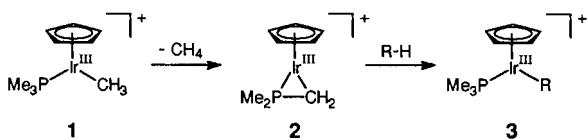


Direkter Beleg für einen dissoziativen Mechanismus bei der C-H-Aktivierung durch einen kationischen Iridium(III)-Komplex**

Christian Hinderling, Dietmar A. Plattner* und Peter Chen*

Wir berichten über die erstmalige Charakterisierung von Reaktanten, reaktiven Zwischenstufen und Produkten bei der C-H-Aktivierung durch das Komplexkation $[CpIr(PMe_3)(CH_3)]^+$ 1 mit Elektrospray-Tandem-Massenspektrometrie. Wir stellen dabei fest, daß die Reaktion des nichtsolvatisierten kationischen Ir^{III}-Komplexes^[1] mit Pentan, Cyclohexan oder Benzol nach einem dissoziativen Mechanismus unter Bildung einer 16-Elektronen-Ir^{III}-Zwischenstufe (2) verläuft und nicht nach einem assoziativen Mechanismus über eine 18-Elektronen-Ir^V-Spezies, wie er für die Reaktion des analogen Komplexes $[Cp^*Ir(PMe_3)(CH_3)(CH_2Cl_2)]^+$ in Lösung vorgeschlagen wurde^[2] ($Cp^* = C_5Me_5$). Darüber hinaus weisen Isotopenaustauschexperimente darauf hin, daß ein Intermediat oder ein Übergangszustand mit einer zu 3 (R = Ph) isomeren Struktur vorliegen muß, wobei eine Art von π -Koordination angenommen wird.



Das Kation 1 wurde durch Elektrospray-Ionisierung von Lösungen des Salzes $[CpIr(PMe_3)(CH_3)(N\equiv CCH_3)]^+ ClO_4^-$ 4 in CH_2Cl_2 oder $CHCl_3$ in die Gasphase gebracht. Zur Herstellung von 4 wurde zunächst $[CpIr(PMe_3)I_2]$ nach der Vorschrift von Heinekey et al.^[3] synthetisiert und mit CH_3MgCl zu $[CpIr(PMe_3)(CH_3)I]$ 5 umgesetzt.^[4] Die Struktur von 5, der letzten in Reinform isolierten Synthesezwischenstufe, ist durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt (Abb. 1).^[5] Der ionische Komplex 4 wurde in situ durch Umsetzung von 5 mit $AgClO_4$ in CH_3CN erhalten.

Das für diese Experimente verwendete, leicht modifizierte Finnigan-MAT-TSQ7000-Elektrospray-Tandem-Massenspektrometer ist mit einer Octopol-Quadrupol-Octopol-Quadrupol-(O1/Q1/O2/Q2)-Anordnung ausgerüstet, ähnlich wie bei Experimenten von Armentrout et al.^[6] mit gerichteten Ionenstrahlen, allerdings mit einer Elektrospray-^[7] statt einer konventionellen Ionenquelle. Durch die Wahl des Feldlinsenpotentials vor dem ersten Octopol (typischerweise zwischen 35 und 60 V) kann das Ausmaß der Desolvatisierung und der Stoßaktivierung bereits vor der Thermalisierung, der chemischen Reaktion und/oder der Massentrennung gesteuert werden. Die Stäbe des ersten Octopols wurden mit einer zylindrischen Plastikmanschette abgeschirmt, um das Kollisionsgas zur Thermalisierung oder zur chemischen Reaktion auf bis zu 20 mTorr

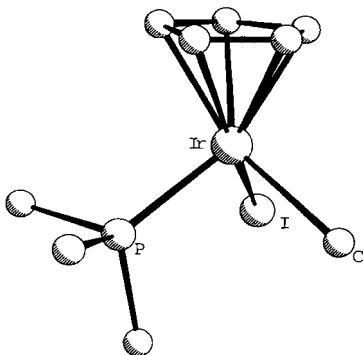


Abb. 1. PLUTO-Darstellung der Struktur von $[CpIr(PMe_3)(CH_3)I]$ 5 im Festkörper. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

verdichten zu können. Kontrollexperimente ergaben, daß ca. 10 mTorr N_2 in O1 zur Thermalisierung der in dieser Konfiguration gebildeten Ionen auf 70 °C, die Temperatur im Geräteinneren, ausreichen. Der zweite Octopol wurde als konventionelle CID-Zelle (CID: collision-induced dissociation, stoßinduzierte Fragmentierung) verwendet, wie es beim kommerziellen Instrument für MS/MS-Experimente vorgesehen ist. Der genaue Aufbau des Instruments wird an anderer Stelle detaillierter beschrieben werden. Die allgemeine Vorgehensweise bei massenspektrometrischen Untersuchungen mit ionischen metallorganischen Verbindungen wurde in Übersichtsartikeln mit Schwerpunkt auf Reaktivität^[8] sowie Thermodynamik^[9] beschrieben.

Bei den Elektrospray-Experimenten mit den Lösungen von 4 in chlorierten Kohlenwasserstoffen erhält man unter milden Desolvatisierungsbedingungen problemlos das nichtfragmentierte Kation.^[10] Eine leichte Erhöhung des Feldlinsenpotentials, d.h. eine höhere Kollisionsenergie in der Desolvatisierungsregion der Ionenquelle, führt zum vollständigen Verlust des Acetonitrilliganden, und man erhält hauptsächlich den nichtsolvatisierten Komplex 1 sowie 2 in deutlich geringerer Menge. Bei einem Partialdruck von ca. 10 mTorr Pentan oder Benzol im Kollisionsgas im ersten Octopol wird 2 vollständig zum Komplex 3 umgesetzt. Das Signal von 1 hingegen bleibt unverändert, was auf eine deutlich geringere Reaktivität von 1 im Vergleich zu der von 2 hinsichtlich der Addition an eine C-H-Bindung hinweist. Erhöht man das Potential weiter, entsteht durch Methanabspaltung aus 1 nahezu ausschließlich 2. Leitet man unter diesen Bedingungen Pentan, $[D_{12}]$ Cyclohexan, Benzol oder $[D_6]Benzol$ in den ersten Octopol ein, erhält man jeweils das entsprechende Additionsprodukt 3. In einem weiteren Versuch wurde 1 in Q1 selektiert und in O2 mit einem Kohlenwasserstoff zur Kollision gebracht; es wurden so lange keine Reaktionsprodukte detektiert, bis die Kollisionsenergie hoch genug war, daß Fragmentierung zu 2 eintrat, woraufhin gleichzeitig auch Signale für 3 im Massenspektrum aufraten. Den großen Reaktivitätsunterschied zwischen 1 und 2 verdeutlichte das anschließende Experiment, bei dem 2 bei hohem Linsenpotential gebildet, in O1 mit Ar thermalisiert und in Q1 selektiert wurde und dann in O2 bereits bei niedrigen Kollisionsenergien mit dem Kohlenwasserstoff zum Additionsprodukt 3 reagierte. Wird 3 durch Reaktion von 2 mit Pentan, $[D_{12}]$ Cyclohexan oder $[D_6]Benzol$ im ersten Octopol hergestellt und in Q1 selektiert, können durch ein CID-Experiment im zweiten Octopol (Kollisionsgas Xe) Kohlenwasserstoff-Fragmente abgespalten werden. Im Falle des Produkts aus 2 und Pentan führt dies zum Verlust von Penten, so daß

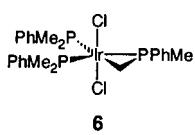
[*] Dr. D. A. Plattner, Prof. Dr. P. Chen, C. Hinderling
Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/632-1280

[**] Diese Arbeit wurde von der ETH-Zürich gefördert. Wir danken dem Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium an C. H.

vermutlich der Hydridokomplex **3** ($R = H$) entsteht. Ebenso spaltet das Addukt aus **2** und $[D_{12}]$ Cyclohexan Cyclohexen ab, wobei zwei Deuteriumatome im Ir-Komplex verbleiben, und bei der stoßinduzierten Fragmentierung des Produktes aus **2** und $[D_6]$ Benzol entsteht **2** mit bis zu fünf Deuteriumatomen. Ein Signal für die Masse von **2** mit sechs Deuteriumatomen konnte bei der gegebenen Empfindlichkeit gerade noch detektiert werden. Durch stärkere Fragmentierung bei wesentlich höheren Kollisionsenergien (Verlust des Phosphanliganden) konnte nachgewiesen werden, daß die Deuteriumatome ausschließlich in den Phosphanliganden eingebaut wurden.

Der von Arndtsen und Bergman^[2, 11] beschriebene verwandte Komplex $[Cp^*Ir(PMe_3)(CH_3)(CH_2Cl_2)]^+$ reagiert mit Alkanen bereits unterhalb von Raumtemperatur, ohne daß zuvor eine thermische oder photochemische Aktivierung erforderlich ist.^[12] Die bemerkenswerte Reaktivität des Komplexes wurde auf die leichte Abspaltbarkeit des CH_2Cl_2 -Liganden zurückgeführt. Es wurden zwei Mechanismen für die resultierende σ -Bindungsmetathesereaktion vorgeschlagen: 1) die oxidative Addition des 16-Elektronen-Ir^{III}-Komplexes an die C-H-Bindung unter Bildung einer 18-Elektronen-Ir^V-Zwischenstufe, gefolgt von reduktiver Eliminierung, und 2) eine konzertierte Vierzentren-Metathese der $M-CH_3$ - und der R-H-Bindung. Der erste Mechanismus wurde für die oxidative Addition von Verbindungen mit späten Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen, wie Bergmans Ir^I-Komplexen,^[12] formuliert, der zweite für die Reaktionen von elektropositiven, frühen Übergangsmetallen sowie Lanthaniden und Actiniden.^[13] Quantenchemische Dichtefunktionalrechnungen legen für die C-H-Aktivierung durch die kationischen Ir^{III}-Komplexe den Schluß nahe, daß der assoziative Mechanismus über ein Ir^V-Intermediat der bevorzugte ist.^[14] Die hier beschriebenen massenspektrometrischen Versuche deuten allerdings eindeutig darauf hin, daß die Reaktionen von **1** nach einem anderen, bislang noch nicht berücksichtigten dissoziativen Mechanismus verlaufen, bei dem das Ir-Atom während der gesamten Reaktionsfolge in der Oxidationsstufe + III vorliegt.

Der Strukturvorschlag für die reaktive Spezies **2** gründet sich auf röntgenstrukturanalytisch gesicherte Strukturen wie die des neutralen Ir^{III}-Komplexes **6**.^[15] Metallaphosphacyclopropane wurden schon für Mn-,^[16] Mo-,^[17] Co-,^[18] Fe-,^[19] Ni-,^[20] Re-,^[21] Ru-^[22] und andere Ir-Komplexe^[23] beschrieben. Der



Komplex $[Cp^*Re(CO)(PMe_3)]$ bildet durch Cyclometallierung ein isolierbares Rhenaphosphacyclopropan^[21], das mit Methan oder Benzol sofort unter C-H-Insertion und gleichzeitiger Ringöffnung reagiert. Es wurde aber nicht ge-

klärt, ob das Metallaphosphacyclopropan oder der damit im Gleichgewicht stehende isomere Komplex $[Cp^*Re(CO)(PMe_3)]$ die reaktive Spezies ist. Da im vorliegenden Fall in **2** ein Hydridoligand fehlt, kann eine Isomerisierung zu einem Komplex mit acyclischer Struktur nicht stattfinden. Man darf annehmen, daß die höhere Reaktivität von **2** im Vergleich zu der von **1** sowohl durch den leichteren sterischen Zugang zum Metallzentrum als auch durch den Abbau der Ringspannung bedingt ist, wenn auch ein elektronischer Einfluß nicht ausgeschlossen werden kann. Zum jetzigen Zeitpunkt wäre es verfrüht, aufgrund der hier vorgestellten Resultate den dissoziativen Mechanismus unkritisch auf die Reaktivität des zu **1** analogen Cp*-Komplex in Lösung zu übertragen, wenngleich sich die Vermutung aufdrängt, daß der hohe Oxidationszustand des Metallzentrums in den Ir^{III}-Komplexen für oxidative Additionen nicht günstig ist. Die Abwesenheit von, wenn auch nur schwach koordinierenden Solvensmolekülen und der im Vergleich zu Cp* elektronenär-

mere Cp-Ligand sollten die ohnehin niedrige Elektronendichte in **1** im Vergleich zu der in den analogen Komplexen in Lösung allerdings verringern. Weitere Untersuchungen zur Klärung dieser Fragen werden derzeit durchgeführt, wobei die Bestimmung der Aktivierungsenergien und der Reaktionswärmen durch quantitative Messungen der CID-Schwellenwerte im Vordergrund steht. Auf diese Weise sollte es möglich sein, die Energiehyperfläche für die C-H-Aktivierung mit einer Technik bestimmen zu können, von der wir hoffen, daß sie ganz allgemein auf die Untersuchung von Reaktionsmechanismen in der metallorganischen Chemie angewendet werden kann.

Ein weiteres Indiz für den Mechanismus ergibt sich aus der Isotopenverteilung in den Stoßfragmenten von **3**: Der Verlust von $C_6H_nD_{6-n}$ -Fragmenten ($n = 0-6$) bei der Stoßaktivierung des Adduktes aus **2** und C_6D_6 ist ein Indiz dafür, daß vor der Dissoziation H- (sowie D-) Atome zwischen dem Phenylring und den Methylgruppen des Phosphanliganden reversibel ausgetauscht werden. Ein Intermediat oder Übergangszustand in Form eines langlebigen, reversibel gebildeten σ -Komplexes mit einer agostischen Bindung, der den Isotopenaustausch im Experiment mit $[D_6]$ Benzol erklären könnte, wird durch den analogen Versuch mit $[D_{12}]$ Cyclohexan ausgeschlossen, bei dem nur ein Deuteriumatom ins Phosphan eingebaut wird. Wir nehmen an, daß eine solche Zwischenstufe oder ein solcher Übergangszustand als Komplex mit π -Koordination vorliegt.

Die Untersuchung des Mechanismus der C-H-Aktivierung durch kationische Ir^{III}-Komplexe mit Elektrospray-Tandem-Massenspektrometrie führte zu dem unerwarteten Ergebnis, daß die Reaktion weder über eine oxidative Addition mit anschließender Eliminierung noch über eine konzertierte σ -Bindungsmetathese verläuft. Beobachtet und durch Isotopenaustauschexperimente belegt wurde hingegen ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus unter Bildung einer reaktiven Ir^{III}-Zwischenstufe. Die thermodynamischen Parameter dieser Reaktionen werden derzeit quantitativ bestimmt.

Eingegangen am 20. August 1996 [Z9472]

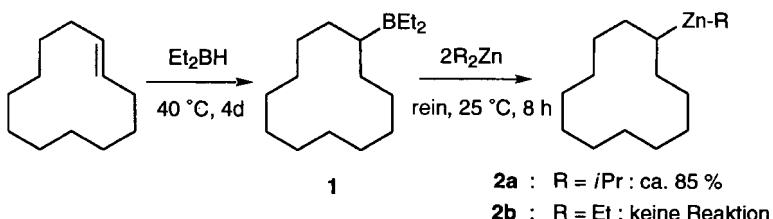
Stichworte:

C-H-Aktivierung · Iridium · Massenspektrometrie

- [1] Neuere Entwicklungen bei der C-H-Aktivierung durch Ir^{III}-Komplexe wurden erst kürzlich zusammengefaßt: J. C. W. Lohrenz, H. Jacobsen, *Angew. Chem. 1996*, **108**, 1403; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996*, **35**, 1305.
- [2] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, *Science 1995*, **270**, 1970.
- [3] D. M. Heinekey, J. M. Millar, T. F. Koetzle, N. G. Payne, K. W. Zilm, *J. Am. Chem. Soc. 1990*, **112**, 909.
- [4] H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn. 1971*, **44**, 582.
- [5] Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse werden an anderer Stelle publiziert.
- [6] K. M. Ervin, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys. 1985*, **83**, 166.
- [7] Die Elektrospray-Quelle für massenspektrometrische Anwendungen wurde beschrieben: C. M. Whitehouse, R. N. Dreyer, M. Yamashita, J. B. Fenn, *Anal. Chem. 1985*, **57**, 675.
- [8] B. S. Freiser, *Organometallic Ion Chemistry*, Kluwer, Dordrecht, 1996.
- [9] P. B. Armentrout, *Acc. Chem. Res. 1995*, **28**, 430.
- [10] Elektrospray-Massenspektrometrie zur Analyse von ionischen metallorganischen Verbindungen wurde bereits beschrieben: R. Colton, J. C. Traeger, *Inorg. Chim. Acta 1992*, **201**, 153; R. Colton, A. D'Agostino, J. C. Traeger, *Mass Spec. Rev. 1996*, **14**, 79; L. A. P. Kane-Maguire, R. Kanitz, M. M. Sheil, *J. Organomet. Chem. 1995*, **486**, 243.
- [11] P. Burger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc. 1993*, **115**, 10462.
- [12] Übersichtsartikel zu verwandten Verbindungen: B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res. 1995*, **28**, 154, zit. Lit.
- [13] G. Erker, *J. Organomet. Chem. 1977*, **134**, 189; M. E. Thompson, J. E. Bercaw, *Pure Appl. Chem. 1984*, **56**, 1; P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res. 1985*, **18**, 51; M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc. 1987*, **109**, 203; C. M. Kendrick, T. J. Marks, *ibid. 1984*, **106**, 2214; *ibid. 1986*, **108**, 425; F. Quignard, C. Lecuyer, A. Choplain, D. Olivier, J. M. Bassett, *J. Mol. Catal. 1992*, **74**, 353.

- [14] D. L. Strout, S. Zaric, S. Niu, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6068.
 - [15] S. Al-Jibori, C. Crocker, W. S. McDonald, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1572.
 - [16] E. Lindner, K. A. Starz, H. J. Eberle, W. Hiller, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1209.
 - [17] E. Lindner, E. U. Küster, W. Hiller, R. Rawzi, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 127.
 - [18] E. Lindner, P. Neese, W. Hiller, R. Fawzi, *Organometallics* **1986**, *5*, 2030; H. F. Klein, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 362.
 - [19] J. W. Rathke, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3272.
 - [20] A. Morville, A. Turco, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 103.
 - [21] R. G. Bergman, P. F. Seidler, T. T. Wenzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4358; T. T. Wenzel, R. G. Bergman, *ibid.* **1986**, *108*, 4856.
 - [22] J. F. Hartwig, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6492.
 - [23] M. D. Fryzuk, K. Joshi, R. K. Chadha, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4498; M. D. Fryzuk, K. Joshi, R. K. Chadha, S. J. Rettig, *ibid.* **1991**, *113*, 8724.

die mit Elektrophilen verschiedener Klassen unter Retention der Konfiguration reagieren. So wird bei der Reaktion von Diethylborylcyclododecan **1** mit $i\text{Pr}_2\text{Zn}$ (2 Äquiv., rein, 25 °C, 8 h) die gemischte Isopropylcyclododecylzinkverbindung **2a** in ca. 85% Ausbeute (durch Iodolyseexperimente ermittelt) gebildet. Wird Et_2Zn statt $i\text{Pr}_2\text{Zn}$ verwendet, bildet sich unter denselben experimentellen Bedingungen keine korrespondierende Zinkverbindung **2b** (Schema 1).



Schema 1.

Stereoselektive Herstellung und Reaktionen von Cycloalkylzinkverbindungen**

Laurent Micouin, Martin Oestreich und Paul Knochel*

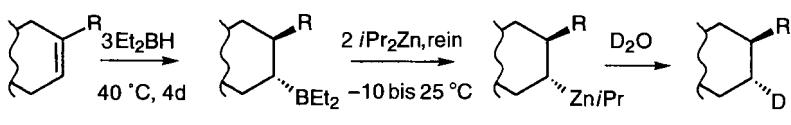
Die Synthese chiraler Organometallverbindungen mit sekundären Alkylsubstituenten ist in den vergangenen zwei Jahrzehnten intensiv untersucht worden. Am erfolgreichsten war die Herstellung entsprechender Organolithiumverbindungen,^[1, 2] bei denen sich in α -Position zur Kohlenstoff-Lithium-Bindung ein Heteroatom befindet, so daß diese Reagentien präparativ handhabbar und konfigurativ stabil sind. Organometallverbindungen mit einer stärker kovalenten Kohlenstoff-Metall-Bindung weisen selbst ohne ein α -Heteroatom eine höhere konfigurative Stabilität auf; so sind Organozinkhalogenide über einen weiten Temperaturbereich konfigurativ stabil.^[3]

Leider gibt es keine allgemeine Methode, eine chirale Vorstufe stereoselektiv in eine chirale Organozinkverbindung zu überführen. So inserieren stereoisomerenreine, sekundäre Alkylzinkiodide Zinkmetall über einen Radikalmechanismus und liefern normalerweise eine Mischung aus stereoisomeren Organozinkverbindungen.^[3, 4] Wir haben festgestellt, daß sich Organoborverbindungen, die durch Hydroborierung von Alkenen erhalten wurden, mit Et_2Zn in Diorganozinkverbindungen überführen lassen. Während der Austausch bei primären Organoboranen schnell verläuft, reagieren sekundäre Organoborane nur sehr langsam und nicht stereoselektiv.^[4, 5] So liefert die Umsetzung von diastereomerenreinem *trans*-2-Diethylboryl-1-methylcyclohexan mit Et_2Zn (großer Überschuß, rein, 25 °C, 40 h) eine 1:2-Mischung der *cis*- und *trans*-2-Methylcyclohexyl-zinkverbindungen in moderaten Ausbeuten.

Wie wir hier berichten, wird der Bor-Zink-Austausch dramatisch beschleunigt, wenn man $iPr_2Zn^{[6]}$ statt Et_2Zn verwendet. Dieses experimentelle Vorgehen ermöglicht erstmals die Herstellung von stereoisomerenreinen Cycloorganozinkverbindungen,

Mit iPr_2Zn ist erstmalig ausgehend von Olefinen des Typs 4 die Herstellung diastereomerer Cycloorganozinkverbindungen vom Typ 3 möglich. Die Hydroborierung von 4 mit Diethylboran führt zu den *trans*-Diethylborylcycloalkanen 5 (>99% *trans*). Die Reaktion von 5 mit iPr_2Zn liefert wie erwartet das gewünschte 3, dessen Deuterolyse mit D_2O in THF bei $-78^\circ C$ zu den *trans*-monodeuterierten Produkten 6 führt (Schema 2, Tabelle 1).^[7]

Phenylcyclohexen **4a** wird mit dieser Reaktionssequenz in reines *trans*-2-Deutero-1-phenylcyclohexan **6a** überführt, wobei der Bor-Zink-Austausch und die anschließende Deuterolyse un-

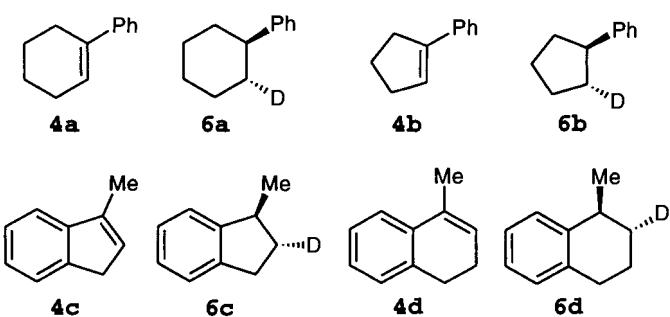


$\mathbb{R} = \mathbf{M}$

Tabelle 1: Ausbeuten an **6** sowie Bedingungen des Bor-Zink-Austauschs.

Eintrag	4	6	Temp. [°C][a]	Zeit [h] [a]	<i>trans:cis</i> [b]	Ausb. [%] [c]
1	a	b	25	7	100:0	56
2	b	b	25	7	87:13	54
3	b	b	-10	10	98:2	56
4	c	c	25	7	88:12	47
5	c	c	-10	10	99:1	61
6	d	d	-10	10	97:3	60

[a] Temperatur bzw. Zeit für den Bor-Zink-Austausch. [b] Das *trans*:*cis*-Verhältnis wurde ^2H -NMR-spektroskopisch bestimmt. [c] Gesamtausbeute (bezogen auf das Olefin 4) an isoliertem, analytisch reinem Produkt.



[*] Prof. Dr. P. Knochel, Dr. L. Micouin, M. Oestreich
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28-2189

[**] Wir danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium (L.M.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung. Darüber hinaus danken wir der Witco AG (Bergkamen), der BASF AG (Ludwigshafen), der CHEMETALL GmbH (Frankfurt) und der SIPSY SA (Avrillé, Frankreich) für die großzügigen Chemikalienspenden.