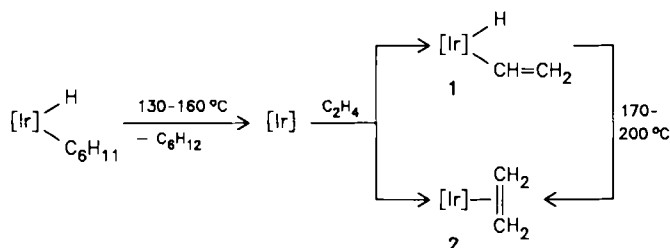


Darstellung oktaedrischer Hyrido(vinyl)iridium(III)-Komplexe durch C–H-Addition: Beispiel einer thermodynamisch begünstigten Umwandlung [M(CHR=CHX)] → [M(H)(CR=CHX)]**

Von Helmut Werner*, Thomas Dirnberger und
Michael Schulz

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Studien zur C–H-Aktivierung^[1] zeigten Stoutland und Bergman 1985 in einer vielbeachteten Arbeit^[2], 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^[3] gestützte Schlußfolgerung war, daß bei der Thermolyse von [C₅Me₅(PMe₃)IrH(C₆H₁₁)] in Gegenwart von C₂H₄ 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 [C₅H₃Ir(C₂H₄)₂] in einer Argonmatrix die Hyrido(vinyl)-Verbindung [C₅H₃(C₂H₄)IrH(C₂H₃)] entsteht, die bei 0°C zu dem Ausgangskomplex [C₅H₃Ir(C₂H₄)₂] isomerisiert^[4].

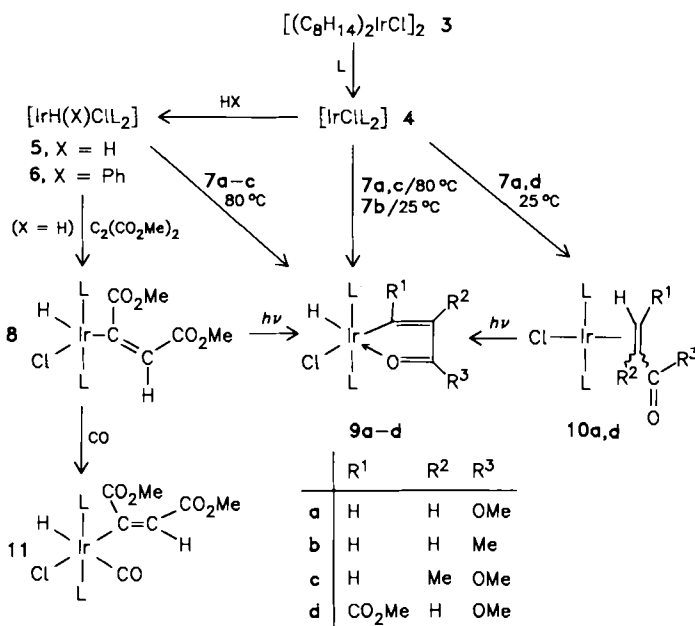
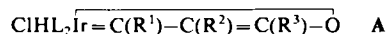


Schema 1. [Ir] = [C₅Me₅(PMe₃)Ir].

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](η²-CH₂=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 PiPr₃ hergestellte Komplex 4 reagiert mit H₂ und Benzol zu den fünffach koordinierten Iridium(III)-Verbindungen 5 und 6^[5]. Während der mit 5 und 6 strukturell vergleichbare Osmiumkomplex [OsHCl(CO)(PiPr₃)₂] Olefine wie z.B. 7a und 7b (siehe Schema 2) bereits bei Raumtemperatur unter Bildung von [OsHCl(CO)(CH₂=CHX)(PiPr₃)₂] (X = CO₂Me, COMe) addiert^[6], 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^[7]. Die Beteiligung einer carbenartigen Grenzstruktur A schließen wir aufgrund der chemischen Verschiebung des Signals des

α-C-Atoms des Vinyligenanden im ¹³C-NMR-Spektrum von 9b aus^[8].

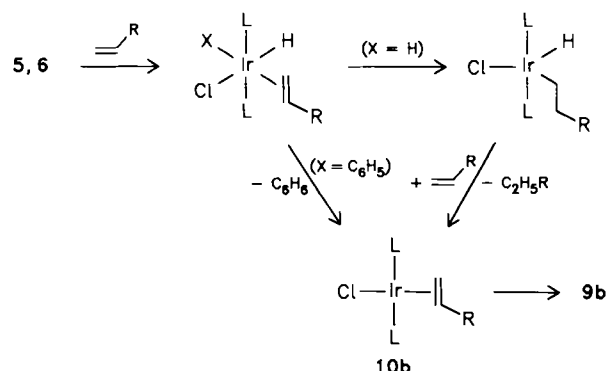


- 7a, CH₂=CHCO₂Me
7b, CH₂=CHCOMe
7c, CH₂=C(CH₃)CO₂Me
7d, (E)-CH(CO₂Me)=CH(CO₂Me)

Schema 2. L = PiPr₃.

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 = PiPr₃; R = COMe.

[*] 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.

und Fumarsäuredimethylester **7d** mit **4** (ebenfalls C_6H_6 , $25^\circ C$) zu den Olefin-Verbindungen **10a** und **10d** (Schema 2). Die spektroskopischen Daten von **10d**^[7] 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_6D_6 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 $80^\circ C$ 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^[5b,9].

Die vorliegenden Ergebnisse lassen naturgemäß noch keine Antwort auf die Frage zu, ob substituierte Olefine $CH_2=CHX$ oder $CH_2=C(R)X$ ($X = COMe, CO_2Me$) 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 $[H_2Ru(PPh_3)_4]$ mit Methacrylsäureestern $CH_2=C(CH_3)CO_2R$ ($R = Me, Et, iPr, nBu$) unter Abspaltung von PPh_3 und H_2 ebenfalls Metallacyclen des Typs $[H(PPh_3)_3Ru-CH=C(CH_3)-C(OMe)=O]$ bilden^[10]. 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^[2,3] 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^[11]. Die Isolierung der Komplexe **10a,d** und ihre Umwandlung in **9a,d** stützt im übrigen die Vermutung, daß die C-H-Aktivierung von Benzol^[5b] und anderen Arenen^[9b] mit **4** als elektronenreichem Komplexfragment über eine Adduktbildung verläuft, d.h. primär eine Zwischenstufe $[Ir(\eta^2-C_6H_6-nR_n)]$ entsteht.

Arbeitsvorschriften

8: Eine Lösung von 100 mg (0.18 mmol) **5** in 7 mL Benzol wird bei $25^\circ C$ unter Rühren mit 26 mg (0.18 mmol) $C_2(CO_2Me)_2$ versetzt. Die Lösung wird 5 min gerührt, im Vakuum auf ca. 2 mL eingengt und an Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe V) mit Hexan/Benzol (4:1) chromatographiert. Nach Abziehen des Solvens und Waschen mit kaltem Pentan verbleibt ein orangefarbenes, kurzzeitig luftstabilisiertes Kristallpulver; $Fp = 118^\circ C$ (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) $PiPr_3$ und 0.26 mmol **7a-c** versetzt. Für die Herstellung von **9b** wird 20 min bei $25^\circ C$, für diejenige von **9a** 3 h, von **9c** 6 h bei $80^\circ C$ unter Rückfluß gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der ölige Rückstand in Hexan/Benzol (2:1) gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (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 $80^\circ C$ erwärmt. Aufarbeitung wie für a). Ausbeute 75-85%. Farblose (**9a,c**) oder hellgelbe (**9b**), kurzzeitig luftstabile Kristalle; Fp (Zers.) = $167^\circ C$ (**9a,b**), $192^\circ C$ (**9c**), korrekte Elementaranalysen.

9d: Eine Lösung von 80 mg (0.12 mmol) **8** in 5 mL Benzol wird 12 h bestrahlt (Hanovia 450 W). Aufarbeitung wie für **9a-c**, Ausbeute 80%, gelbe luftstabile Kristalle; $Fp = 175^\circ C$ (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) $PiPr_3$ und 0.24 mmol **7a,d** versetzt und 10 min bei $25^\circ C$ gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand aus Pentan ($25^\circ C \rightarrow -78^\circ C$) umkristallisiert; Ausbeute 70-80%, rote, kurzzeitig luftstabile Kristalle; Fp (Zers.) = $110^\circ C$ (**10a**), $121^\circ C$ (**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 $MH(CH=CHR) \rightarrow M(\eta^2-CH_2=CHR)$ ($M = Fe$): 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 $PiPr_3$ -Liganden) **8**: $M_r = 692$ (MS); IR (KBr): $\nu(IrH) = 2374$, $\nu(CO) = 1741$, 1706 , $\nu(C=C) = 1571$ cm^{-1} ; 1H -NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): $\delta = 5.88$ (s, br, =CH), 3.53 und 3.45 (jeweils s, CO_2Me), -38.49 (t, $J_{PH} = 13.1$ Hz, IrH); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 68 MHz): $\delta = 50.65$ und 50.91 (jeweils s, OCH_3), 129.66 (s, CH), 143.80 (s, br, IrC), 166.65 und 174.36 (jeweils s, CO_2Me). - **9a**: $M_r = 634$ (MS); IR (KBr): $\nu(IrH) = 2262$, $\nu(CO) = 1574$ cm^{-1} ; 1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 10.51$ (d, $J_{HH} = 7.3$ Hz, α -CH), 6.63 (d, $J_{HH} = 7.3$ Hz, β -CH), 3.65 (s, OMe), -26.83 (t, $J_{PH} = 15.4$ Hz, IrH). - **9b**: $M_r = 618$ (MS); IR (KBr): $\nu(IrH) = 2230$, $\nu(CO) = 1539$ cm^{-1} ; 1H -NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): $\delta = 10.72$ (d, $J_{HH} = 7.3$ Hz, α -CH), 6.80 (d, $J_{HH} = 7.3$ Hz, β -CH), 2.24 (s, br, COMe), -23.67 (t, $J_{PH} = 15.8$ Hz, IrH); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 68 MHz): $\delta = 24.89$ (s, CH_3), 133.18 (s, β -CH), 198.81 (t, $J_{PC} = 6.1$ Hz, α -C), 207.05 (s, CCH_3). - **9c**: $M_r = 648$ (MS); IR (KBr): $\nu(IrH) = 2259$, $\nu(CO) = 1593$ cm^{-1} ; 1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 9.95$ (s, α -CH), 3.65 (s, OMe), 1.80 (s, br, CMe), -26.50 (t, $J_{PH} = 15.4$ Hz, IrH). - **9d**: $M_r = 692$ (MS); IR (KBr): $\nu(IrH) = 2306$, $\nu(CO) = 1709$, 1589 cm^{-1} ; 1H -NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): $\delta = 6.72$ (t, $J_{PH} = 1.3$ Hz, β -CH), 3.82 und 3.57 (jeweils s, CO_2Me und OMe), -27.86 (t, $J_{PH} = 15.1$ Hz, IrH); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 68 MHz): $\delta = 51.22$ und 52.95 (jeweils s, OCH_3), 122.26 (s, β -CH), 176.39 und 182.08 (jeweils s, CO_2Me und COMe), 178.92 (t, $J_{PC} = 6.8$ Hz, α -C). - **10a**: $M_r = 634$ (MS); IR (KBr): $\nu(CO) = 1716$ cm^{-1} ; 1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 3.58$, 2.51 und 1.76 (jeweils m, =CH), 3.42 (s, CO_2Me). - **10d**: IR (KBr): $\nu(CO) = 1704$ cm^{-1} ; 1H -NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): $\delta = 3.82$ (t, $J_{PH} = 6.3$ Hz, =CH), 3.45 (s, CO_2Me); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 68 MHz): $\delta = 51.43$ (s, OCH_3), 133.33 (s, br, $CHCO_2Me$), 174.01 (s, CO_2Me).
- [8] Für ^{13}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. Guerchais, 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.