

1 Grundlagen zu Metallakumulenen

1.1 Metallorganische Chemie

Eine chemische Verbindung wird immer dann als metallorganisch bezeichnet, wenn ein Kohlenstoffatom direkt mit einem Metallatom verbunden ist. Es kann sich bei der Bindung sowohl um eine σ -Bindung als auch um eine π -Bindung handeln. Aufgrund der Eigenart dieser speziellen Metall-Kohlenstoff-Bindungen und der schier endlosen Variationsbreite, die sich durch Kombination diverser organischer Molekülteile mit verschiedenen Metallen ergibt, sind Moleküle mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften darstellbar. So gibt es einerseits metallorganische Verbindungen, die sich schon bei sehr tiefen Temperaturen (deutlich unter 0 °C) zersetzen während andere noch bei 400 °C unzersetzt destilliert werden können. Einige reagieren explosionsartig wenn sie mit Wasser in Berührung kommen oder entflammen schon an der Luft, andere sind stabil gegenüber Sauerstoff und Wasser.^[1]

Der Namensgeber der metallorganischen Chemie – auch als Organometallchemie bezeichnet – war *Edward Frankland* (1825 – 1899).^[2] *Frankland* stellte bereits im Jahre 1849 das pyrophore Diethylzink dar. Drei Jahre später folgten

Dimethylquecksilber, Tetraethylzinn und Trimethylbor.^[3] Durch Transmetallierung eines Alkylrestes von Quecksilber oder Zinn auf zahlreiche Hauptgruppenmetalle synthetisierte er weitere metallorganische Verbindungen.^[4] Die heute allseits bekannte „Schlenk-Technik“ zur Handhabung sauerstoffempfindlicher Substanzen wurde erst über ein halbes Jahrhundert später von *Wilhelm Schlenk* (1879 – 1943) eingeführt. Die Synthese von Diethylzinn, die selbst heute noch viele Chemiker abschreckt, war also eine beachtliche Leistung von *Frankland*.

Um 1900 begann die präparative Entwicklungsphase metallorganischer Verbindungen. Es wurde nach Methoden zur Darstellung metallorganischer Verbindungen gesucht und insbesondere auf ihre Anwendung in der präparativen organischen Chemie abgezielt. Diese Ziele verfolgten auch *Victor Grignard* (1871 – 1935) und *Paul Sabatier* (1854 – 1941); sie erhielten bereits 1912 den Nobelpreis für Chemie für die sogenannten Grignard-Verbindungen^[5, 6] (Alkylmagnesiumhalogenide) sowie für die Entdeckung, dass sich organische Verbindungen in Gegenwart fein verteilter Metallpulver hydrieren lassen.^[7, 8] Bis heute finden solche Reaktionen ihre Anwendung in der organischen Chemie.

In den folgenden 50 Jahren hielten viele Verfahren, die auf metallorganischen Elementarschritten beruhen, Einzug in die Industrie. So ermöglichte zum Beispiel das Fischer-Tropsch-Verfahren von *Franz Fischer* (1877 – 1947) und *Hans Tropsch* (1889 – 1935) die Darstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Synthesegas (CO/H₂).^[9-11] Auch der Wacker-Acetaldehyd-Prozess,^[12-15] das Monsanto-Verfahren^[16, 17] und die Hydroformylierung (Oxo-Synthese)^[18-20] sollen nicht unerwähnt bleiben. Es dauerte jedoch bis zum Jahre 1963 bis wieder ein Nobelpreis für metallorganische Arbeiten verliehen wurde: Ausgezeichnet wurden *Karl Ziegler* (1898 – 1973)^[21, 22] und *Giulio Natta* (1903 – 1979)^[23] für die Entdeckung metallorganischer Mischkatalysatoren (1955) sowie deren Anwendung für die stereospezifische (isotaktische) Polymerisation von Propen.

Um dem mittlerweile etablierten eigenen Forschungsfeld der metallorganischen Chemie gerecht zu werden, wurde ebenfalls im Jahre 1963 das *Journal of Organometallic Chemistry* gegründet.

Weitere zehn Jahre später erhielten *Ernst Otto Fischer* (1918 - 2007) und *Geoffrey Wilkinson* (1921 - 1996) den Nobelpreis für Chemie für die Strukturaufklärung des Ferrocens.^[24, 25] Erstmals veröffentlicht wurde Ferrocen im Jahr 1951 von *Peter Pauson*^[26, 27] und im Jahr 1952 von *Samuel Miller*^[28]. Beide stellten Ferrocen auf unterschiedlichem Wege dar. Später wurde bekannt, dass die britische Firma *Union Carbide* Schwierigkeiten beim Cracken von dimerem Cyclopentadien hatte. Es bildete sich immer ein gelber Schlamm in den verwendeten Eisenrohren. Sie hatten nie versucht diesen „Schlamm“ zu isolieren und zu charakterisieren, sie behielten jedoch etwas davon zurück. Wie sich später herausstellte, war es Ferrocen. *Pauson* und *Miller* konnten zwar die Summenformel korrekt angeben, scheiterten aber bei der Strukturformel, da sie zunächst von σ -gebundenen Cyclopentadienylringen ausgingen. Erst die Arbeiten von *Fischer* und *Wilkinson* ließen auf π -gebundene Cyclopentadienylringe schließen. Diese Pionierarbeiten veränderten das Bild der chemischen Bindung zwischen Nebengruppenmetallen und organischen Liganden nachhaltig und wurden deshalb mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

In den folgenden Jahren wurden weitere Zeitschriften mit Hauptaugenmerk auf der metallorganischen Chemie gegründet. Es seien hier das *Journal of Molecular Catalysis* (1975) und *Organometallics* (1982) genannt. Die Zeitschriften berichten breit gefächert über Synthese und katalytische Anwendungen von metallorganischen Verbindungen.

1.2 Metallakumulene

1.2.1 Allgemeines

Als Metallakumulene bezeichnet man ungesättigte Carben-Komplexe. Die Carben-Komplexe zeichnen sich durch eine formale Metall-sp²-Kohlenstoff-Doppelbindung aus. An das so genannte Carben-Kohlenstoffatom sind üblicherweise zwei Reste gebunden. Findet man hingegen nur einen Kohlenstoff-Substituenten, welcher über eine weitere Doppelbindung an das Carben-C-Atom gebunden ist, so liegen Vinyliden-Komplexe vor. Diese wiederum stellen die einfachsten Vertreter der Metallakumulene dar. Aufgrund ihrer hochungesättigten Kohlenstoff-Liganden weisen Metallakumulene einzigartige Eigenschaften auf und sind Gegenstand der aktuellen Forschung. Zunächst soll jedoch ein historischer Überblick gegeben werden:

Der Grundstein für diese Substanzklasse wurde durch die Synthese und Isolation der ersten Carben-Komplexe durch *E. O. Fischer* und *A. Maasböl* im Jahre 1964 gelegt.^[29] Die ersten Vinyliden-Komplexe hingegen wurden 1972 von *R. B. King* und *M. S. Saran* dargestellt (Bild 1.1).^[30]

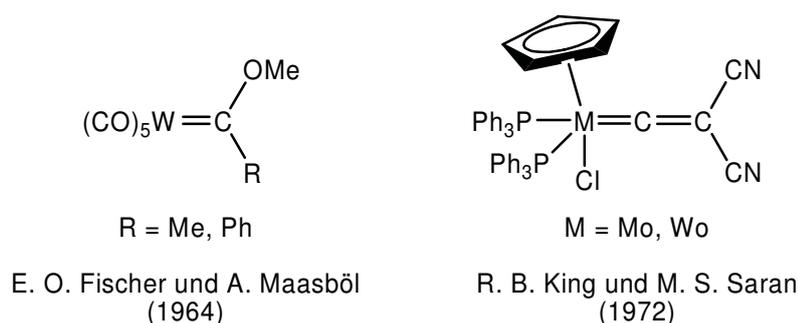


Bild 1.1: Erste dargestellte Carben- und Vinyliden-Komplexe.

Obwohl die Umlagerung von Acetylen HC≡CH zum entsprechenden Vinyliden, :C=CH₂, stark endotherm ist, verläuft sie in der Koordinationssphäre eines elektronenreichen Übergangsmetalls leicht und häufig vollständig. Dies

ist auf die exzellenten π -Akzeptor-Eigenschaften des $:\text{C}=\text{CH}_2$ -Liganden zurückzuführen.^[31]

Verlängert man die ungesättigte Kohlenstoffkette, ausgehend von Vinyliden-Komplexen, um ein weiteres C-Atom, so gelangt man zu den nächst höheren Homologen, den Allenyliden-Komplexen. Die erste Synthese dieser Verbindungen gelang zeitgleich *E. O. Fischer et al.*^[32] und *H. Berke*^[33] im Jahre 1976 (Bild 1.2). Während die Synthese, Reaktivität und Anwendung von Carben-Komplexen in unzähligen Originalarbeiten und Übersichtsartikeln beschrieben wird und auch Vinyliden-Komplexe in der Literatur häufig erwähnt werden, sind Allenyliden-Komplexe bereits deutlich weniger weit verbreitet.

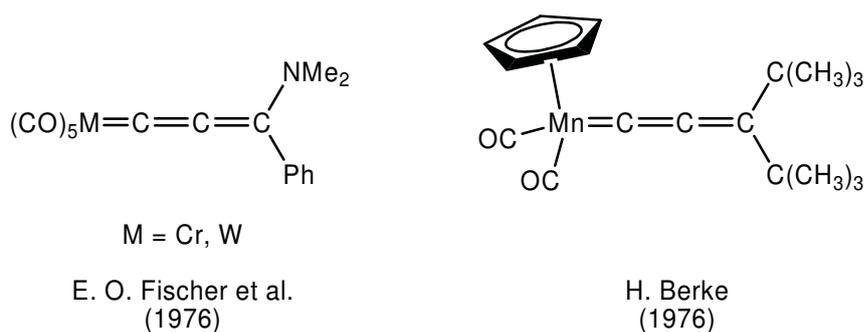


Bild 1.2: Erste unabhängig dargestellte Allenyliden-Komplexe.

Noch seltener sind Metallakumulene mit mehr als drei Kohlenstoffatomen in der Kette. Der erste Pentatetraenyliden-Komplex konnte 1994 von *Dixneuf et al.* dargestellt werden.^[34] Hierbei handelte es sich um einen kationischen Ruthenium-Komplex (Bild 1.3). *H. Werner* und seine Mitarbeiter isolierten kurz darauf eine Neutralverbindung mit dem Molekülbaustein $\text{Ir}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$ und charakterisierten sie.^[35] Insbesondere durch die Arbeiten von *H. Fischer et al.* wurde das Gebiet der Pentatetraenyliden-Komplexe weiter ausgebaut. Es stellte sich zum Beispiel heraus, dass die Umsetzung von Pentatetraenyliden-Komplexen mit Heteroatomnucleophilen zu Alkenylallenyliden-Komplexen, also ungesättigten Allenyliden-Komplexen, führt.^[36, 37]