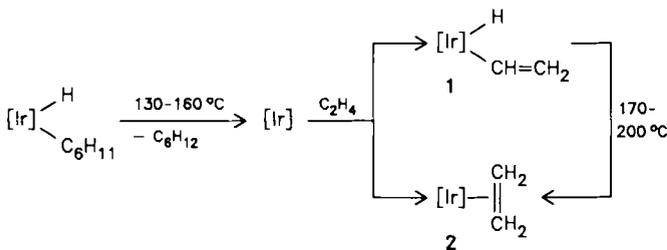


**Darstellung oktaedrischer  
Hyrido(vinyl)iridium(III)-Komplexe durch  
C–H-Addition: Beispiel einer thermodynamisch  
begünstigten Umwandlung  
[M(CHR=CHX)] → [M(H)(CR=CHX)]\*\***

Von *Helmut Werner\**, *Thomas Dirnberger* und  
*Michael Schulz*

*Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet*

Bei Studien zur C–H-Aktivierung<sup>[1]</sup> zeigten *Stoutland* und *Bergman* 1985 in einer vielbeachteten Arbeit<sup>[2]</sup>, daß nicht nur Alkane und Arene, sondern auch Alkene wie Ethylen mit einem koordinativ ungesättigten Metallzentrum unter oxidativer Addition reagieren. Die aus den in Schema 1 zusammengefaßten Ergebnissen gezogene und durch MO-Rechnungen<sup>[3]</sup> gestützte Schlußfolgerung war, daß bei der Thermolyse von [C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)IrH(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)] in Gegenwart von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> der Ethylen-Komplex 2 das thermodynamisch begünstigte Produkt ist; es ist somit *keine* Zwischenstufe bei der Bildung von 1! *Perutz* et al. konnten wenig später durch spektroskopische Untersuchungen beweisen, daß bei der Photolyse von [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ir(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] in einer Argonmatrix die Hyrido(vinyl)-Verbindung [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)IrH(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)] entsteht, die bei 0°C zu dem Ausgangskomplex [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ir(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] isomerisiert<sup>[4]</sup>.



Schema 1. [Ir] = [C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)Ir].

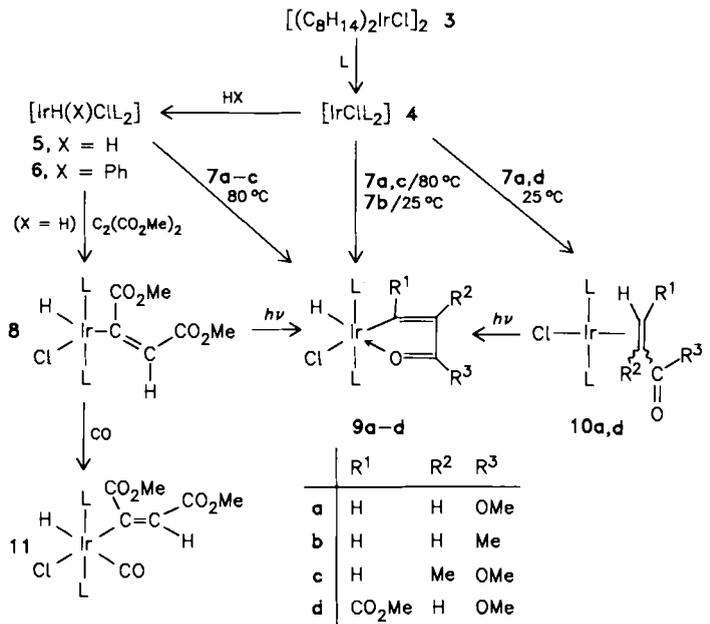
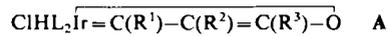
Wir zeigen in der vorliegenden Studie, daß sich die von *Bergman* et al. und *Perutz* et al. gefundene Abstufung der thermodynamischen Stabilität gemäß [Ir](H)(CH=CHR) < [Ir](η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>=CHR) umkehrt, wenn sich die Koordinationsgeometrie am Iridium ändert und die Hyrido(vinyl)metall-Gruppierung durch eine zusätzliche Koordination stabilisiert wird.

Der in situ aus 3 und PiPr<sub>3</sub> hergestellte Komplex 4 reagiert mit H<sub>2</sub> und Benzol zu den fünffach koordinierten Iridium(III)-Verbindungen 5 und 6<sup>[5]</sup>. Während der mit 5 und 6 strukturell vergleichbare Osmiumkomplex [OsHCl(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] Olefine wie z. B. 7a und 7b (siehe Schema 2) bereits bei Raumtemperatur unter Bildung von [OsHCl(CO)(CH<sub>2</sub>=CHX)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = CO<sub>2</sub>Me, COMe) addiert<sup>[6]</sup>, sind 5 und 6 unter gleichen Bedingungen gegenüber 7a–c inert. Bei höherer Temperatur (in Benzol bei 80°C) entstehen langsam in sehr guter Ausbeute die Hyrido(vinyl)-Komplexe 9a–c. Ihre oktaedrische Struktur mit *trans*-ständigen Phosphanliganden, metallgebundenem Hydrid und Koordination der C=O-Gruppe am Metall wird durch die NMR- und IR-Daten belegt<sup>[7]</sup>. Die Beteiligung einer carbenartigen Grenzstruktur A schließen wir aufgrund der chemischen Verschiebung des Signals des

[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. T. Dirnberger,  
Dipl.-Chem. M. Schulz  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert.

α-C-Atoms des Vinyligenanden im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 9b aus<sup>[8]</sup>.

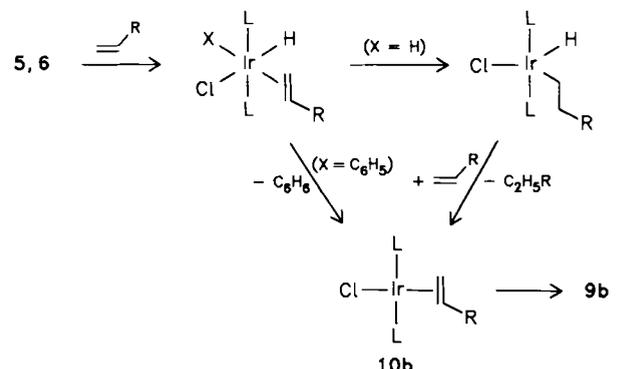


- 7a, CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>Me  
7b, CH<sub>2</sub>=CHCOMe  
7c, CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>Me  
7d, (E)-CH(CO<sub>2</sub>Me)=CH(CO<sub>2</sub>Me)

Schema 2. L = PiPr<sub>3</sub>.

Acetylendicarbonsäuredimethylester reagiert im Gegensatz zu 7a–c mit 5 bereits bei Raumtemperatur. Es entsteht praktisch quantitativ durch Alkin-Insertion in eine der Ir–H-Bindungen die koordinativ ungesättigte, im festen Zustand und in Lösung sehr stabile Verbindung 8, die bei Bestrahlung in Benzol zu 9d umlagert. Hierbei findet wahrscheinlich ein π-π\*-Übergang statt, der zu einer Schwächung der C=C-Bindung des Vinyligenanden und nach Drehung um 180° zu dem Ringschluß führt.

Bei den Umsetzungen von 5 und 6 mit 7b sind als einzige Nebenprodukte 2-Butanon und Benzol nachweisbar. Diese Beobachtung spricht für den in Schema 3 angegebenen Reaktionsmechanismus, der als wichtige Zwischenstufe den zu 9b isomeren Olefin-Komplex 10b berücksichtigt. Der Versuch der Darstellung von 10b aus 4 und 7b in Benzol bei Raumtemperatur führt allerdings quantitativ zu 9b. Im Gegensatz dazu reagieren Acrylsäuremethylester 7a



Schema 3. L = PiPr<sub>3</sub>; R = COMe.

und Fumarsäuredimethylester **7d** mit **4** (ebenfalls C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 25°C) zu den Olefin-Verbindungen **10a** und **10d** (Schema 2). Die spektroskopischen Daten von **10d**<sup>[7]</sup> lassen keine eindeutige Aussage darüber zu, ob die Substituenten an der CC-Doppelbindung *cis*- oder *trans*-ständig sind.

Die Komplexe **10a** und **10d** lagern bei Bestrahlung in Benzol vollständig in die Isomere **9a** bzw. **9d** um. Eine Beteiligung des Solvens ist dabei auszuschließen, da auch in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> die deuteriumfreien Verbindungen entstehen. Die Umwandlung ist visuell sehr gut zu verfolgen, da die Olefin-Komplexe rot, die Hydrido(vinyl)-Verbindungen dagegen farblos (**9a**) oder gelb (**9d**) sind.

Der Komplex **9a** ist ebenfalls durch Erwärmen einer benzolischen Lösung von **4** mit **7a** unter Rückfluß erhältlich. Unter ähnlichen Bedingungen entsteht ausgehend von **4** und **7c** die Verbindung **9c**. Auch bei diesen Reaktionen wird sehr wahrscheinlich als Zwischenstufe ein Olefin-Komplex (**10a** bzw. **10c**) gebildet, der jedoch bei 80°C sehr rasch unter oxidativer Addition zu **9a,c** weiterreagiert.

Eine Rückreaktion von **9a,d** zu **10a,d** findet weder thermisch noch photochemisch statt. Die durch die Chelatbildung bewirkte Stabilisierung der Hydrido(vinyl)metall-Gruppierung zeigt sich auch darin, daß **9a-d** in CO-Atmosphäre inert sind, d.h. in Gegenwart von CO keine Öffnung des Chelatrings unter Spaltung der Ir-O-Bindung eintritt. Im Gegensatz dazu reagiert der zu **9d** isomere Komplex **8** rasch mit CO zu **11**, was mit dem Verhalten anderer fünffach koordinierter Hydridoiridium(III)-Verbindungen übereinstimmt<sup>[5b,9]</sup>.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen naturgemäß noch keine Antwort auf die Frage zu, ob substituierte Olefine CH<sub>2</sub>=CHX oder CH<sub>2</sub>=C(R)X (X = COMe, CO<sub>2</sub>Me) generell mit koordinativ ungesättigten Metallverbindungen bevorzugt zu Hydrido(vinyl)-Komplexen reagieren. Durch Arbeiten von Yamamoto et al. ist bekannt, daß sich bei der Umsetzung von [H<sub>2</sub>Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] mit Methacrylsäureestern CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>R (R = Me, Et, *i*Pr, *n*Bu) unter Abspaltung von PPh<sub>3</sub> und H<sub>2</sub> ebenfalls Metallacyclen des Typs [H(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ru-CH=C(CH<sub>3</sub>)-C(OMe)=O] bilden<sup>[10]</sup>. Neu ist an unseren Befunden also nicht, daß aus einem reaktiven Intermediat wie **4** und einem Olefin eine Hydrido(vinyl)-Verbindung entsteht, sondern daß diese Reaktion nachweislich über Olefin-Metallkomplexe als Primärstufe verläuft. Die bisher meistens beobachtete hohe Energiebarriere für die C-H-Aktivierung komplexgebundener Olefine<sup>[2,3]</sup> wird offensichtlich gesenkt, wenn ein elektronenziehender Substituent an der C=C-Bindung vorhanden ist und aufgrund der Koordinationsgeometrie am Metall eine chelatartige Bindung der entstehenden Vinylgruppe möglich ist. Beispiele für die hohe Bildungstendenz und die thermodynamische Stabilität von Fünfringen des Typs M-C(R)=C(R')-C(R'')=O sind hinreichend bekannt<sup>[11]</sup>. Die Isolierung der Komplexe **10a,d** und ihre Umwandlung in **9a,d** stützt im übrigen die Vermutung, daß die C-H-Aktivierung von Benzol<sup>[5b]</sup> und anderen Arenen<sup>[9b]</sup> mit **4** als elektronenreichem Komplexfragment über eine Adduktbildung verläuft, d.h. primär eine Zwischenstufe [Ir(η<sup>2</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6-n</sub>R<sub>n</sub>)] entsteht.

#### Arbeitsvorschriften

**8**: Eine Lösung von 100 mg (0.18 mmol) **5** in 7 mL Benzol wird bei 25°C unter Rühren mit 26 mg (0.18 mmol) C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> versetzt. Die Lösung wird 5 min gerührt, im Vakuum auf ca. 2 mL eingengt und an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Aktivitätsstufe V) mit Hexan/Benzol (4:1) chromatographiert. Nach Abziehen des Solvens und Waschen mit kaltem Pentan verbleibt ein orangefarbenes, kurzzeitig luftstabiles Kristallpulver; Fp = 118°C (Zers.), Ausbeute 90%, korrekte Elementaranalyse.

**9a-c**: a) Eine Suspension von 120 mg (0.13 mmol) **3** in 10 mL Benzol wird nacheinander mit 86 mg (0.54 mmol) PiPr<sub>3</sub> und 0.26 mmol **7a-c** versetzt. Für die Herstellung von **9b** wird 20 min bei 25°C, für diejenige von **9a** 3 h, von **9c** 6 h bei 80°C unter Rückfluß gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der ölige Rückstand in Hexan/Benzol (2:1) gelöst und die Lösung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Weitere Aufarbeitung wie für **8**. Ausbeute 80-90%. - b) Eine Lösung von 0.18 mmol **5** oder **6** in 5 mL Benzol wird mit 0.40 mmol **7a-c** versetzt und 12 h (**7a,b**) oder 4 d (**7c**) auf 80°C erwärmt. Aufarbeitung wie für a). Ausbeute 75-85%. Farblose (**9a,c**) oder hellgelbe (**9b**), kurzzeitig luftstabile Kristalle; Fp (Zers.) = 167°C (**9a,b**), 192°C (**9c**), korrekte Elementaranalysen.

**9d**: Eine Lösung von 80 mg (0.12 mol) **8** in 5 mL Benzol wird 12 h bestrahlt (Hanovia 450 W). Aufarbeitung wie für **9a-c**, Ausbeute 80%, gelbe luftstabile Kristalle; Fp = 175°C (Zers.), korrekte Elementaranalyse.

**10a,d**: Eine Suspension von 110 mg (0.12 mmol) **3** in 10 mL Benzol wird nacheinander mit 79 mg (0.49 mmol) PiPr<sub>3</sub> und 0.24 mmol **7a,d** versetzt und 10 min bei 25°C gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand aus Pentan (25°C → -78°C) umkristallisiert; Ausbeute 70-80%, rote, kurzzeitig luftstabile Kristalle; Fp (Zers.) = 110°C (**10a**), 121°C (**10d**), korrekte Elementaranalysen. - Bei Bestrahlung in Benzol (**10a**: 3 h; **10d**: 12 h) findet eine Umlagerung in **9a,d** statt; Ausbeute 80%.

Eingegangen am 22. März 1988 [Z 2673]

- [1] Zusammenfassende Literatur: A. H. Janowicz, R. A. Periana, J. M. Buchanan, C. A. Kovac, J. M. Stryker, M. J. Wax, R. G. Bergman, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 13; W. D. Jones, F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1650; M. L. H. Green, D. O'Hare, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 1897; J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* 100 (1985) 41; R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* 85 (1985) 245; I. P. Rothwell, *Polyhedron* 4 (1985) 77; W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 81.
- [2] P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4581.
- [3] J. Silvestre, M. J. Calhorda, R. Hoffmann, P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *Organometallics* 5 (1986) 1841.
- [4] D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1734. Weiteres Beispiel für Umwandlung MH(CH=CHR) → M(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>=CHR) (M = Fe): M. V. Baker, L. D. Field, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7433.
- [5] a) H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* 287 (1985) 395; b) H. Werner, A. Höhn, M. Dziallas, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1090.
- [6] M. A. Esteruelas, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 303 (1986) 221.
- [7] Spektroskopische Daten (ohne NMR-Daten für PiPr<sub>3</sub>-Liganden) **8**: M<sub>r</sub> = 692 (MS); IR (KBr): ν(IrH) = 2374, ν(CO) = 1741, 1706, ν(C=C) = 1571 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 5.88 (s, br, =CH), 3.53 und 3.45 (jeweils s, CO<sub>2</sub>Me), -38.49 (t, J<sub>PH</sub> = 13.1 Hz, IrH); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 68 MHz): δ = 50.65 und 50.91 (jeweils s, OCH<sub>3</sub>), 129.66 (s, CH), 143.80 (s, br, IrC), 166.65 und 174.36 (jeweils s, CO<sub>2</sub>Me). - **9a**: M<sub>r</sub> = 634 (MS); IR (KBr): ν(IrH) = 2262, ν(CO) = 1574 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 90 MHz): δ = 10.51 (d, J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, α-CH), 6.63 (d, J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, β-CH), 3.65 (s, OMe), -26.83 (t, J<sub>PH</sub> = 15.4 Hz, IrH). - **9b**: M<sub>r</sub> = 618 (MS); IR (KBr): ν(IrH) = 2230, ν(CO) = 1539 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 10.72 (d, J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, α-CH), 6.80 (d, J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, β-CH), 2.24 (s, br, COMe), -23.67 (t, J<sub>PH</sub> = 15.8 Hz, IrH); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 68 MHz): δ = 24.89 (s, CH<sub>3</sub>), 133.18 (s, β-CH), 198.81 (t, J<sub>PC</sub> = 6.1 Hz, α-C), 207.05 (s, CCH<sub>3</sub>). - **9c**: M<sub>r</sub> = 648 (MS); IR (KBr): ν(IrH) = 2259, ν(CO) = 1593 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 90 MHz): δ = 9.95 (s, α-CH), 3.65 (s, OMe), 1.80 (s, br, CMe), -26.50 (t, J<sub>PH</sub> = 15.4 Hz, IrH). - **9d**: M<sub>r</sub> = 692 (MS); IR (KBr): ν(IrH) = 2306, ν(CO) = 1709, 1589 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 6.72 (t, J<sub>PH</sub> = 1.3 Hz, β-CH), 3.82 und 3.57 (jeweils s, CO<sub>2</sub>Me und OMe), -27.86 (t, J<sub>PH</sub> = 15.1 Hz, IrH); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 68 MHz): δ = 51.22 und 52.95 (jeweils s, OCH<sub>3</sub>), 122.26 (s, β-CH), 176.39 und 182.08 (jeweils s, CO<sub>2</sub>Me und COMe), 178.92 (t, J<sub>PC</sub> = 6.8 Hz, α-C). - **10a**: M<sub>r</sub> = 634 (MS); IR (KBr): ν(CO) = 1716 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz): δ = 3.58, 2.51 und 1.76 (jeweils m, =CH), 3.42 (s, CO<sub>2</sub>Me). - **10d**: IR (KBr): ν(CO) = 1704 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ = 3.82 (t, J<sub>PH</sub> = 6.3 Hz, =CH), 3.45 (s, CO<sub>2</sub>Me); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 68 MHz): δ = 51.43 (s, OCH<sub>3</sub>), 133.33 (s, br, CHCO<sub>2</sub>Me), 174.01 (s, CO<sub>2</sub>Me).
- [8] Für <sup>13</sup>C-NMR-Daten oktaedrischer Carbeniridium-Komplexe siehe: A. J. Hartshorn, M. F. Lappert, K. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 348; M. A. Gallop, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* 25 (1986) 121; J. M. O'Connor, L. Pu, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7578.
- [9] a) A. Höhn, *Dissertation*, Universität Würzburg 1986; b) M. Dziallas, *Dissertation*, Universität Würzburg 1988.
- [10] S. Komiya, T. Ito, M. Cowie, A. Yamamoto, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3874.
- [11] Neuere Arbeiten: H. G. Alt, H. E. Engelhardt, U. Thewalt, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* 288 (1985) 165; H. Werner, R. Weinand, H. Otto, *ibid.* 307 (1986) 49; M. Cariou, M. M. Kubicki, R. Kergoat, J. E. Guerschais, P. L'Haridon, *ibid.* 304 (1986) 127; M. I. Bruce, A. Catlow, M. G. Humphrey, G. A. Koutsantonis, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, *ibid.* 338 (1988) 59.