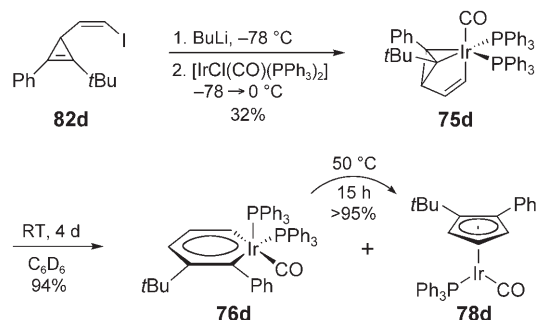


a R = Me
 b R = Et
 c R = *i*Pr
 d R = *t*Bu
 e R = SiMe₃

nigen Fällen verlief die Isomerisierung zum Iridabenzol hoch regioselektiv, wobei das *ortho*-Phenyl-Isomer **76** gegenüber dem *meta*-Phenyl-Isomer **77** bevorzugt wurde. Zusätzlich zu den Iridacyclen wurden auch Cyclopentadienylkomplexe wie **78** und **81** erhalten, deren Entstehung wie in früheren Beispielen mit einer Carbeninsertion der Iridacyclen erklärt wurde.

Als bester Ausgangspunkt für die Iridabenzolsynthese erwiesen sich die 1-Alkyl-2-phenylcyclopropene **82a-d**, und insbesondere **82d** bot einen einfachen Einstieg in die Untersuchung der vielfältigen Iridabenzolsysteme.^[68] Die Reaktion von lithiertem **82d** mit Vaska-Komplex führte zum Iridabenzvalen **75d** (Schema 21), das im festen Zustand stabil war, in C₆D₆ bei 20 °C aber schnell isomerisierte: Nach vier Tagen wurde eine 3:1-Mischung von Iridabenzol **76d** und Cyclopentadienylkomplex **78d** erhalten (94 % Gesamtausbeute). Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass das *meta*-*t*Bu-Regioisomer **76d** entstanden war; das *ortho*-*t*Bu-Isomer **77d** wurde nicht beobachtet. Im Unterschied zu **71a-g** reagierte **76d** in C₆D₆ bei 50 °C quantitativ zu **78d**; diese Umwandlung folgte einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bezüglich **76d**.

Ursprünglich ging man hierbei von einer Umlagerung zum *ortho*-*t*Bu-Regioisomer **77d** aus, das sich in **78d** umwandelt. Kinetische Untersuchungen zur Isomerisierung von **75d** und **76d** in den Cyclopentadienylkomplex **78d** zeigten jedoch, dass **76d** bei 20 °C schneller zu **78d** isomerisiert als



Schema 21. Synthese von *t*Bu/Ph-substituierten Iridacyclen.

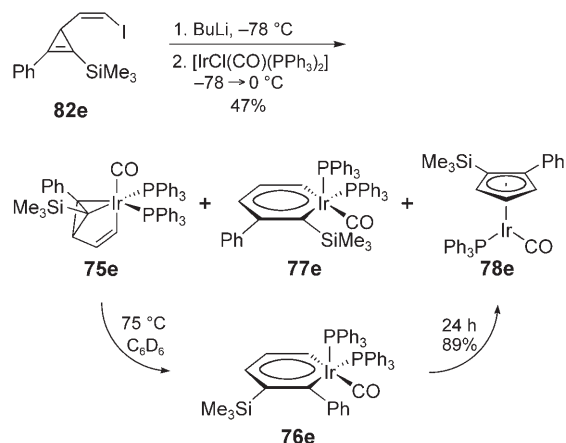
75d. Demnach sollte der zunächst gebildete Cyclopentadienylkomplex **78d** aus der Umlagerung des *meta-t*Bu-Isomers **76d** stammen und nicht über das *ortho-t*Bu-Isomer **77d** entstehen. Die Valenzisomerisierung des unsymmetrischen Iridabenzvals **75d** in das Iridabenzol **76d** verläuft folglich hoch regioselektiv.

Die Reaktionen von Vaska-Komplex mit den Cyclopropenen **82a–c** belegten den Einfluss des Alkylsubstituenten auf die Bildung von **75** und dessen Umwandlung in **76**. ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge enthielten alle Reaktionsgemische sowohl Iridabenzvale als auch Iridabenzol. Die Iridabenzvale **75a–c** waren nicht isolierbar, da sie vergleichsweise schnell zu **76a–c** isomerisierten, die in 25–30% Ausbeute erhalten wurden. **75a,b** und **75c** lagerten sich binnen 8 bzw. 30 h bei 20 °C in C_6D_6 vollständig in **76a–c** um, wobei auch Spuren der *ortho*-Alkyl-Iridabenzole **77a–c** NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden. Im Unterschied zu **76d** waren **76a–c** in Lösung länger als 48 h bei 75 °C stabil.

Anders verliefen die Reaktionen der Cyclopropene **82b,d** mit $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$, das kleinere und elektronenreichere Phosphanliganden trägt. Hier entstanden die bei 20 °C beständigen Iridabenzvale **79b,d** als einzige Produkte. Eine Isomerisierung bei 75 °C überführte **79b** binnen 4 h vollständig in das *meta*-Ethyliridabenzol **80b**. Unter den gleichen Bedingungen ergab das *t*Bu-Analogon **79d** dagegen ein Gemisch aus nicht umgesetztem Iridabenzvalen, Iridabenzol **80d** und dem Cyclopentadienylkomplex **81d** (5:10:1) sowie Zersetzungsprodukte; längeres Erhitzen führte zur vollständigen Zersetzung. Interessanterweise konnten keinerlei *ortho*-Alkyl-Regioisomere von **80** nachgewiesen werden; der geringere Platzbedarf von PMe_3 (verglichen mit PPh_3) senkt also keineswegs die Regioselektivität der Isomerisierung. Ethyl- und *t*Bu-Substituenten beeinflussen die Beständigkeit und die Isomerisierungsgeschwindigkeit von **79** in ähnlicher Weise wie bei den PPh_3 -Komplexen **75**. Die höhere Beständigkeit von **80d** mit *meta-t*Bu-Substituent gegenüber seinem PPh_3 -Analogon **76d** zeigt, dass der PMe_3 -Ligand zudem das Iridabenzol stabilisiert. In der gesamten Alkylreihe sinkt die Isomerisierungsgeschwindigkeit der Iridabenzvale zu den Iridabenzolen gemäß **75a = 75b > 75c > 75d > 79b > 79d** für stärker elektronenschiebende und größere Alkylgruppen sowie mit steigender Elektronendonorkraft und/oder geringerer Raumerfüllung des Phosphanliganden. Umgekehrt sinkt die Stabilität der Iridabenzole nach **80b > 76a = 76b =**

76c > 80d > 76d; eine kleinere Alkylgruppe sowie eine schwächere Elektronendonorkraft und/oder Raumerfüllung des Phosphanliganden begünstigen also die Bildung des Iridabenzols.

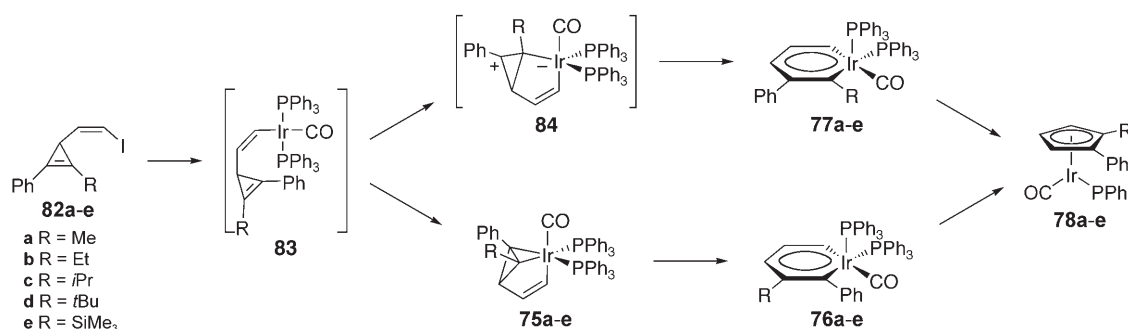
Schwieriger zu interpretieren waren die Resultate des Austauschs der Alkyl- gegen eine Trimethylsilylgruppe, wie in **82e**. So ergab die Reaktion des Lithiumvinylats mit Vaska-Komplex in 47% Ausbeute ein 10:2:3-Gemisch von **75e**, **77e** und **78e** (Schema 22). Das Iridabenzvalen **75e** und der Cy-



Schema 22. Synthese der Ph/SiMe₃-substituierten Komplexe **75e–78e**.

cloptadienylkomplex **78e** wurden in reiner Form isoliert, nachdem die Produktmischung mit MeI umgesetzt bzw. erhitzt worden war; für das Iridabenzol **77e** gelang dies jedoch nicht. Im Unterschied zu **75a–d** ist das Ph/SiMe₃-Iridabenzvalen **75e** bei Raumtemperatur beständig. Beim Erhitzen einer Lösung von **75e** auf 75 °C isomerisierte **75e** nicht etwa erwartungsgemäß zu **77e**, sondern zu *meta*-Silyl-Iridabenzol **76e**, was durch ^1H - ^{29}Si -gHMQC-NMR-Experimente bestätigt wurde. Zwar ist **76e** stabiler als das *ortho*-Silyl-Isomer **77e**, doch auch es geht eine Carbeninsertion unter Bildung von **78e** ein. Das *ortho*-Silyl-Isomer **77e** sollte als Intermediat an der Isomerisierung von **75e** zu **78e** beteiligt sein, es konnte jedoch nicht ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

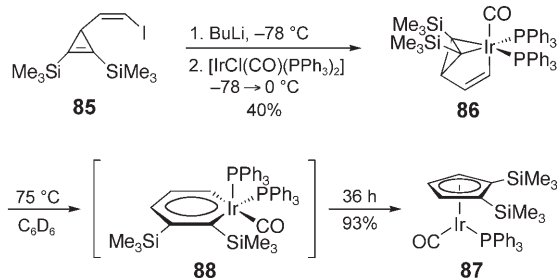
Diese Befunde lassen darauf schließen, dass die Regioisomere **76** und **77** nach unterschiedlichen Mechanismen entstehen. Bei einem möglichen Weg bildet sich ausgehend vom σ -Vinyl-Komplex **83** ein Intermediat wie **84** (Schema 23, R = SiMe₃). Dieses Intermediat erscheint für R = SiMe₃ plausibel, da das carbokationische Zentrum durch sowohl den β -Trimethylsilyl- als auch den α -Phenyl-Substituenten stabilisiert würde. Die anschließende Spaltung des Dreirings würde selektiv zum Iridabenzol **77e** führen. Wegen des sterischen Einflusses der Silylgruppe würde **77e** leicht durch Carbeninsertion und Abspaltung eines PPh_3 -Liganden in den Cyclopentadienylkomplex **78e** übergehen. Für alkylsubstituierte Cyclopropene scheidet diese Route praktisch aus, da die Zwischenstufe **84** nicht ausreichend stabilisiert ist; folgerichtig konnten **77a–c** lediglich NMR-spektroskopisch detektiert werden. Der Hauptreaktionsweg besteht hier in der konzentrierten Ringöffnung von **75** zu **76**. Allerdings ist noch nicht



Scheme 23. Mögliche Mechanismen der Isomerisierung in **78**.

abschließend geklärt, warum dabei bevorzugt das Regioisomer **76** entsteht.

Unsere Arbeitsgruppe setzte auch das Bis(trimethylsilyl)cyclopropen **85** ein. Nach der üblichen Synthesemethode mit Vaska-Komplex isolierten wir **86** in 40 % Ausbeute (Schema 24).^[74] Diese Verbindung ist eines der beständigsten bislang bekannten Iridabenzvalene, da sie sich erst bei längerem Erhitzen auf 75 °C praktisch quantitativ in den Cyclopentadienylkomplex **87** umwandelte. Das Iridabenzol **88**, das auf der Grundlage früherer Studien als Intermediat postuliert worden war, konnte nicht detektiert werden. Der



Scheme 24. Synthese der Bis(trimethylsilyl)-Komplexe **86** und **87**.

Einbau von Trimethylsilylgruppen hat demnach zwei Auswirkungen: Die σ -Donorwirkung der Siliciumatome scheint die Bildung der Iridabenzvalene zu begünstigen, wohingegen ihre π -Acceptorwirkung die entsprechenden Iridabenzole destabilisiert. Rechnungen scheinen dies zu bestätigen.^[75]

5.1.1. Spektroskopische Eigenschaften

Die Synthese einer Reihe von Iridabenzolen mit ähnlichen Strukturen schuf die Grundlage für einen detaillierten Vergleich ihrer spektroskopischen Eigenschaften. Alle Iridabenzole geben sich durch die ¹H-NMR-Resonanz für das Proton in *ortho*-Stellung zum Metallfragment zu erkennen; dieses Signal erscheint zwischen $\delta = 10.41$ (**71a**) und 11.30 ppm (**71d**; Tabelle 3).^[67] Die charakteristische Tieffeldverschiebung ergibt sich aus der Anisotropie des benachbarten Metallzentrums; dieser Effekt klingt bereits für die *meta*- und *para*-Protonen schnell ab ($\delta = 7.38$ –7.90 ppm bzw. $\delta = 7.69$ –8.78 ppm), deren Resonanzen eher im Bereich elektronenarmer aromatischer Systeme wie Pyridin liegen. In C₆D₆ sind die Signale für *meta*- und *para*-Protonen interessanterweise um 0.1–0.5 ppm weiter tieffeldverschoben als in CD₂Cl₂, wohingegen die Resonanz für das *ortho*-Proton gewöhnlich um 0.1–0.2 ppm hochfeldverschoben ist.

Tabelle 3: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für die Iridabenzole **71**, **76** und **80**.^[a]

Verbindung	Phosphan	Substituent R	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]			$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]						$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]
			H3	H4	H5	C1	C2	C3	C4	C5	C6	
71a ^[b]	PPh ₃	Ph	7.99	7.69	10.41	187.60	141.93	139.99	127.76	187.43	201.09	16.44
71a ^[c]	PPh ₃	Ph	8.44	7.79	10.79	187.74	142.83	141.16	127.64	187.49	203.26	17.88
71b ^[b]	PMe ₃	Ph	7.75	7.49	11.10	189.25	140.49	135.53	128.65	176.58	189.44	–40.54
71b ^[c]	PMe ₃	Ph	8.25	7.91	11.00	189.95	141.49	136.74	129.06	176.04	189.44	–40.27
71c ^[b]	PMe ₂ Ph	Ph	7.82	7.53	11.05	188.56	140.53	136.49	128.85	179.68	190.77	–26.90
71d ^[b]	PEt ₃	Ph	7.69	7.40	11.30	189.87	140.53	135.67	128.07	176.45	192.36	–2.08
71e ^[b]	PMePh ₂	Ph	7.98	7.66	10.93	187.36	141.47	137.61	128.37	181.93	197.14	–5.20
71f ^[b]	P <i>i</i> Bu ₃	Ph	7.71	7.51	10.89	190.54	141.45	136.14	128.01	177.28	194.09	–0.29
71g ^[b]	P(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄) ₃	Ph	7.96	7.38	10.43	188.51	141.70	138.92	128.50	187.11	198.18	13.01
76a ^[c]	PPh ₃	Me	8.30	7.75	10.62	187.46	140.47	133.93	129.07	183.92	204.97	18.03
76b ^[c]	PPh ₃	Et	8.29	7.79	10.61	187.31	140.84	139.99	129.48	184.95	204.17	18.65
76c ^[c]	PPh ₃	<i>i</i> Pr	8.41	7.86	10.60	187.65	145.52	— ^[d]	129.85	185.52	203.90	18.79
76d ^[c]	PPh ₃	<i>t</i> Bu	8.69	7.83	10.54	186.68	145.61	138.89	129.63	186.55	208.32	18.24
76e ^[c]	PPh ₃	SiMe ₃	8.78	— ^[d]	10.85	188.00	141.37	137.15	128.95	188.93	— ^[e]	17.13
80b ^[c]	PMe ₃	Et	8.13	7.90	10.92	188.83	138.55	135.38	129.70	174.20	181.02	–38.56
80d ^[c]	PMe ₃	<i>t</i> Bu	8.46	7.88	10.87	— ^[e]	— ^[e]	— ^[e]	— ^[e]	— ^[e]	— ^[e]	–38.79

[a] Atomnummerierung wie in Schema 20. [b] In CD₂Cl₂. [c] In C₆D₆. [d] Resonanz durch andere Signale verdeckt. [e] Resonanz nicht zugeordnet.

Die ^{13}C -NMR-Spektren enthüllen ähnliche Anisotropieeffekte (Tabelle 3). Direkt an das Iridiumzentrum gebundene Kohlenstoffatome ergeben Signale bei $\delta = 174\text{--}190\text{ ppm}$; die Resonanz des phenylsubstituierten Kohlenstoffatoms C1 war üblicherweise gegenüber dem Signal für das unsubstituierte C5 tieffeldverschoben. Die Resonanzen der übrigen Kohlenstoffatome lagen im üblichen Bereich für aromatische Verbindungen. Das Signal für das Kohlenstoffatom in *meta*-Stellung zum Metallfragment reagierte kaum auf Änderungen der Ligandensphäre von **71** ($\Delta\delta < 1.4\text{ ppm}$), die Resonanzen für C5 (*ortho*) und C3 (*para*) verschoben sich dagegen deutlich. Beim Austausch einer Alkylgruppe gegen eine Phenylgruppe am Phosphan wurde eine Entschirmung von *para*-Kohlenstoffatom C3 ($\Delta\delta = 4.5\text{ ppm}$) und *ortho*-Kohlenstoffatom C5 ($\Delta\delta = 11\text{ ppm}$) beobachtet; ähnliches gilt für das Signal des Carbonylliganden (C6: $\Delta\delta = 11.5\text{ ppm}$). Das Signal für das substituierte Kohlenstoffatom C1 variierte bei dieser Änderung der Ligandensphäre nicht in analoger Weise, sondern es verschob sich in die entgegengesetzte Richtung ($\Delta\delta = -1.4\text{ ppm}$). Bei der Alkylreihe **76/80** führte die Substitution von PPh_3 gegen PMe_3 am Iridiumzentrum zu einer Hochfeldverschiebung für die Resonanzen von C3 ($\Delta\delta = -5.5\text{ ppm}$), C5 ($\Delta\delta = -10.8\text{ ppm}$) und C6 ($\Delta\delta = -23.2\text{ ppm}$), die auf elektronische Einflüsse zurückgeführt werden kann. Da PMe_3 ein stärkerer Donor ist als PPh_3 , erhöht sich die Elektronendichte am Metallzentrum, und folglich im Iridabenzolring, sodass es zu einer Hochfeldverschiebung kommt. Andererseits war dieser Effekt für C1 ($\Delta\delta = -1.5\text{ ppm}$), C2 ($\Delta\delta = -1.4\text{ ppm}$) und C4 ($\Delta\delta = -0.2\text{ ppm}$) sehr gering.

Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen auch bei -80°C noch scharfe Singulett-Signale; axial und basal koordinierte Phosphane tauschen demnach in Lösung schnell durch Berry-Pseudorotation ihre Positionen. Eine ^{31}P - ^{13}C -Kopplung wird für das substituierte Kohlenstoffatom C1 beobachtet, nicht aber für das unsubstituierte C5. Folglich ist zwar die Ligandensphäre in Lösung dynamisch, dennoch hält sich der kleine CO-Ligand – wohl aus sterischen Gründen – unverhältnismäßig lange in der Nähe des substituierten C1 auf. Ein analoges Verhalten haben Blecke et al. bereits zuvor durch Korrelation der ^{31}P - ^1H -Kopplungskonstanten für ein ähnliches System nachgewiesen.^[17]

Anhand ihrer ^1H -NMR-Signale konnten alle Spezies, die für diese Untersuchungen relevant sind, schnell und problemlos identifiziert werden. Das Cyclopropylproton der Iridabenzvalene erscheint als charakteristisches breites Singulett bei $\delta = 3.2\text{--}3.8\text{ ppm}$. Zwei komplexe Multipletts bei $\delta = 6.0\text{--}6.8\text{ ppm}$ und $\delta = 6.7\text{--}7.2\text{ ppm}$ (letzteres wird zuweilen durch Signale von Phenylprotonen überdeckt) gehen auf die Alkenprotonen H4 bzw. H5 zurück. Die Cyclopentadienylkomplexe geben sich durch scharfe Signale für die drei Ringprotonen um $\delta = 4.2\text{--}5.4\text{ ppm}$ zu erkennen. Verbleibendes Lithiumvinylat wird bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemischs zu einem Produkt protoniert, das ein charakteristisches ddd-Signal bei $\delta = 6.0\text{--}6.2\text{ ppm}$ ergibt. Man kann also bereits nach einer ^1H -NMR-spektroskopischen Analyse recht sicher sagen, welche Produkte im Reaktionsgemisch enthalten sind.

5.1.2. Struktur im Festkörper

Röntgenstrukturanalysen von fünf unserer Iridabenzole legten einige Strukturmerkmale dieser Verbindungsklasse offen. Die Molekülstruktur von **76b** ist in Abbildung 1 gezeigt, und Tabelle 4 bietet einen Vergleich der Bindungslängen und -winkel.

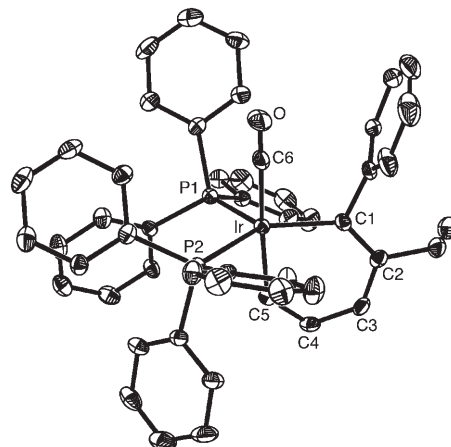


Abbildung 1. Molekülstruktur von Iridabenzol **76b** (Schwingungsellipsoide bei 25 % Wahrscheinlichkeit).

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] aus Röntgenstrukturanalysen von Iridabenzolen.

	71a	71d	76a	76b	76d
Ir-C1	2.021	2.047	2.020	2.029	2.054
Ir-C5	2.025	2.004	2.012	2.023	2.000
C1-C2	1.409	1.427	1.423	1.413	1.407
C2-C3	1.410	1.372	1.335	1.390	1.382
C3-C4	1.377	1.386	1.382	1.393	1.427
C4-C5	1.334	1.381	1.408	1.360	1.343
$\angle(\text{C-C})$	1.383	1.392	1.387	1.389	1.390
Ir-C1-C2	128.8	127.1	129.1	130.0	130.8
C1-C2-C3	123.6	123.1	123.5	122.1	119.5
C2-C3-C4	124.2	127.9	125.9	126.2	128.2
C3-C4-C5	125.5	122.5	126.6	124.3	123.9
C4-C5-Ir	130.7	130.4	126.4	130.3	130.2
C1-Ir-C5	86.9	88.1	88.5	87.0	87.4
Winkelsumme	719.7	719.1	720.0	719.9	720.0
C5-Ir-C6	165.0	167.8	172.5	171.8	172.1
P1-Ir-P2	99.2	104.8	102.5	102.4	105.6
P1-Ir-C1	112.6	101.9	119.8	121.0	137.5
P2-Ir-C1	148.2	153.0	137.7	136.3	116.5
Verkipfung ^[a]	3.7	6.4	1.7	1.2	1.4

[a] Winkel zwischen der C1,Ir,C5- und der C1,C2,C3,C4,C5-Ebene.

gen und -winkel in **71a,d** und **76a,b,d**. Die Metallabenzole liegen in einer verzerrten, quadratisch-pyramidalen bis trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie vor. Die C-C-Abstände im zentralen Ring liegen in einem engen Bereich (1.334–1.427 Å), was die Delokalisierung der π -Elektronen belegt. Entsprechend sind die Mittelwerte der C-C-Bindungslängen sehr ähnlich (1.383–1.392 Å). Die Ir-C1- und Ir-

C5-Bindungslängen (durchschnittlich 2.02 Å) liegen zwischen Ir-C-Einfachbindungen und -Doppelbindungen. Die Metallacyclen sind so gut wie planar (Winkelsummen 719.1–720.0°), wobei das Iridiumzentrum leicht aus der Ebene der fünf Kohlenstoffatome ausgelenkt ist (zwischen 1.2° für **76a** und 6.4° für **71d**). In **76a,b,d** befinden sich die Alkylgruppen jeweils in *meta*-Stellung zum Iridiumzentrum, was spektroskopische Ergebnisse bestätigt. Entgegen unseren Erwartungen aus Reaktivitätsstudien erhöht die sperrige *t*Bu-Gruppe nicht die Torsionsspannung im Iridabenzolring von **76d** (zumindest nicht im Festkörper).

Auch die Strukturen der Iridabenzvalene im Festkörper sind hochinteressant. Die Molekülstruktur von **75d** ist in Abbildung 2 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **72b,d**, **75d** und **86** finden sich in Tabelle 5. Die verzerrte trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre der Iridabenzvalene setzt sich zusammen aus dem Carbonylliganden, der Cyclopropen-Doppelbindung (im η^2 -Modus gebunden), zwei Phosphanliganden und dem σ -Vinyl-Liganden. Die Abstände Ir-C1 und Ir-C2 (2.143–2.220 Å) entsprechen

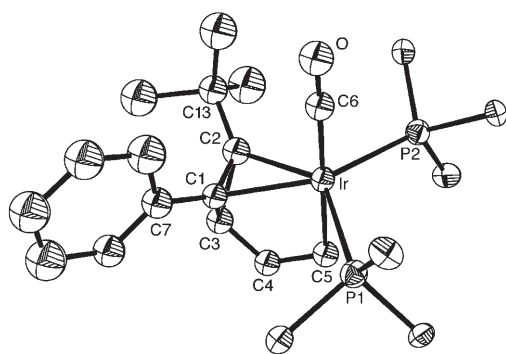


Abbildung 2. Molekülstruktur von Iridabenzvalen **75d** (Schwingungsellipsoide bei 30% Wahrscheinlichkeit). Nur die *ipso*-Kohlenstoffatome der PPh₃-Liganden sind gezeigt.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] aus Röntgenstrukturanalysen von Iridabenzvalenen.

	72b	72d	75d	86
Ir-P1	2.306	2.330	2.353	2.367
Ir-P2	2.318	2.326	2.353	2.381
Ir-C1	2.146	2.172	2.189	2.173
Ir-C2	2.143	2.159	2.220	2.189
Ir-C5	2.095	2.092	2.184	2.074
C1-C2	1.447	1.440	1.405	1.446
C1-C3	1.529	1.519	1.555	1.539
C2-C3	1.526	1.533	1.566	1.543
C3-C4	1.466	1.481	1.401	1.457
C4-C5	1.322	1.328	1.375	1.330
C1-Ir-C2	39.4	38.8	37.1	38.7
C5-Ir-C6	178.9	176.5	174.0	172.6
P1-Ir-P2	104.1	109.4	110.4	106.5
P1-Ir-C1	109.4	106.5	100.5	105.0
P2-Ir-C2	105.9	104.0	109.8	109.2
Diederwinkel ^[a]	110.4	109.9	108.8	108.4
Diederwinkel ^[b]	116.3	116.2	120.2	129.6

[a] Winkel zwischen der C1,C2,C3- und der Ir,C1,C2-Ebene. [b] Winkel zwischen der C1,C2,C3- und der C7,C1,C2,C13-Ebene.

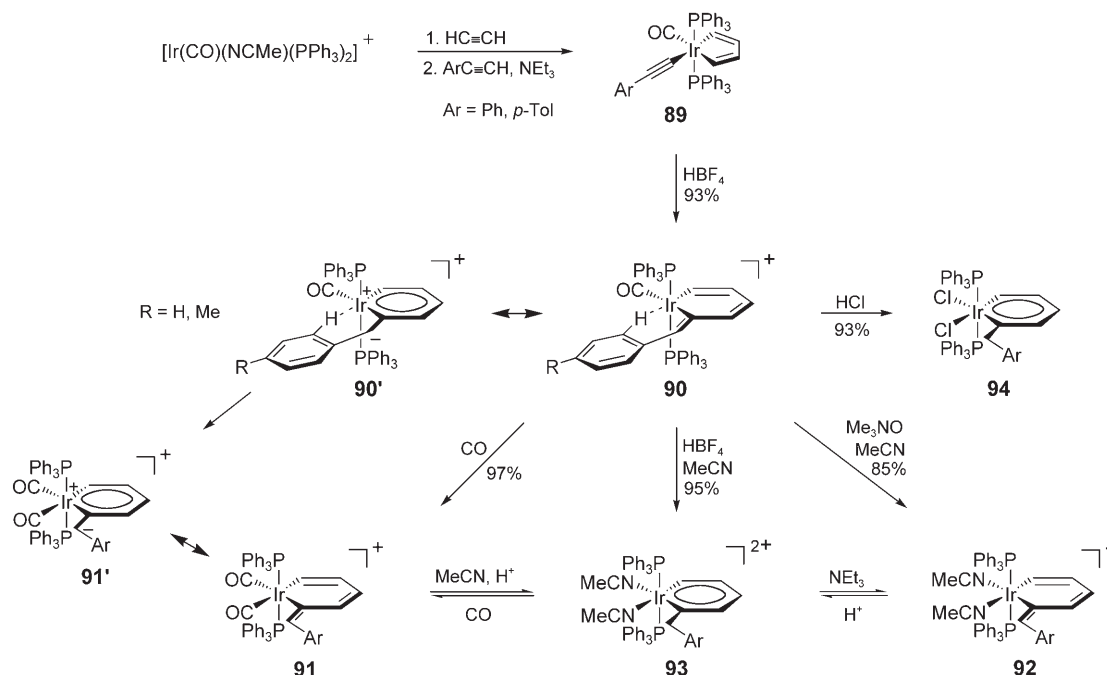
typischen Ir-C-Einfachbindungen, die C1-C2-Bindungen (1.405–1.447 Å) sind charakteristisch für Übergangsmetall-Olefinkomplexe mit starker Rückbindung des Metallzentrums (Metallacyclopropan-Struktur). Längere Ir-C-Bindungen, eine kürzere C1-C2-Bindung und ein kleinerer C1-Ir-C2-Winkel in **75d** lassen allerdings darauf schließen, dass die η^2 -Wechselwirkung der Cyclopropen-Doppelbindung mit dem Iridiumzentrum deutlich schwächer ist als in den übrigen Komplexen in Tabelle 5. Gestützt wird diese Annahme auch dadurch, dass **75d** bereits bei Raumtemperatur zu **76d** isomerisiert, während die anderen Iridabenzvalene unter diesen Bedingungen stabil sind (siehe Abschnitt 5.1).

5.2. Iridabenzole durch [2+2+1]-Cycloaddition

C-C-Kupplungen von Alkinen durch Übergangsmetallkomplexe sind von großem Interesse, da sich auf diese Weise hoch konjugierte organische Verbindungen herstellen lassen.^[76] Als Intermediate dieser Reaktionen treten häufig Metallacyclopentadiene auf. Kürzlich zeigten Chin et al., dass die Reaktion von [Ir(CO)(NCMe)(PPh₃)₂]⁺ zunächst mit zwei Äquivalenten eines Acetylens und anschließend mit einem Äquivalent eines terminalen Arylacetylens zu Alkynyl-Iridacyclopentadienen wie **89** führt (Schema 25).^[77] Ansäuern mit HBF₄ wandelte **89** glatt in das Iridacyclohexadien **90** um, das formale Produkt einer [2+2+1]-Alkincyclisierung. Mit Lewis-Basen wie CO oder MeCN reagiert **90** zu **91** bzw. **92**, wobei der Arylsubstituent nach außen, in *trans*-Stellung zum Iridiumzentrum, umklappt. Um diese Umlagerungen zu erklären, wurden zwitterionische Iridabenzol-Resonanzstrukturen wie **90'** und **91'** postuliert, allerdings wurden keinerlei metallaromatische Spezies nachgewiesen.^[76]

Später gelang es Chin und Lee, BF₄[−]-Salze der dikationischen Iridabenzole **93** zu isolieren, als sie **90** in Gegenwart von MeCN mit HBF₄ umsetzten.^[51] Eine ¹H-NMR-Analyse weist **93** als Iridabenzol aus. Dem Proton in *ortho*-Stellung zum Iridiumzentrum von **93** (Ar = Ph) ist ein Signal bei δ = 13.99 ppm zuzuordnen, das gegenüber der Resonanz des entsprechenden Protons in **90** (R = H) (δ = 6.64 ppm) deutlich tieffeldverschoben ist. Bei der Umwandlung von **90** (R = Me) zu **93** (Ar = *p*-Tol) zeigten die Signale für die *meta*-Protonen einen ähnlichen Trend: von δ = 5.79 und 5.55 ppm verschoben sie sich nach δ = 6.88 und 7.3–7.6 ppm (überlagert mit PPh₃).

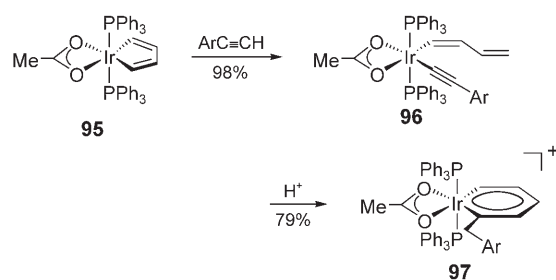
Verbindung **93** ist insofern einzigartig, als sie reversibel mit schwachen Lewis-Basen wie CO oder Et₃N zu den Iridacyclohexadienen **91** bzw. **92** reagiert.^[51] Besonders erstaunlich ist, dass der gewöhnlich labile Ligand MeCN bei der Rückreaktion von **91** zu **93** den Carbonylliganden verdrängt. Die leichte Umwandlung zwischen den Iridacyclohexadienen **91** und **92** und dem Iridabenzol **93** stützt die Vermutung, dass Iridabenzole als Intermediate in der ursprünglichen Studie auftraten.^[76] Maßgeblich für dieses Reaktivitätsmuster könnte sein, dass das Kohlenstoffatom in *ortho*-Stellung zum Iridiumzentrum an ein amphiprotisches benzylisches Kohlenstoffatom gebunden ist. So würden die Resonanzstrukturen **90'** und **91'** das beobachtete Verhalten wenigstens teilweise erklären. Wohl sprechen die ¹H-NMR-spektroskopi-



Scheme 25. Bildung von Iridabenzolen durch [2+2+1]-Cycloaddition.

schen Daten der Iridacyclohexadiene dafür, dass der Resonanzstruktur **91'** keine große Bedeutung zukommt, sie könnte aber trotzdem die Labilität des CO erhöhen, da in ihr die Rückbindung vom Iridiumatom geschwächt ist. Zusätzliche Hinweise auf ein amphiprotisches Verhalten des benzylichen Kohlenstoffatoms lieferte die Umsetzung von **90** mit HCl, bei der unter Protonierung an eben diesem Kohlenstoffatom glatt das Iridabenzol **94** entstand.^[51] Diese ungewöhnliche Reaktivität erinnert an die vorstehend erwähnten Osmabenzofurane (Abschnitt 3.4).^[50]

Die Zugabe eines Arylacetylens zum (η^2 -Acetato)iridacyclus **95** führte über ein vollkommen verschiedenes Intermediat schließlich zu einem ähnlichen Iridabenzol.^[52] Bei dieser Umsetzung wurde keine zu **89** analoge Verbindung isoliert, sondern der Alkynyl(buta-1,3-dien-1-yl)iridium-Komplex **96** (Schema 26). Nach Zusatz von Trifluormethansulfonsäure zu einer Lösung von **96** in CHCl_3 entstand das kationische Iridabenzol **97**, das NMR- und IR-spektroskopisch und in Form seines OTf-Salzes durch Elementaranalyse charakterisiert wurde. Iridabenzol **97** wurde auch durch

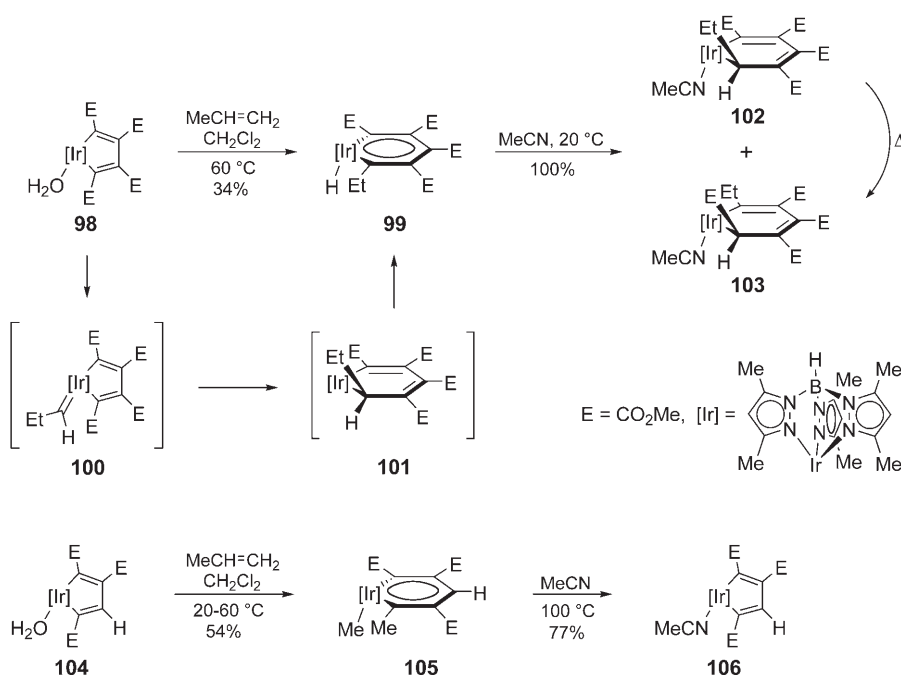


Scheme 26. Synthese von Iridabenzol **97**. Ar = Ph, *p*-Tol.

Verdrängen der MeCN-Liganden von Komplex **93** mit NaOAc erhalten.^[51,52]

Der Mechanismus dieser Umwandlung beginnt wahrscheinlich mit der Protonierung am β -Kohlenstoffatom des Alkynylliganden von **96**. Dies führt zu einem kationischen Alkylden, dessen α -Kohlenstoffatom dann mit der terminalen Doppelbindung des Diens reagiert. Anschließend führt eine Tautomerisierung des Iridacyclus zu **97**. Deuterium-Markierungsexperimente stützen diese Hypothese: Die Reaktion von **96** mit D^+ ergab das Iridabenzol [6-D]-**97** (C6 ist hier das benzyliche Kohlenstoffatom). In ähnlicher Weise erhielt man aus **95** und deuteriertem Acetylen nach Ansäuern mit D^+ das Produkt [4,6-D₂]-**97**. Somit war sichergestellt, dass das terminale Kohlenstoffatom des Diens am α -Kohlenstoffatom der Alkylden-Einheit angreift. Dieses Verhalten ähnelt bekannten Reaktionen, in denen die Protonierung von Alkynylkomplexen zu C-C-Kupplungen mit benachbarten ungesättigten Liganden führt.^[76,77]

Paneque und Poveda et al. beschrieben kürzlich eine interessante Variante des [2+2+1]-Verfahrens, in der sie ein Iridacyclopentadien mit einem Alken kuppelten.^[78] Bei 60°C entstand aus dem Iridacyclopentadien **98** und Propen das Iridabenzol **99** (Schema 27). Vermutlich bildet sich **99** durch Koordination des Alkens, Isomerisierung zur Propyliden-spezies **100** und anschließende Carbeninsertion in den Iridacyclopentadienring. Eine α -Hydrid-Eliminierung von **101** führt daraufhin zum Iridabenzol **99**. Für diesen Mechanismus spricht, dass **99** mit MeCN kinetisch kontrolliert zu einer 6:1-Mischung von **102** und **103** reagiert. Die Entstehung beider Produkte ist dadurch erklärbar, dass das Hydrid wieder zum sechsgliedrigen Ring wandert. Beim Erhitzen lagert sich **102**, vermutlich über **99**, in das thermodynamisch günstigere Isomer **103** um. Dieses Verhalten ist in Einklang mit früheren



Scheme 27. Bildung der Iridabenzole **99** und **105**.

Beobachtungen von Hughes et al. an Reaktionen von 3-Vinylcyclopropenen mit Iridiumkomplexen.^[79]

Bei der Umsetzung mit dem verwandten **104** anstelle von **98** zeigen sich die Feinheiten des Systems: Die analoge Reaktionsfolge führt in diesem Fall zum Iridabenzol **105**, dessen Iridiumzentrum eine Methylgruppe trägt.^[78] Der erste Schritt besteht auch hier in der Koordination des Alkens; um das abweichende Resultat zu erklären, muss nun eine 1-Methylethyliden-Einheit gebildet werden, und nicht ein lineares Propyliden wie im vorigen Beispiel. Carbeninsertion und eine ungewöhnliche α -Methyl-Eliminierung würden dann das Iridabenzol **105** ergeben. Erstaunlicher ist aber noch, dass die Reaktion mit MeCN den Prozess vollständig umkehrt und unter Propenabspaltung den ursprünglichen Iridacyclopentadienring in **106** wiederherstellt.

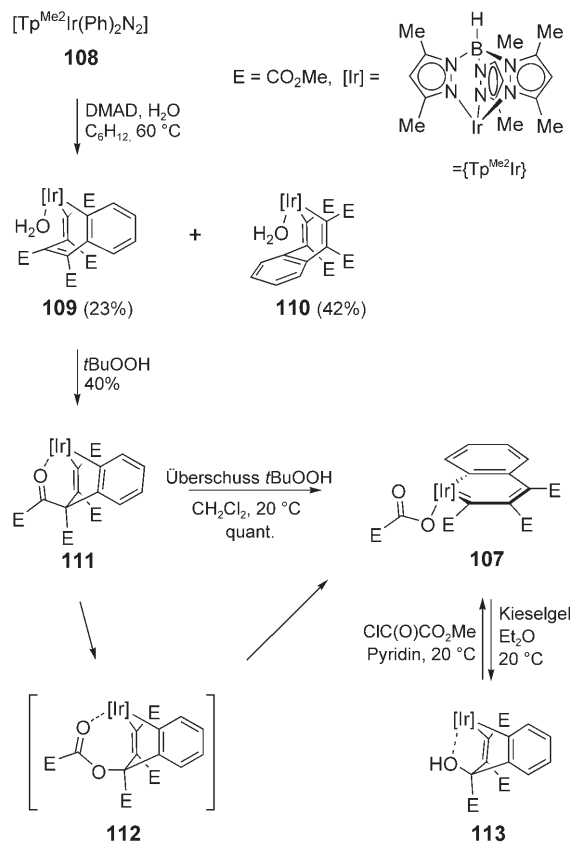
Röntgenstrukturanalysen von **99** und **105** lassen zwei interessante Merkmale erkennen. Erstens sind die Moleküle definitiv nicht planar, denn die Iridiumzentren befinden sich um 0.57 bzw. 0.70 Å außerhalb der Ebene der fünf Kohlenstoffatome. Zweitens kennzeichnet beide Moleküle eine erstaunlich ausgeprägte Bindungsalternanz. Anders als in den meisten Metallabenzolen belaufen sich die Unterschiede zwischen „Einfach“- und „Doppel“-Bindungen für **99** und **105** auf 0.040–0.057 bzw. 0.21–0.36 Å. Dies spricht für eine geringe Aromatizität und könnte das außergewöhnliche Reaktionsverhalten dieser Iridabenzole erklären.

5.3. Ein Iridanaphthalin

Da auf die Existenz höherer Homologe der Metallabenzole bislang nur anhand ihrer Zerfallsprodukte, und unter der Annahme einer mit den analogen Metallabenzolen ver-

gleichbaren Reaktivität, geschlossen worden war, zählt die Isolierung und Charakterisierung des Iridanaphthalins **107** durch Paneque et al. zu den spannendsten Entwicklungen der vergangenen Jahre.^[80] Die Synthese von **107** beginnt mit der Umsetzung von **108** mit Dimethylacetylendi-carboxylat (DMAD) zu den isomeren Iridacycloheptatrienen **109** und **110** (Schema 28).^[81] Zwar konnten keine Intermediate detektiert werden, doch es ist wahrscheinlich, dass auf dem Weg zu diesen Verbindungen zunächst ein Molekül DMAD in eine Ir-C(Aryl)-Bindung inseriert. Eine C-H-Aktivierung in *ortho*-Stellung zur so gebildeten Doppelbindung mit anschließender reduktiver Eliminierung von Benzol würde zu einem Iridacyclopentadien führen. Nach der Insertion eines zweiten Äquivalents DMAD in eine der möglichen Bindungen und Anlagerung von Wasser würden dann **109** oder **110** entstehen. Die Oxida-

tion von **109** ergibt **111** mit einer koordinierten Oxoacetylgruppe, mit einem Überschuss an *t*BuOOH erhält man dann



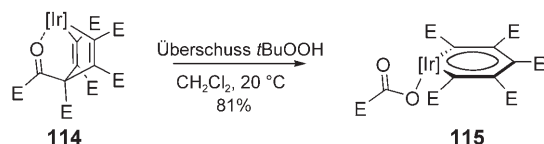
Scheme 28. Synthese von Iridanaphthalin **107**.

das Iridanaphthalin **107**.^[80] Die Umwandlung von **111** in **107** beginnt vermutlich als gewöhnliche Baeyer-Villiger-Oxidation der Oxoacetylgruppe. Durch den Bruch der neu gebildeten O-C(Aliph)-Bindung wird **112** dann irreversibel in **107** überführt.

Die Struktur von **107** entspricht in vielerlei Hinsicht derjenigen von Naphthalin. Die Bindungslängen im Carbocyclen weichen nicht mehr als 0.02 Å von den entsprechenden Werten für Naphthalin ab. Das Iridiumatom ist um 0.76 Å aus der Ebene der Kohlenstoffatome des Metallacyclus ausgeleitet. Die beiden Ir-C-Abstände (1.930 und 1.981 Å) liegen zwischen Einfach- und Doppelbindungen und entsprechen somit Werten für Iridium(III)-Metallabenzole. In den ¹H-NMR-Spektren erscheinen die Signale der aromatischen Protonen von **107** zwischen $\delta = 6.60$ und 8.12 ppm; je näher sie dem Metallatom stehen, desto stärker werden sie abgeschirmt. Am Metallacyclus selbst befinden sich keine Protonen, doch im ¹³C-NMR-Spektrum zeigt sich der typische Anisotropieeffekt des Iridiumzentrums auf die benachbarten Kohlenstoffatome: Das äußere C-Atom ergibt ein Signal bei $\delta = 255.0$ ppm, und dem verbrückenden C-Atom wurde ein Signal bei $\delta = 177.9$ ppm zugeordnet.

Beim Versuch der chromatographischen Reinigung an Kieselgel zersetzte sich **107** unter Verlust seiner Aromatizität zu **113** (Schema 28),^[80] das an einen internen „neutralen“ Jackson-Meisenheimer-Komplex erinnert.^[82] Die Hydrolyse des Carboxylatliganden von **107** ergäbe einen Hydroxokomplex, der durch einen intramolekularen nucleophilen Angriff **113** erzeugen könnte. Dieser neue Komplex reagiert mit ClC(O)CO₂Me in Gegenwart von Pyridin wieder zum Iridanaphthalin. Dies belegt auch, dass der postulierte abschließende Schritt der Sequenz, die zunächst zur Bildung von **107** führt, tatsächlich ablaufen kann.

Nach demselben Verfahren erhält man auch das Iridabenzol **115**, indem man **114** mit einem Überschuss an *t*BuOOH umsetzt (Schema 29).^[80] Bei ihren Vorhersagen zur



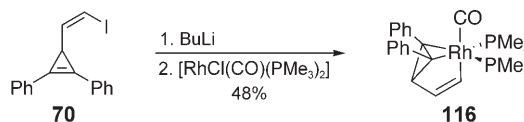
Schema 29. Synthese von Iridabenzol **115**.

Stabilität von Metallabenzolen postulierten Thorn und Hoffmann, dass Metallabenzole am besten durch π -Donoren, insbesondere in *ortho*- und *para*-Stellung zum Metallfragment, stabilisiert werden sollten, da das C₅R₅⁻-Fragment über ein LUMO niedriger Energie verfügt.^[11] Viele der bekannten Metallabenzole enthalten tatsächlich π -Donoren in *ortho*-Stellung,^[23,31] mit dem Iridanaphthalin **107** und den Iridabenzolen **99**, **105** und **115** sind nun aber auch metallaaromatische Spezies bekannt, deren Ringe elektronenziehende Substituenten (CO₂Me) tragen. Weitere Beispiele mit elektronenziehenden Gruppen sind die Phosphonio-substituierten Osmabenzole und Ruthenabenzole von Jia und Mitarbeitern,^[35,62] in denen sich diese Einheiten jedoch an den

meta-Positionen befinden und somit geringeren Einfluss ausüben.

6. Rhodium

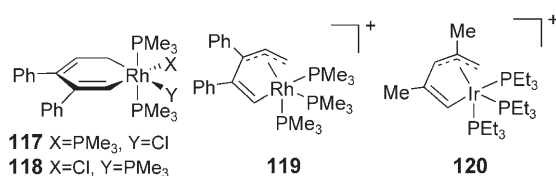
Wie die Metallabenzole der anderen 4d-Übergangsmetalle sind nichtkoordinierte Rhodabenzole wahrscheinlich unbeständig und bislang noch unbekannt. Bei der Reaktion des lithiierten Cyclopropens **70** mit dem Rhodiumanalogon des Vaska-Komplexes wurde ein Rhodabenzol spektroskopisch nachgewiesen, doch alle Isolierungsversuche blieben erfolglos (bestenfalls wurden Spuren von zu **78** analogen Cyclopentadienylkomplexen erhalten).^[83] Die entsprechende Reaktion mit [RhCl(CO)(PMe₃)₂] führte dagegen zur Isolierung von Rhodabenzolen **116** (Schema 30).^[84] Dieser Komplex zersetzte sich in Lösung bei Raumtemperatur in eine Mischung nicht identifizierter Produkte, war aber bei -30 °C wochenlang beständig.



Schema 30. Synthese von Rhodabenzolen **116**.

Die Röntgenstrukturanalyse eines Kristalls von **116**, der bei tiefen Temperaturen erhalten und aufbewahrt worden war, zeigte, dass viele Bindungslängen und -winkel vergleichbar mit Werten für **72b** sind. Die wichtigsten Unterschiede erwuchsen aus der abweichenden Affinität für die Cyclopropen-Doppelbindung. Da Metalle der zweiten Übergangsmetallreihe eine schwächere Rückbindung eingehen, war die C1-C2-Bindung in **116** kürzer als in **72b** (1.414 bzw. 1.447 Å). Dafür war der Diederwinkel zwischen dem Dreiring und der Ebene aus den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen und der Cyclopropen-Doppelbindung in **116** größer (119.3° gegenüber 115.8°). Die schwächere Koordination bewirkte auch eine Aufweitung des P1-M-P2-Winkels in **116** um fast 7°. Die η^2 -Cyclopropen-Rhodium-Einheit ist einzigartig, da in früheren Untersuchungen zur Umsetzung von Cyclopropenen mit Rhodiumkomplexen ausschließlich oxidative Addition der gespannten σ -Bindung beobachtet wurde. Davon abgesehen gelten σ -Vinyl-Rhodium(II)-Komplexe als temperaturempfindlich und erfordern sterisch anspruchsvolle Liganden zu ihrer Stabilisierung. Das Gelingen der Synthese von **116** wurde daher einer synergistischen Kombination von intramolekularer π -Koordination des Cyclopropens und σ -Vinyl-Rhodium-Bindung zugeschrieben, von denen jeweils eine Einheit die Zersetzung der anderen verhinderte.

Im Jahr 1999 berichteten Hughes et al. über die Reaktion von 3-Vinylcyclopropen mit dem [RhCl(PMe₃)₂]-Fragment zu den isomeren Komplexen **117** und **118**. In Lösung wurde mit **119** eine weitere Spezies detektiert.^[85] Dieses Kation ist bemerkenswert ähnlich zu **120**,^[29] der Vorstufe zu Bleekes Iridabenzol **4**. Versuche der Deprotonierung von **119** zu

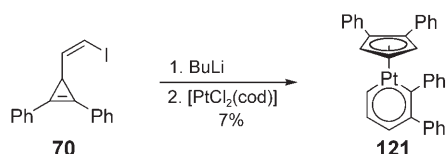


einem Rhodabenzol blieben allerdings erfolglos: Die Vorstufe zersetzte sich entweder oder reagierte nicht einmal mit starken Basen.

DFT-Rechnungen von van der Boom, Martin et al. sprechen ebenfalls dagegen, dass die Isolierung eines Rhodabenzols möglich ist.^[22,33] Nach der Abspaltung eines Phosphanliganden muss zur Umlagerung eines hypothetischen Rhodabenzols [C₅H₅Rh(PH₃)₃] in den Cyclopentadienylkomplex lediglich eine Barriere von 20.5 kcal mol⁻¹ überwunden werden; der Wert für die Zersetzung des entsprechenden Iridabenzols ist dagegen deutlich höher (44.4 kcal mol⁻¹). Daher sollten Rhodabenzole ohne stabilisierende funktionelle Gruppe(n) nicht isolierbar sein.

7. Platin

Als bisher letztes Übergangsmetall wurde Platin in stabile Metallabenzole eingebaut.^[86,87] Mit dem bei der Synthese von Iridabenzolen erprobten Verfahren erhielten wir das Platinabenzol **121** durch Zugabe von lithiiertem **70** zum Komplex [PtCl₂(cod)] in 7 % Ausbeute (Schema 31).^[86] Bemerkenswert

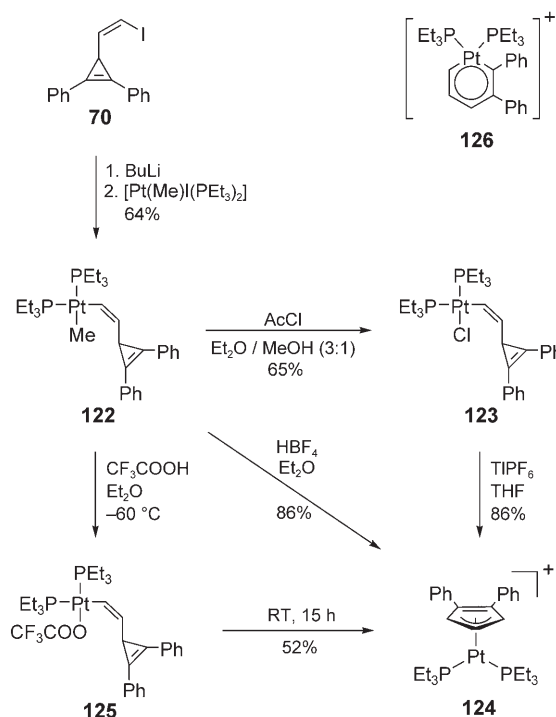


Schema 31. Bildung des ersten Platinabenzols (**121**).

an dieser Synthese ist, dass sowohl der Metallacyclus als auch der Cyclopentadienylligand auf die 3-Vinylcyclopropen-Vorstufe zurückgehen. Da derartige Cyclopentadienylliganden durch Zersetzung von Platinabenzol-Zwischenstufen entstehen könnten, geht ein solcher Prozess möglicherweise der Anlagerung des zweiten Äquivalents von lithiiertem **70** voraus. Diese Reaktion führte nicht nur zum ersten Platinabenzol, sondern sie zeigte auch, dass sich die 3-Vinylcyclopropen-Methode zur Synthese stabiler Metallabenzole unterschiedlicher Übergangsmetalle eignet. Mit der Cyclisierung von 1,4-Pentadiin-3-ol nach Jia steht mittlerweile eine zweite Methode dieser Art zur Verfügung (siehe Abschnitte 3.1 und 4.2).

Dieser Erfolg lieferte die Motivation für die Synthese von Platinabenzolen, bei denen der Ligand X eines unsymmetrischen [L₂Pt(X)Y]-Komplexes gegen eine Vinylcyclopropeneinheit ausgetauscht werden sollte. Y sollte zunächst unverändert bleiben, aber im folgenden Schritt vom σ -Vinyl-Komplex abgespalten werden, um Platz für die Koordination

der Cyclopropen-Doppelbindung zu schaffen. Je nach ihrer Stabilität sollten dann ein kationisches Platinabenzvalen oder dessen Umlagerungsprodukte, beispielsweise ein kationisches Platinabenzol, isoliert werden. Bei Zugabe von lithiiertem **70** zu [Pt(Me)I(PET₃)₂] entstand unter Abspaltung der ersten Abgangsgruppe, Iodid, der gewünschte σ -Vinyl-Komplex **122** (Schema 32).^[88] Da das Platin(II)-Zentrum eine quadratisch-

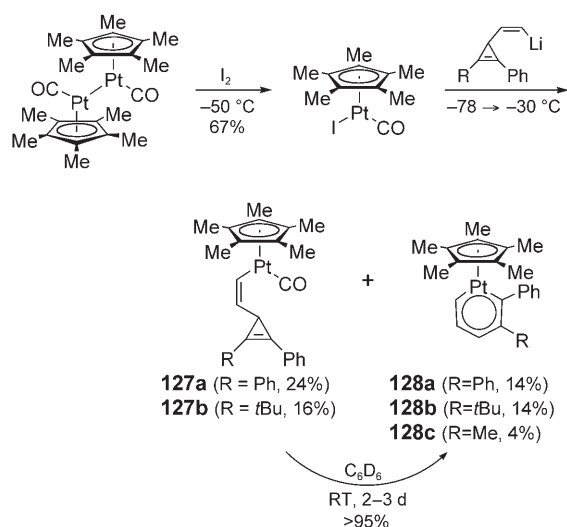


Schema 32. Erfolgreiche Syntheseveruche für weitere Platinabenzole.

planare Koordinationsgeometrie bevorzugt, bindet die Cyclopropen-Einheit nicht unter Bildung eines Platinabenzvalens. Durch Protolyse von **122** mit HBF₄ wurde eine freie Koordinationsstelle geschaffen, da die zweite Abgangsgruppe, Methyl, unter diesen Bedingungen abgespalten wird. Alternativ konnte diese Abgangsgruppe gegen einen Chroliganden in **123** ausgetauscht werden, der anschließend durch TIPF₆ abstrahiert werden konnte; beide Verfahren führten zur gleichen reaktiven 14-Elektronen-Platin(II)-Spezies, und in beiden Fällen wurde ausschließlich der Cyclopentadienylkomplex **124** erhalten. Dieser Komplex ist für sich bereits interessant, da der Cyclopentadienylring im Kristall η^3 -koordiniert ist. Um möglichen Platinabenzol-Intermediaten bei seiner Bildung auf die Spur zu kommen, wurde die Protolyse mit Trifluoressigsäure bei -60 °C untersucht. Zunächst entstand hierbei der *cis*-Komplex **125**, der zwar bei niedrigen Temperaturen beständig war, sich aber beim Erwärmen auf Raumtemperatur zu einem 3:2-Gemisch von **124**-O₂CCF₃ und dem *trans*-Isomer von **125** zersetzte. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung dieser Reaktion lieferte keine Hinweise auf die Beteiligung eines Platinabenzols, es kann allerdings ein unbeständiges kationisches Platina-

benzol **126** postuliert werden, das sich schnell in den Cyclopentadienylkomplex **124** umlagert.

Die Befunde dieser beiden Untersuchungen machten deutlich, dass die nächste Versuchsreihe von einem Platin-komplex ausgehen sollte, der bereits einen Cyclopentadienylliganden enthält. Die Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}]^{[89]}$ mit lithiiertem Vinylcyclopropen **70** ergab jedoch nur Spuren eines Platinabenzols neben unverbrauchtem Platin-komplex und protoniertem Vinylcyclopropen. Daher wurde der neue Komplex $[\text{Cp}^*\text{Pt}(\text{CO})\text{I}]$ mit einer labileren Abgangsgruppe eingesetzt, der ausgehend vom Diplatinkomplex $[\{\text{Cp}^*\text{Pt}(\text{CO})\}_2]^{[87,89]}$ zugänglich war. Die Reaktion von lithiiertem **70** mit $[\text{Cp}^*\text{Pt}(\text{CO})\text{I}]$ lieferte ein Gemisch von σ -Komplex **127a** und Platinabenzol **128a** (Schema 33). Bei



Schema 33. Synthese der Platinabenzole **128**.

Raumtemperatur wandelt sich **127a** in C_6D_6 binnen 2–3 Tagen quantitativ in **128a** um. Wahrscheinlich entsteht **128a** daher durch Metathese von Iodid und Lithiumvinylat und anschließende Abspaltung von CO mit schneller Umlagerung zum Platinabenzol. Anders als für die Iridiumverbindungen lieferten die ^1H -NMR-Spektren keinerlei Hinweise auf Platinabenzvalen-Intermediate. Auf ähnlichem Weg wurden auch die Phenyl(alkyl)platinabenzole **128b,c** erhalten. Weitere Beispiele werden zurzeit ebenso untersucht wie die allgemeine Reaktivität von Platinabenzolen.^[61]

Die NMR-spektroskopischen Daten für **121** und **128** sind denjenigen für andere Metallabenzole vergleichbar. Für das Proton in *ortho*-Stellung zum Platinatom erhält man ein Signal mit ^{195}Pt -Kopplung bei $\delta = 12.76$ und 11.83 – 12.09 ppm für **121** bzw. **128a–c**. Die Hochfeldverschiebung für **128a–c** spiegelt die stärkere Verschiebung von Elektronendichte vom Cp^* -Liganden auf das Metallzentrum wider. Die *meta*- und *para*-Protonen ergeben Signale um $\delta = 7.4$ – 7.6 bzw. 8.2 – 8.5 ppm. Zwei Signale bei $\delta = 200$ – 204 und 188 – 195 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum können den phenylsubstituierten bzw. den unsubstituierten *ortho*-Kohlenstoffatomen zugeordnet werden.

Auch die Strukturen der Platinacyklen sind von beträchtlichem Interesse. Die Molekülstruktur von **128b** ist in Abbildung 3 abgebildet, Tabelle 6 listet Bindungslängen und

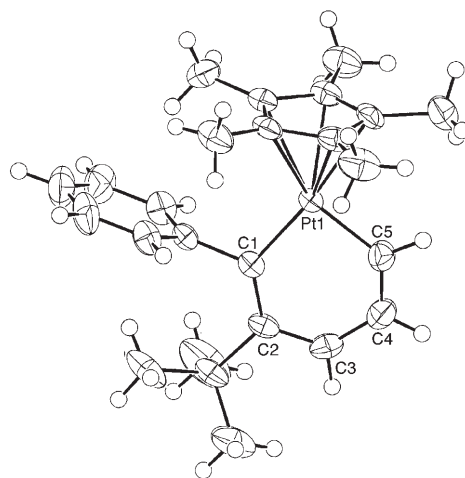


Abbildung 3. Molekülstruktur von Platinabenzol **128b** (Schwingungselipsoide bei 30% Wahrscheinlichkeit).

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] aus Röntgenstrukturanalysen von Platinabenzolen.

	121	128 a	128 b
Pt-C1	1.959	1.951	1.975
Pt-C5	1.929	1.937	1.926
C1-C2	1.387	1.401	1.406
C2-C3	1.392	1.395	1.389
C3-C4	1.381	1.364	1.387
C4-C5	1.364	1.387	1.350
$\angle(\text{C-C})$	1.382	1.387	1.383
Pt-C1-C2	129.2	129.2	129.8
C1-C2-C3	122.6	122.3	124.1
C2-C3-C4	124.8	125.2	126.9
C3-C4-C5	124.1	124.5	119.8
C4-C5-Pt	130.0	128.9	129.8
C1-Pt-C5	89.3	89.7	89.4
Winkelsumme	720.0	719.8	719.8

–winkel für **121** und **128a–b** auf. Im Unterschied zu den meisten Metallabenzolen sind die Platinabenzole strikt planar (0.02 Å Abweichung von der Ausgleichsebene, Winkelsumme 720° in **121**). Die Pt-C-Bindungen liegen mit 1.926 – 1.937 und 1.951 – 1.975 Å im Bereich der Pt-C-Bindungen anderer Platin(II)-Carbenkomplexe, und bei gemittelten C-C-Bindungslängen im Metallacyclus von 1.382 – 1.387 Å ist praktisch keine Bindungsalternanz zu erkennen. Der Cyclopentadienylring ist im η^5 -Modus an das Platinzentrum koordiniert (Pt-C_{Cp} 2.257 – 2.342 Å).

Van der Boom, Martin et al. stellten auch Rechnungen zur Stabilität von Platinabenzolen an.^[22,33] Ihren Ergebnissen zufolge stabilisiert der Cyclopentadienylligand das Platinabenzol, indem er die Energiebarriere für die Carbeninsertion anhebt. Im Fall von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Pt}(\text{PH}_3)_2]^+$, der vereinfachten Modellverbindung für **126**, lag der Übergangszustand für die Bildung von $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Pt}(\text{PH}_3)_2]^+$ bei nur 24.0 kcal mol $^{-1}$, was

die in Schema 32 gezeigten experimentellen Befunde bestätigt. Für die Bildung von $[(\eta^3\text{-Cp})_2\text{Pt}]$ aus dem Cp-Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{PtCp}]$, dem Modell für **121**, lag der Übergangszustand deutlich höher ($45.9\text{ kcal mol}^{-1}$). De Proft und Geerlings nutzten das Isomerisierungsverfahren vor kurzem, um die aromatische Stabilisierungsenergie des Platinabenzolrings für $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_3\text{Me}_2)(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me}_2)]$ vorherzusagen.^[90] Der von ihnen erhaltene Wert von $23.4\text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt ungefähr zwei Drittel der aromatischen Stabilisierungsenergie, die für Benzol errechnet wurde. Diese Rechnungen erklären, warum Platinabenzole wie **121** und **128** sogar bei höheren Temperaturen beständig sind.

8. Schlussfolgerungen

Aromatizität wird weithin als ein wohldefiniertes Konzept verstanden. Doch wie viele andere chemische Konzepte hat auch dieses viele Facetten. Metallabenzole und ihre höheren Homologen bewegen sich in vielerlei Hinsicht in der Grauzone zwischen aromatischem und nichtaromatischem Verhalten. Ihrer planaren Struktur mit minimaler Bindungsalternanz steht entgegen, dass sie $[4+2]$ -Cycloadditionen eingehen, die für Metallacyclohexatriene zu erwarten wären. Ihre NMR-Spektren zeigen eine Entschirmung der Ringsubstituenten an, die jedoch auch einfach auf die Gegenwart des Übergangsmetallfragments zurückzuführen sein könnte. Viele Metallabenzole lagern sich bereitwillig in Cyclopentadienylkomplexe um, andererseits bilden sie – wie Benzol selbst – ebenso bereitwillig η^6 -Metallkomplexe, wodurch sie zusätzlich stabilisiert werden.

Auf dem Gebiet der Metallaaromaten hat sich in den vergangenen Jahren vieles getan. Neue Synthesemethoden wurden entwickelt, die ausgehend von nucleophilen 3-Vinylcyclopropenen oder Alkinvorstufen nach unabhängigen Mechanismen zu Metallabenzolen führen. Das erste Metallanaphthalin wurde isoliert und charakterisiert, und Platin reihte sich in die Liste von Übergangsmetallen ein, die Metallabenzole bilden können. Wenn diese Entwicklung anhält, ist auch in den kommenden Jahren mit Aufsehen erregenden Fortschritten in der Metallabenzolchemie zu rechnen.

Die Autoren danken allen Studenten, Doktoranden und Postdoktoranden, die an der Entwicklung der Metallabenzolchemie an der University of Oregon teilhatten. Bei der National Science Foundation und der University of Oregon bedanken wir uns für die Unterstützung unserer Forschungsarbeiten. Wir danken unseren Kollegen Prof. John Bleeker, Prof. Guochen Jia, Prof. Warren Roper und Prof. James Wright für Tipps und Diskussion sowie für Mitteilungen zu noch nicht veröffentlichten Arbeiten.

Eingegangen am 8. Dezember 2005
Übersetzt von Dr. Volker Jacob, Neckargemünd

[1] M. K. Cyranski, T. M. Krygowski, A. R. Katritzky, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1333–1338.

- [2] J. A. N. F. Gomes, R. B. Mallion, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1349–1383.
- [3] a) P. J. Garratt, *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**; b) V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Ya. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity*, Wiley, New York, **1994**; c) *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1115–1566 (Themenheft zu Aromatizität); d) *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3433–3947 (Themenheft zu Delokalisierung).
- [4] a) L. Nyulaszi, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1229–1246; b) Y.-Z. Huang, S.-Y. Yang, X.-Y. Li, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1050–1056.
- [5] A. J. Ashe, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 153–157.
- [6] P. Jutz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 269–283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 232–245.
- [7] A. J. Ashe, S. Al-Ahmad, J. W. Kampf, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1479–1481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1357–1359.
- [8] a) A. Shinohara, N. Takeda, T. Sasamori, T. Matsumoto, N. Tokitoh, *Organometallics* **2005**, *24*, 6141–6146; b) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1050–1051.
- [9] J. R. Bleeker, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1205–1227.
- [10] Aktuelle Kurzaufsätze: a) G. He, H. Xia, G. Jia, *Chin. Sci. Bull.* **2004**, *49*, 1543–1550; b) L. J. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2006**, 1821–1827.
- [11] D. L. Thorn, R. Hoffmann, *Nouv. J. Chim.* **1979**, *3*, 39–45.
- [12] R. H. Mitchell, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1301–1315.
- [13] a) P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318; b) Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888.
- [14] a) P. von R. Schleyer, B. Kiran, D. V. Simion, T. S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 510–513; b) H. Wadepohl, M. E. Castano, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5266–5273.
- [15] T. M. Krygowski, M. K. Cyranski, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385–1419.
- [16] 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.
- [17] J. R. Bleeker, R. Behm, Y.-F. Xie, M. Y. Chiang, K. D. Robinson, A. M. Beatty, *Organometallics* **1997**, *16*, 606–623.
- [18] W. Lin, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *Organometallics* **1997**, *16*, 2356–2361.
- [19] J. R. Bleeker, R. Behm, Y.-F. Xie, T. W. Clayton, Jr., K. D. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4093–4094.
- [20] M. A. Iron, J. M. L. Martin, M. E. van der Boom, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11702–11709.
- [21] M. A. Iron, J. M. L. Martin, M. E. van der Boom, *Chem. Commun.* **2003**, 132–133.
- [22] M. A. Iron, J. M. L. Martin, M. E. van der Boom, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13020–13021.
- [23] G. P. Elliott, W. R. Roper, J. M. Waters, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 811–813.
- [24] J. R. Bleeker, P. V. Hinkle, M. Shokeen, *Organometallics* **2004**, *23*, 4139–4149.
- [25] J. Chen, V. G. Young, Jr., R. J. Angelici, *Organometallics* **2002**, *21*, 5951–5961.
- [26] G. P. Elliot, N. M. McAuley, W. R. Roper, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 184–189.
- [27] N. A. Grabowski, R. P. Hughes, B. S. Jaynes, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1694–1695.
- [28] J. W. Egan, Jr., R. P. Hughes, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1987**, *6*, 1578–1581.
- [29] J. R. Bleeker, Y.-F. Xie, W.-J. Peng, M. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4118–4120.
- [30] J. R. Bleeker, R. Behm, A. M. Beatty, *Organometallics* **1997**, *16*, 1103–1105.
- [31] J. Yang, W. M. Jones, J. K. Dixon, N. T. Allison, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9776–9777.

- [32] R. Fereide, N. T. Allison, *Organometallics* **1983**, *2*, 463–465.
- [33] M. A. Iron, A. C. B. Lucassen, H. Cohen, M. E. van der Boom, J. M. L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11699–11710.
- [34] R. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 3. Aufl., Wiley, New York, **2001**, S. 116.
- [35] H. Xia, G. He, H. Zhang, T. B. Wen, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, G. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6862–6863.
- [36] M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **2001**, S. 854–855.
- [37] Auch ein noch stärker gespanntes Metallacyclopentin ist bekannt: N. Suzuki, N. Alhara, H. Takahara, T. Watanabi, M. Iwasaki, M. Saburi, D. Hashizumi, T. Chihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 60–61.
- [38] T. B. Wen, Z. Y. Zhou, G. Jia, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2005–2008; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1951–1954.
- [39] W. R. Roper, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2506–2507; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2440–2441.
- [40] G. Jia, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 479–486.
- [41] S. M. Ng, X. Huang, T. B. Wen, G. Jia, Z. Lin, *Organometallics* **2003**, *22*, 3898–3904.
- [42] S.-Y. Yang, X.-Y. Li, Y.-Z. Huang, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *658*, 9–14.
- [43] T. B. Wen, S. M. Ng, W. Y. Hung, Z. Y. Zhou, M. F. Lo, L.-Y. Shek, I. D. Williams, Z. Lin, G. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 884–885.
- [44] T. B. Wen, S.-Y. Yang, Z. Y. Zhou, Z. Lin, C.-P. Lau, G. Jia, *Organometallics* **2000**, *19*, 3757–3761.
- [45] T. B. Wen, Z. Y. Zhou, M. F. Lo, I. D. Williams, G. Jia, *Organometallics* **2003**, *22*, 5217–5225.
- [46] T. B. Wen, W. Y. Hung, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, G. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2856–2857.
- [47] a) B. Engels, J. C. Schöneboom, A. F. Münster, S. Groetsch, M. Christl, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 287–297; b) R. P. Johnson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1111–1124.
- [48] P. Barrio, M. A. Esteruelas, E. Oñate, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1946–1947.
- [49] G. P. Elliott, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, C5–C8.
- [50] G. R. Clark, P. M. Johns, W. R. Roper, L. J. Wright, *Organometallics* **2006**, *25*, 1771–1777.
- [51] C. S. Chin, H. Lee, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4518–4522.
- [52] C. S. Chin, H. Lee, M.-S. Eum, *Organometallics* **2005**, *24*, 4849–4852.
- [53] U. Grössmann, H.-U. Hund, H. W. Bosch, H. Schmalle, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 203–218.
- [54] M. I. Bruce, B. C. Hall, B. W. Skelton, E. R. T. Tiekink, *Aust. J. Chem.* **2000**, *53*, 99–107.
- [55] H. Yamazaki, K. Aoki, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, C54–C58.
- [56] R. Birk, U. Grössmann, H.-U. Hund, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, 321–329.
- [57] M. I. Bruce, N. N. Zaitseva, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1678–1686.
- [58] S. H. Liu, W. S. Ng, H. S. Chu, T. B. Wen, H. Xia, Z. Y. Zhou, C. P. Lau, G. Jia, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1659–1661; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1589–1591.
- [59] U. Effertz, U. Englert, F. Podewils, A. Salzer, T. Wagner, M. Kaupp, *Organometallics* **2003**, *22*, 264–274.
- [60] R. P. Hughes, D. J. Robinson, *Organometallics* **1989**, *8*, 1015–1019.
- [61] C. W. Landorf, M. M. Haley, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [62] H. Zhang, H. Xia, G. He, T. B. Wen, L. Gong, G. Jia, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2986–2989; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2920–2923.
- [63] J. R. Bleeker, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 271–277.
- [64] R. D. Gilbertson, T. J. R. Weakley, M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2597–2598.
- [65] R. D. Gilbertson, T. J. R. Weakley, M. M. Haley, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 437–441.
- [66] H.-P. Wu, S. Lanza, T. J. R. Weakley, M. M. Haley, *Organometallics* **2002**, *21*, 2824–2826.
- [67] R. D. Gilbertson, T. L. S. Lau, S. Lanza, H.-P. Wu, T. J. R. Weakley, M. M. Haley, *Organometallics* **2003**, *22*, 3279–3289.
- [68] H.-P. Wu, T. J. R. Weakley, M. M. Haley, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1191–1200.
- [69] K. C. Bishop, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 461–486.
- [70] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [71] R. P. Hughes, M. E. King, D. J. Robinson, J. M. Spotts, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8919–8920.
- [72] R. C. Hemond, R. P. Hughes, D. J. Robinson, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1988**, *7*, 2239–2241.
- [73] R. T. Li, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10032–10040.
- [74] H.-P. Wu, S. Lanza, T. J. R. Weakley, M. M. Haley, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [75] Z. Lin, persönliche Mitteilung.
- [76] a) C. S. Chin, G. Won, D. Chong, M. Kim, H. Lee, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 218–225; b) C. S. Chin, M. Kim, H. Lee, S. Noh, K. M. Ok, *Organometallics* **2002**, *21*, 4785–4793.
- [77] C. S. Chin, H. Lee, M. Oh, *Organometallics* **1997**, *16*, 816–818.
- [78] E. Alvarez, M. Paneque, M. L. Poveda, N. Rendon, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 488–491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 474–477.
- [79] R. P. Hughes, H. A. Trujillo, J. A. Egan, Jr., A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2261–2271.
- [80] M. Paneque, C. M. Posadas, M. L. Poveda, N. Rendon, V. Salazar, E. Onate, K. Mereiter, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9898–9899.
- [81] E. Alvarez, M. Gomez, M. Paneque, C. M. Posadas, M. L. Poveda, N. Rendon, L. L. Santos, S. Rojas-Lima, V. Salazar, K. Mereiter, C. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1478–1479.
- [82] F. Terrier, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 77–152.
- [83] R. D. Gilbertson, H.-P. Wu, M. M. Haley, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [84] H.-P. Wu, T. J. R. Weakley, M. M. Haley, *Organometallics* **2002**, *21*, 4320–4322.
- [85] R. P. Hughes, H. A. Trujillo, J. W. Egan, Jr., A. L. Rheingold, *Organometallics* **1999**, *18*, 2766–2772.
- [86] V. Jacob, T. J. R. Weakley, M. M. Haley, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3620–3623; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3470–3473.
- [87] C. W. Landorf, V. Jacob, T. J. R. Weakley, M. M. Haley, *Organometallics* **2004**, *23*, 1174–1176.
- [88] V. Jacob, T. J. R. Weakley, M. M. Haley, *Organometallics* **2002**, *21*, 5394–5400.
- [89] N. M. Boag, *Organometallics* **1988**, *7*, 1446–1449.
- [90] F. De Proft, P. Geerlings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 242–250.