

Nach den Wade-Mingos-Elektronenzählregeln^[11] ergeben sich für **1** sechs und für **2** und **3** sieben Gerüstelektronenpaare und damit eine *nido*-Gerüststruktur. Extended-Hückel-MO-Rechnungen am sternförmig aufgebauten [(OC)₅W]₃As₂^[12] mit drei 16-Valenzelektronen(VE)-W(CO)₅-Fragmenten ergaben, daß hier :As≡As: als 6e-Donor (4 × π, 2 × σ) fungiert. Überträgt man diese Bindungsbeschreibung auf **2**, wären hier formal das 14 VE-W(CO)₄-Fragment sowie zwei 15 VE-Cp-Ni-Fragmente an eine :P≡P:-Einheit gebunden; zur Erreichung von 18 VE pro Metallatom bedürfte es dann noch der Knüpfung von zwei Ni-W-Bindungen zur Bildung der tetragonalen Pyramide bei **2**.

Arbeitsvorschriften

2: Zu 87 mg (0.135 mmol) **1** [13], gelöst in ca. 5 mL frisch destilliertem THF, gibt man eine Lösung von [W(CO)₅(thf)], die durch 30 min Bestrahen (150-W-Quecksilberhochdrucklampe) von 71 mg (0.202 mmol) [W(CO)₆] in 70 mL frisch destilliertem THF hergestellt wurde. Man rührt bei Raumtemperatur, wobei die Reaktionslösung zunächst tiefbraun und nach ca. 10–15 min leuchtend neongrün wird (schwache CO-Entwicklung!). Nach 20 min wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der Reaktionsrückstand mit einem Spatel von der Glaswand gekratzt und auf eine Kieselgel-Petrolether-Säule (30 × 2 cm) übergeführt. Letzte Reste des Reaktionsrückstandes werden mit wenig Petrolether auf die Säule aufgetragen. Mit Petrolether-Toluol (20:1) eluiert man eine leuchtend grüne Fraktion, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels 114 mg (90% bezogen auf **1**) **2** (dunkelgrünes Pulver) zurückbleiben, die sich aus wenig 80 °C heißem Heptan bei langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur umkristallisieren lassen und grün schimmernde Kristallnadelchen bilden.

3: Eine Lösung von 34 µL (0.152 mmol) (Me₃Si)₂O₂ in 10 mL Diethylether wird innerhalb von 10 min zu einer Lösung von 36 mg (0.038 mmol) **2** in 15 mL Diethylether getropft. Anschließend wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein allmählicher Farbwechsel von leuchtend grün über dunkelgrün nach rot erfolgt. Die Reaktionslösung wird im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende Rückstand mit wenig Petrolether auf eine mit Kieselgel (Aktivitätsstufe II) gepackte Säule (30 × 1.5 cm) aufgetragen. Bei der Chromatographie eluiert man mit Petrolether-Ether (7:1) zunächst Spuren (< 1 mg) einer schwach grünen Fraktion (monooxidierter **2**), danach **3** als dunkelrote Fraktion. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum verbleiben 22 mg (60% bezogen auf umgesetztes **2**) **3**, die – aus wenig Hexan umkristallisiert – schwarze, quaderförmige Kristalle ergeben.

Eingegangen am 11. März 1991 [Z 4487]

CAS-Registry-Nummern:

1, 133966-85-5; **2**, 133966-86-6; **3**, 133983-39-8; [W(CO)₅(thf)], 36477-75-5; (Me₃Si)₂O₂, 5796-98-5.

- [1] Neueste Übersicht: D. M. P. Mingos, D. J. Sherman, *Adv. Inorg. Chem.* **34** (1989) 293.
 [2] H. E. Matthews, P. A. Feldman, P. F. Bernath, *Astrophys. J.* **312** (1987) 358.
 [3] a) L. L. Lohr, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 5569; b) J. E. Butler, K. Kawaguchi, E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **101** (1983) 161; c) L. Andrews, M. McCluskey, Z. Mielke, R. Withnall, *J. Mol. Struct.* **222** (1990) 95, zit. Lit.
 [4] a) **1** kristallisiert monoklin, $P2_1/c$; $a = 12.465(1)$, $b = 15.786(1)$, $c = 17.629(2)$ Å, $\beta = 96.62(1)^\circ$, $Z = 4$, 5039 unabhängige Reflexe ($\text{MoK}\alpha$: $1.5^\circ \leq \theta \leq 25.0^\circ$), davon 3651 beobachtet mit $I \geq 2\sigma(I)$; 343 Parameter, $R = 0.064$, $R_w = 0.078$ [4d]; b) **2**: $P2_1/n$; $a = 13.019(2)$, $b = 17.586(3)$, $c = 18.557(3)$ Å, $\beta = 106.62(1)^\circ$, $Z = 4$, 4751 unabhängige Reflexe ($\text{MoK}\alpha$: $0.5^\circ \leq \theta \leq 22.5^\circ$), davon 3981 beobachtet mit $I \geq 2\sigma(I)$; 424 Parameter, $R = 0.045$, $R_w = 0.055$ [4d]; c) **3**: triklin, $P\bar{1}$; $a = 12.724(8)$, $b = 17.996(10)$, $c = 10.412(9)$ Å, $\alpha = 98.87(5)^\circ$, $\beta = 111.34(5)^\circ$, $\gamma = 90.61(5)^\circ$, $Z = 2$, 5690 unabhängige Reflexe ($\text{MoK}\alpha$: $1.5^\circ \leq \theta \leq 22.5^\circ$), davon 3649 beobachtet mit $I \geq 2\sigma(I)$; 383 Parameter, $R = 0.058$, $R_w = 0.060$ [4d]. d) Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit den Programmsystemen SHELXS-86, SHELXL-76. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55342, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [5] ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, C₆D₅H als int. Stand): $\delta(\text{CH}) = 5.19$ (s, 2 H) **1**, 4.93 (s, 2 H) **2**, 4.80 (s, 2 H) **3**; $\delta(\text{CHMe}_2) = 2.98$ (sept., 4 H; ³J(HH) = 6.8 Hz), 2.65 (sept., 4; ³J(HH) = 7.2) **1**, 2.81 (sept., 4 H; ³J(HH) = 6.8), 2.71 (sept., 4 H; ³J(HH) = 7.2) **2**, 3.15 (sept., 4 H; ³J(HH) = 7.1), 3.00 (sept., 4 H; ³J(HH) = 6.8) **3**; $\delta(\text{CHMe}_2) = 1.53$, 1.15 (jeweils d, jeweils 12 H; ³J(HH) = 6.8), 1.48, 1.26 (d, 12 H; ³J(HH) = 7.2) **1**; 1.42, 1.20 (d, 12 H; ³J(HH) = 7.2), 1.21, 1.13 (jeweils d, jeweils 12 H; ³J(HH) = 6.8) **2**; 1.54, 1.45 (d, 12 H; ³J(HH) = 7.1), 1.48, 0.83 (jeweils d, jeweils 12 H; ³J(HH) = 6.8) **3**.

- [6] Neueste Übersicht: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1104.
 [7] Vgl. dazu den kurzen Si...Si-Abstand von 2.31 Å im Tetramesitylcyclodisiloxan (M. J. Michalczyk, M. J. Fink, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *Organometallics* **5** (1986) 531) und dessen theoretische Deutung (R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6577; C. Liang, L. C. Allen, *ibid.* **113** (1991) 1878).
 [8] a) P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 7; b) M. Driess, A. D. Fanta, D. Powell, R. West, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1038.
 [9] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711.
 [10] O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1355.
 [11] Siehe beispielsweise: K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18** (1976) 1; D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 311.
 [12] B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **226** (1982) C5.
 [13] J. Braun, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1990.

Photokatalyse des Wassergasprozesses in homogener Phase unter Normalbedingungen durch kationische Iridium(III)-Komplexe**

Von Raymond Ziessel*

Der Wassergasprozeß (WGP), d. h. die Umsetzung von CO mit H₂O unter Bildung von CO₂ und H₂ [Gl. (a), $\Delta H_{298}^\circ = -41 \text{ kJ mol}^{-1}$], ist eine wichtige industrielle Reaktion. Praktische Anwendung findet dieser Prozeß bei der



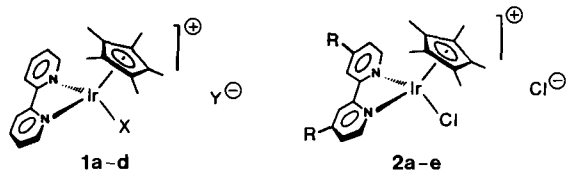
Herstellung von H₂ und beim Entfernen von CO, das technische Gase, die bei katalytischen Verfahren eingesetzt werden (z. B. bei der Haber-Bosch-Synthese von NH₃), verunreinigt^[1]. Konventionelle Heterogenkatalysatoren^[2] auf der Basis von Chrom-aktiviertem Eisenoxid oder Cobalt-Molybdän-Oxiden sind nur bei hohen Temperaturen und Drücken aktiv ($T > 400^\circ\text{C}$, $p > 200 \text{ atm CO}$). Homogenkatalysatoren auf der Basis von Metallcarbonylen des Typs M(CO)₆^[3] arbeiten bei mildereren Bedingungen (180 °C, 35 atm) in alkalischem oder saurem Milieu. Vor kurzem wurde gezeigt, daß Ir^I-^[4] und Ru^{II}-Komplexe^[5–6] den thermischen WGP bei 100 °C, 1 atm oder bei 20–80 °C, 1–35 atm effizient katalysieren. Der photochemische WGP gelingt mit den Heterogenkatalysatoren TiO₂^[7] und ZnS^[8], aber ein echter homogener photochemischer WGP wurde trotz vieler Versuche mit Bipyridin-Ru^{II}-Komplexen^[9] noch nicht gefunden.

Aufgrund der Thermodynamik des Wassergasprozesses ist es von Bedeutung, katalytische Systeme zu finden, die bei niedrigen Temperaturen aktiv sind. Reaktion (a) ist zwar bei Raumtemperatur exergonisch ($\Delta G_{298}^\circ = -28 \text{ kJ mol}^{-1}$), die Gibbs-Energie wird aber bei Temperaturerhöhung durch den negativen Entropieterm ($S_{298}^\circ = 42 \text{ J K}^{-1}$) ungünstiger. Mit effizienten, bei Raumtemperatur aktiven Katalysatoren könnte man außerdem durch die Verwendung von flüssigem Wasser anstelle von Wasserdampf viel Energie sparen. Wir berichten hier über den ersten hocheffizienten photochemischen Wassergasprozeß, der unter extrem milden Bedingun-

[] Dr. R. Ziessel
 Ecole Européenne des Hautes Etudes des Industries Chimiques de
 Strasbourg IPCMS/GMI
 1, rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)

[] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert. Wir möchten Professor V. Balzani und K. J. Watson für hilfreiche und anregende Diskussionen sowie Dr. C. de Bellefon für die Aufnahme der FT-IR-Spektren danken.

gen abläuft (Raumtemperatur, Normaldruck, neutraler pH-Wert, sichtbares Licht) und von Pentamethylcyclopentadienyl(Cp*)-Ir^{III}-Komplexen mit neuartig 4,4'-substituierten Bipyridinliganden L katalysiert wird, sowie über mechanistische Untersuchungen.



Schema 1. Ir^{III}-Katalysatoren für den Wassergasprozeß. **1a**, X = Y = Cl; **1b**, X = Y = CF₃SO₃; **1c**, X = H, Y = B(C₆H₅)₄; **1d**, X = OH, Y = CF₃SO₃; **2a**, R = COOH; **2b**, R = COO⁺iPr; **2c**, R = Br; **2d**, R = NO₂; **2e**, R = NMe₂.

Die Komplexe vom Typ [Cp*Ir(L)Cl]⁺Cl⁻ **2** (Schema 1) wurden nahezu quantitativ durch die Reaktion von [{Cp*IrCl(μ-Cl)}₂]¹¹⁰ mit zwei Äquivalenten des 4,4'-substituierten Liganden in Dimethylformamid erhalten (Substituenten R = COOH^[11], COO⁺iPr^[12], Br^[13], NO₂^[14], NMe₂^[13, 15]). Sie wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung des Rohprodukts in Acetonitril umkristallisiert. **1b** wurde quantitativ durch Reaktion von **1a** mit zwei Äquivalenten Silbertrifluormethansulfonat in Acetonitril hergestellt. Die Zusammensetzungen der Verbindungen wurden durch ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-Spektroskopie und FAB⁺-Massenspektrometrie (FAB⁺ = positive fast atom bombardment) (Tabelle 1) sowie durch Elementaranalysen bestätigt. Bestrahlt man **1a-d** und **2a-c,e** bei

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-spektroskopische (in CD₃CN bei 200.1 MHz (¹H) und 50.3 MHz (¹³C)) und massenspektrometrische (FAB⁺) Daten für die Komplexe **1a-d** und **2a-e**.

Komplex	δ(¹ H) [a]	δ(¹³ C{ ¹ H}) [a]	m/z [b]
1a	1.67	90.35 8.68	519.0
1b	1.69	89.52 9.36	633.1
1c	1.93	91.44 9.52	484.0
1d	1.70	90.89 9.11	501.1
2a	1.72	89.49 9.42	607.1
2b	1.68	91.45 8.89	691.2
2c	1.64	90.77 8.74	676.8
2d	1.70	92.29 8.90	609.0
2e	1.61	88.03 8.67	605.3

[a] Chemische Verschiebungen der Signale des Cp*-Liganden. [b] m-Nitrobenzylalkohol als Matrix. Bei allen Verbindungen kann der Molekülion-Peak mit dem erwarteten Isotopenmuster (ca. 35% ¹⁹¹Ir und 65% ¹⁹³Ir) detektiert werden sowie ein Peak, der der Abgabe des koordinierten Chlorids (**1a**, **2a-e**), Triflats (**1b**) oder Hydroxids (**1d**) entspricht.

25°C mit sichtbarem Licht in Gegenwart von CO (1 atm) und H₂O, so können CO₂ und H₂ gaschromatographisch nachgewiesen werden (Tabelle 2). Bei allen Komplexen wurde ein deutlicher Einfluß des pH-Werts auf die katalytische Aktivität gefunden (Abb. 1 links); dies beweist, daß sowohl die CO-Oxidation (begünstigt in basischem Milieu) als auch die H₂-Bildung (beschleunigt in saurem Milieu) kinetisch wichtige Reaktionen sind. Abbildung 1 rechts zeigt, daß die Geschwindigkeit der H₂-Bildung mit steigender Katalysatorkonzentration zunimmt. Wird der Katalysator **2a** im

Tabelle 2. Photochemischer WGP, katalysiert durch die Komplexe **1a-d** und **2a-e** bei 1 atm CO-Druck, Raumtemperatur und verschiedenen pH-Werten [a].

Komplex	pH [b]	V _{H₂} [mL]	n [c]
1a , 1c oder 2a [d]	7.0	—	—
1a	5.0	0.6	3
	7.0	1.1	6
	9.0	0.6	3
1b	7.0	1.1	6
1c	7.0	0.4	3
1d	7.0	1.1	6
2a	5.0	3.3	16
	7.0	12.3	58
	9.0	11.0	52
	11.0	7.6	36
2b	2.0	1.5	8
	5.0	4.2	22
	7.0	—	—
2c	2.6	0.3	1
	5.0	1.2	6
	7.0	0.6	3
2d [e]	5.0	Spuren	—
	7.0	Spuren	—
	9.0	Spuren	—
2e	5.0	—	—
	7.0	0.5	3
	9.0	1.2	6

[a] 2 h Bestrahlung mit weißem Licht (λ > 400 nm). [b] Eingestellt unter Verwendung eines 0.01 M Phosphatpuffers; [c] n = Gesamt-Turnover, berechnet durch Division der Anzahl der Mole H₂ durch die Anzahl der Mole des Ausgangskomplexes. [d] Dunkelreaktion mit einer Kontaktzeit von 15 h. [e] Entfärbung der Lösung nach einigen Minuten Bestrahlung.

Konzentrationsbereich von 0.045–0.20 mM eingesetzt, so hat die Reaktion eine Geschwindigkeitsabhängigkeit erster Ordnung von der Katalysatorkonzentration; die berechnete Geschwindigkeitskonstante beträgt 0.34 h⁻¹.

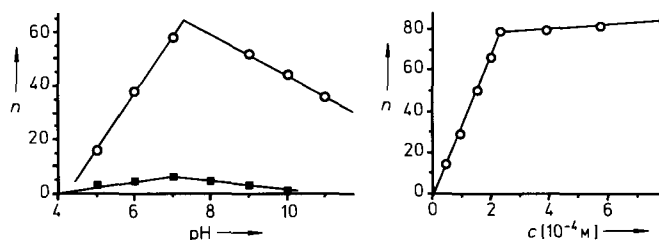


Abb. 1. Links: Der Einfluß des pH-Werts auf die Turnover-Zahl n der photochemischen WGP (2.3 × 10⁻⁴ M Katalysator, o Komplex **2a** und ■ Komplex **1a**, 1 atm CO, 15°C, Bestrahlungszeit 2 h). Rechts: Der Einfluß der Katalysatorkonzentration c (Komplex **2a**) auf n (15°C, 1 atm CO, pH 7.0, Bestrahlungszeit 2 h).

Die katalytische Aktivität steigt einerseits beachtlich an, wenn der bpy-Ligand (**1a**) mit elektronenziehenden Gruppen wie COOH (**2a**) oder COO⁺iPr (**2b**) substituiert wird; andererseits nimmt sie drastisch ab, wenn elektronenschiebende Substituenten wie NMe₂ (**2e**) eingeführt werden. Dies läßt den Schluß zu, daß die Art der Substituenten in 4,4'-Stellung des Bipyridins über einen elektronischen Effekt einen großen Einfluß auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dieses Prozesses ausüben. Das Fehlen der katalytischen Aktivität beim NO₂-substituierten Komplex **2d** beruht auf einer photolytischen Hydrolyse der NO₂-Gruppe, die zur Abspaltung des Bipyridin-Liganden führt. Dies kann anhand des Verschwindens der Metall-Ligand-Charge-Transfer-Bande im UV/VIS-Absorptionsspektrum verfolgt werden. Interessant ist ferner, daß die Effizienz des katalytischen Prozesses wohl nicht durch den thermischen Austausch von Cl⁻ durch CO eingeschränkt wird. Die Verwen-

dung von labileren Liganden (CF_3SO_3^- in Komplex **1b**) hat keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Tabelle 2).

Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Bildung von H_2 wurde zwischen 15 und 45°C anhand der Komplexe **1a** und **2a** untersucht; die Ergebnisse (die Auftragung von $\ln r$ gegen $1/T$) sind in Abbildung 2 zusammengefaßt. Als Aktivierungsenergien E_a wurden 29.6 kJ mol^{-1}

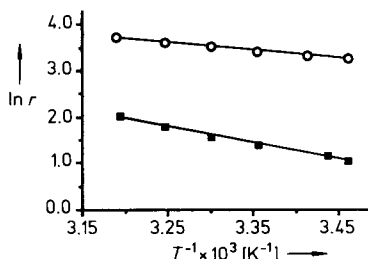
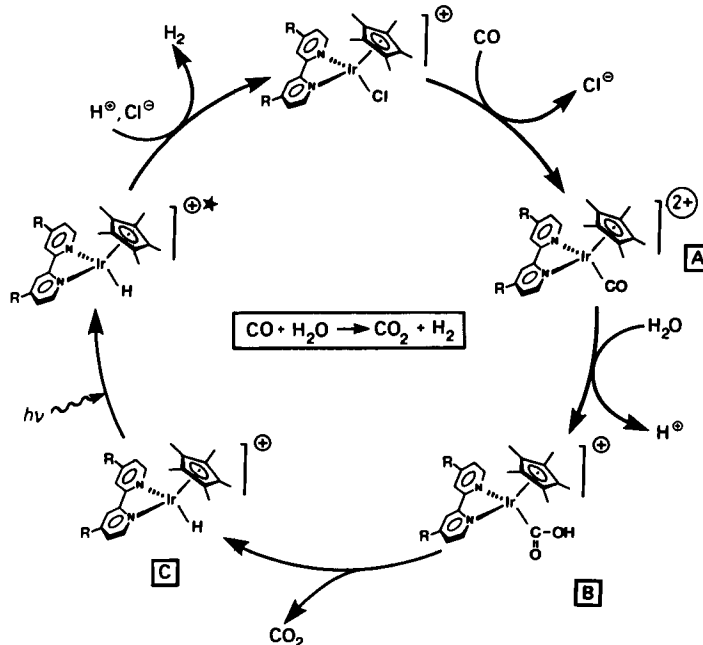


Abb. 2. Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit r [M min^{-1}] des photochemischen WGP ($2.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ Katalysator, o Komplex **2a** und ■ Komplex **1a**, 1 atm CO , pH 7.0, Bestrahlungszeit 1 h).

(**1a**) und 14.6 kJ mol^{-1} (**2a**) bestimmt. Unter der Voraussetzung, daß der photochemische Schritt eine sehr niedrige Aktivierungsenergie hat^[16], zeigen die Meßwerte in Abbildung 2 beim Vergleich mit ähnlichen literaturbekannten Werten, die bei thermischen WGP erhalten wurden^[17], daß die Decarboxylierung der Zwischenverbindung **B** der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (Schema 2). Bei Systemen mit höheren Aktivierungsenergien ($96\text{--}100 \text{ kJ mol}^{-1}$) ist nicht mehr die Decarboxylierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, sondern die reduktive Eliminierung von H_2 ^[4, 18]. Ist der bpy-Chelatligand mit einer elektronenziehenden Gruppe substituiert, verringert sich die E_a auf die Hälfte und begünstigt so die Decarboxylierung des Intermediats. Dies deckt sich mit der Tatsache, daß klassische organische Säuren wesentlich leichter zu decarboxylieren sind, wenn das Molekül eine zusätzliche elektronenziehende Gruppe enthält^[19, 20].

Aufgrund der oben genannten Beobachtungen sowie von ^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen, die in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen mit markiertem ^{13}CO durchgeführt wurden, möchten wir einen Vorschlag zum Mechanismus des von $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{L})\text{Cl}]^+$ katalysierten WGP machen (Schema 2). Er beinhaltet die Bildung eines hochreaktiven $\text{CO-Ir}^{\text{III}}$ -Komplexes (Zwischenverbindung **A**), der durch Verdrängung von Cl^- durch CO gebildet wird. Diese Verbindung konnte zwar nicht isoliert werden, doch erfolgte eine Charakterisierung durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie ($\delta = 178.2$ (aus **1a**) und 163.1 (aus **2a**) mit CD_3CN als internem Standard), FT-IR-Spektroskopie ($\nu_{\text{CO}} = 2069 \text{ cm}^{-1}$ (aus **1a**) und 2095 cm^{-1} (aus **2a**) in D_2O) und UV/VIS-Absorptionsspektroskopie (breite Banden bei 402 nm (aus **1a**) und 410 nm (aus **2a**)). Ein nucleophiler Angriff von Wasser an dieser Carbonylgruppe ergibt die Carboxy-Zwischenstufe **B**, deren Bildung auch stark durch eine elektronenziehende Gruppe am bpy-Liganden begünstigt werden könnte. Die Herstellung von ähnlichen Carboxy-bpy- Ir^{III} -Derivaten^[21] und Austauschreaktionen von Sauerstoff aus Wasser mit dem Carbonyl-Sauerstoff eines kationischen Komplexes^[22] wurden vor kurzem beschrieben. Die Decarboxylierung von **B** (der geschwindigkeitsbestimmende Schritt) liefert einen Hydrido- Ir^{III} -Komplex **C**^[23, 24], der beim Bestrahlen und Protieren H_2 und den Ausgangskomplex freisetzt. Die photochemische Natur dieses letzten Schritts wurde wie folgt bewiesen: 1) Im Dunkeln entwickelte sich kein H_2 . 2) Wenn **1a**,

2a, b im Dunkeln unter 1 atm CO in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen aufbewahrt werden, zeigen die ^1H -NMR-Spektren der Lösungen Peaks bei $\delta = -11.4$, -11.8 bzw. -12.09 für das Hydrido-Intermediat **C**. Diese Signale verschwinden nach kurzzeitiger Photolyse. 3) Löst man $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{bpy})(\text{H})]^+$ ^[23, 24] unter Vakuum im Dunkeln in einer Phosphatpufferlösung bei pH 7, so wird kein H_2 gebildet. Beim Bestrahlen entwickeln sich jedoch stöchiometrische Mengen von H_2 . All diese Beobachtungen bestätigen, daß die Bildung von H_2 bei Bestrahlung rasch erfolgt.



Schema 2. Postulierter Reaktionsmechanismus für die Homogenkatalyse des photochemischen WGP durch Ir^{III} -Komplexe.

Die Möglichkeit, daß **B** durch CO -Insertion in eine $\text{Ir}^{\text{III}}\text{--OH}$ -Bindung gebildet wird, wurde ausgeschlossen, da Komplex **1d** weder thermisch noch photochemisch mit Kohlenmonoxid reagiert.

Experimentelles

Der WGP wurde in einem thermostatisierten 30-mL-Schlenk-Rohr, das 10 mL einer 0.01 M Phosphatpufferlösung (pH 2 bis 13) und **1a–d** oder **2a–e** (0.45×10^{-4} bis $7.9 \times 10^{-4} \text{ M}$) enthält, durchgeführt. Das thermische Gleichgewicht (im Bereich von $5\text{--}60^\circ\text{C}$) wurde durch die Zirkulation von Wasser/Ethylenglycol in einem doppelwandigen Schlenk-Rohr sichergestellt. Das Rohr samt Inhalt wurde durch drei Ausfrier-/Abpump-/Auftau-Cyclen entgast; der Binnendruck wurde mit CO (Reinheit 99.94%) auf 1 atm eingestellt. Die Bestrahlung erfolgte mit einer 250-W-Halogenlampe (Diaprojektor), die auf die Lösung fokussiert wurde. Gasförmige Proben wurden gaschromatographisch analysiert. Die abgeschmolzenen NMR-Röhrchen (5 oder 10 mm Durchmesser) wurden (wie an anderer Stelle bereits beschrieben [25]) unter einer mit 90.5% ^{13}C angereicherten CO -Atmosphäre abgefüllt. Das 200-MHz- ^1H - und das 50-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum der Lösung wurden in wäßrigem Phosphatpuffer unter Zusatz von 20% CD_3CN als internem Standard aufgenommen. Zur Aufnahme des ^1H -NMR-Spektrums wurde ein Programm zur homonuclearen Entkopplung (Lösungsmittelsignalunterdrückung) verwendet.

Eingegangen am 13. Dezember 1990 [Z 4325]

- [1] R. M. Laine, E. J. Crawford, *J. Mol. Catal.* **44** (1988) 357.
- [2] R. P. A. Sneed in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford 1982, S. 9, zit. Lit.
- [3] A. D. King, Jr., R. B. King, D. B. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1028; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 529; *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2699.
- [4] J. P. Collin, R. Ruppert, J. P. Sauvage, *Nouv. J. Chim.* **9** (1985) 395.

- [5] H. Ishida, K. Tanaka, M. Morimoto, T. Tanaka, *Organometallics* 5 (1986) 724.
 [6] M. M. Taqui Khan, S. B. Halligudi, S. Shukla, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1803; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1735.
 [7] S. Sato, J. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7206; *J. Catal.* 69 (1981) 128.
 [8] H. Kisch, W. Schlamann, *Chem. Ber.* 119 (1986) 3483.
 [9] D. Choudhury, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 1885; K. Tanaka, M. Morimoto, T. Tanaka, *Chem. Lett.* 1983, 901.
 [10] J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5970.
 [11] A. Launikonis, P. A. Lay, A. W.-H. Mau, A. M. Sargeson, W. H. F. Sasse, *Aust. J. Chem.* 39 (1986) 1053.
 [12] K. D. Bos, J. G. Kraaijkamp, J. G. Noltes, *Synth. Commun.* 9 (1979) 497.
 [13] G. Maerker, F. H. Case, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 2745.
 [14] D. Wenkert, R. B. Woodward, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 283.
 [15] R. A. Jones, B. D. Roney, W. H. F. Sasse, K. O. Wade, *J. Chem. Soc. B* 1967, 106.
 [16] V. Balzani, V. Carassiti: *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academic, New York 1970; V. Balzani, F. Bolletta, M. T. Gandolfi, M. Maestri, *Top. Curr. Chem.* 75 (1978) 1.
 [17] E. C. Baker, D. E. Hendriksen, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1020.
 [18] C.-H. Cheng, D. E. Hendriksen, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2891.
 [19] S. Oae, W. Tagaki, K. Uneyama, I. Minomida, *Tetrahedron* 24 (1968) 5283.
 [20] E. Buncel, T. K. Venkatachalam, B. C. Menon, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 413.
 [21] V. Albano, P. L. Bellon, M. Sansoni, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 298.
 [22] O. J. Darensbourg, *Isr. J. Chem.* 15 (1977) 247.
 [23] R. Ziessel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 16.
 [24] M.-T. Youinou, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* 363 (1989) 197.
 [25] J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* 382 (1990) 157.

Darstellung und stereoselektive Reaktionen von (R)- α -Sulfonyloxynitrilen**

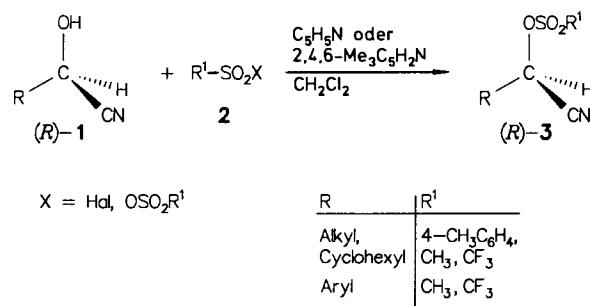
Von Franz Effenberger* und Uwe Stelzer

Professor Hans Georg von Schnering
zum 60. Geburtstag gewidmet

(R)- und (S)-Cyanhydrine sind über die enzymkatalysierte Addition von Blausäure an Aldehyde zugänglich^[1]. Sie dienen unter anderem zur Gewinnung enantiomerenreiner α -Hydroxycarbonsäuren^[1 c, 2] und β -Aminoalkohole^[1a, 2]. Hier berichten wir über eine wichtige Erweiterung des Synthesepotentials optisch aktiver Cyanhydrine durch Überführung der Hydroxygruppe in eine gute Austrittsgruppe. Besonderes Interesse kommt dabei den Reaktionen der Cyanhydrinderivate zu, bei denen der Stickstoff der Cyangruppe im Molekül erhalten bleibt, da Verbindungen dieses Typs nicht direkt über α -Amino- oder α -Hydroxycarbonsäuren zugänglich sind.

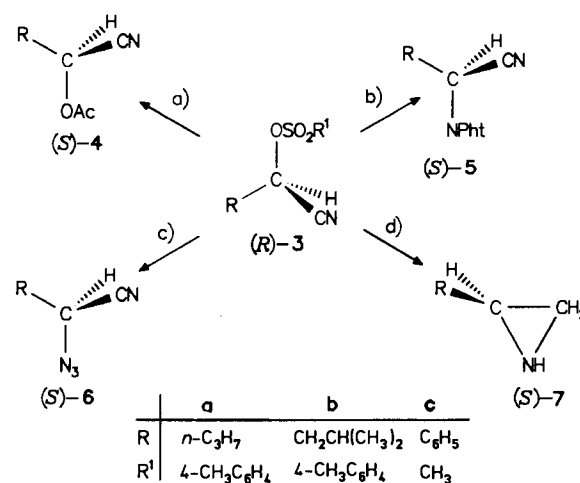
Während die stereoselektive nucleophile Substitution in α -Stellung von Carbonsäuren und Carbonsäureestern wenig Schwierigkeiten bereitet^[3], ist über eine entsprechende Reaktion α -substituierter Nitrile nur wenig bekannt^[4]. Von optisch aktiven Nitrilen mit α -ständiger Austrittsgruppe sind bisher nur α -Halogennitrile hergestellt worden^[4], die unter der Einwirkung der bei Substitutionsreaktionen freiwerdenden Halogenid-Ionen jedoch leicht racemisieren^[4 a]. Optisch aktive α -Sulfonyloxynitrile, die aufgrund der wenig nucleophilen Sulfonat-Austrittsgruppen wesentlich konfigurationsstabiler sein müßten^[3], sind bisher nicht beschrieben

worden. Ausgehend von den optisch aktiven Cyanhydrinen (R)-1 konnten wir nun mit den Sulfonylhalogeniden und -anhydriden 2 racemisierungsfrei aliphatische und aromatische (R)- α -Sulfonyloxynitrile (R)-3 in guten Ausbeuten synthetisieren.



Von den aliphatischen Cyanhydrinen wurden Tosylate sowie Methan- und Trifluormethansulfonate in reiner Form dargestellt. Bei den aromatischen Cyanhydrinen ist die Herstellung von Mesylaten möglich, Trifluormethansulfonate konnten jedoch nur in situ dargestellt und umgesetzt werden. Diese Befunde sind in Übereinstimmung mit Literaturangaben über racemische Cyanhydrinsulfonate, wonach sich die aliphatischen Verbindungen unzersetzt destillieren lassen, während sich z. B. das Tosylat des Mandelsäurenitrils schon bei Raumtemperatur zersetzt^[5].

Zur direkten Ermittlung der optischen Reinheit der Verbindungen (R)-3 konnte bisher noch kein geeignetes Verfahren entwickelt werden. Aus den experimentell ermittelten Drehwerten $[\alpha]$, die zwischen +20 und +60 liegen, sind wegen fehlender Vergleichsdaten keine Aussagen über die Enantiomerenüberschüsse möglich. Daß die Sulfonylierungen von (R)-1 zu (R)-3 racemisierungsfrei verlaufen, konnte über die in Schema 1 beschriebenen Reaktionen der α -Sulfonyloxynitrile (R)-3 mit Nucleophilen bewiesen werden. Danach sind die Cyanhydrinderivate (S)-4, α -(Phthaloylamino)nitrile (S)-5, α -Azidonitrile (S)-6 und Aziridine (S)-7 – ausgehend von den Verbindungen (R)-3 – auf einfache Weise in optisch aktiver Form zugänglich.



Schema 1. a) (R)-3a + 1.5 Mol CH₃CO₂K in Dimethylformamid (DMF), 79°C, 20°C; 84% (S)-4a (ee = 96%). b) (R)-3a + 1.5 Mol Kaliumphthalimid in DMF, 6d, 20°C; 70% (S)-5a (ee = 93%). Ph_t = Phthaloyl. c) (R)-3b + 1.5 Mol KN₃ in DMF, 3d, 20°C; 78% (S)-6b ([α]_D²⁰ = -36.1 (c = 0.77, CH₂Cl₂)). d) Eine Lösung von (R)-3b in Et₂O wurde zu LiAlH₄ in Et₂O bei -80°C getropft; nach Erwärmen auf Raumtemperatur innerhalb 2h wurde bei -70°C mit K₂HPO₄/KH₂PO₄-Puffer (pH 7) neutralisiert; 64% (S)-7b ([α]_D²⁰ = -16.8 (c = 5.39, EtOH)). (R)-3c wurde unter ähnlichen Bedingungen umgesetzt; 56% (S)-7c ([α]_D²⁰ = +31.7 (c = 2.59, CHCl₃)).

[*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dipl.-Chem. U. Stelzer
Institut für Organische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80

[**] Enzym-katalysierte Reaktionen, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Bundesminister für Forschung und Technologie sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. 10. Mitteilung: F. Effenberger, M. Hopf, T. Ziegler, J. Hudelmayer, *Chem. Ber.*, im Druck.