

Metallassistierte Spaltung einer C-C-Doppelbindung: einfach und reversibel

Helmut Werner* und Elke Bleuel

Bei der Fischer-Tropsch-Synthese werden je nach Versuchsbedingungen unterschiedliche Mengen sauerstoffhaltiger Produkte gebildet. Ist dies auf die primäre Verknüpfung einer Methylen- und einer Carbonylgruppe zurückzuführen? Daraüber wurde bei Studien zum Mechanismus dieser Reaktion verschiedentlich spekuliert.^[1] Die Annahme schien plausibel, dass das so entstehende Keten $\text{CH}_2=\text{C=O}$ durch Hydrierung zunächst in Acetaldehyd und dieser schließlich in Ethanol umgewandelt wird. Dass die Verknüpfung eines Carbens (oder dessen Vorläufers) mit CO an einem Übergangsmetall möglich ist, hatten Rüchardt und Schrauzer erstmals 1960 gezeigt, als sie bei dem Versuch, einen Diphenylcarbennickel-Komplex aus $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und Ph_2CN_2 herzustellen, Diphenylketen erhielten.^[2]

Angesichts der Bedeutung der Fischer-Tropsch-Synthese verwundert es nicht, dass es auch nach 1960 nicht an Versuchen gefehlt hat, die Bildung von Ketenen durch C-C-Verknüpfung in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls nachzuweisen. Dazu wurden sowohl Ein- als auch Zweikernkomplexe als Modellsysteme herangezogen, die einen terminalen oder einen verbrückenden Carbenliganden enthielten und die nach Behandlung mit CO das entsprechende Keten lieferten.^[3] Es war jedoch in keinem Fall gelungen, ein metallgebundenes Keten in einen CO- und in einen Carben-Liganden zu spalten und beide an einem Metallzentrum zu fixieren. Versuche in dieser Richtung hatten zu carbenverbrückten Zwei- oder Dreikernkomplexen geführt.^[4]

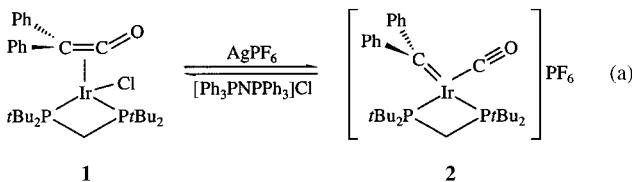
Kürzlich haben nun Grotjahn et al.^[5] in einer vielbeachteten Arbeit^[6] gezeigt, dass ein an ein Iridium(I)-Zentrum koordiniertes Diphenylketen bereits bei Raumtemperatur in einen CO- und einen Diphenylcarben-Liganden gespalten werden kann. Die in Gleichung (a) angegebene Aus-

gangsverbindung **1** ist aus dem Dimer $[\{\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\}_2]$, $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2$ und $\text{Ph}_2\text{C=C=O}$ in 61 % Ausbeute erhältlich. Die Koordination des Ketens über die C-C- und nicht über die C-O-Doppelbindung wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bewiesen. Am auffälligsten ist die nahezu orthogonal zur P,Ir,P-Ebene stehende und relativ lange C=C-Bindung des Ketens, die in **1** mit 1.488(7) Å signifikant länger als in anderen η^2 -(C,C)-Ketenkomplexen ist.^[7, 8]

Um die gewünschte C-C-Bindungsspaltung zu initiieren, wurde aus dem 16-Valenzelektronen-Komplex **1** der Chloroligand in *cis*-Position zum Keten unter milden Bedingungen entfernt. Die Umsetzung von **1** mit AgPF_6 in CH_2Cl_2 erzeugte durch Abspalten des Chlorids eine freie Koordinationsstelle, die das „Hinübergleiten“ der C=O-Bindung in diese Position erleichterte und zur Bildung des kationischen Carben(carbonyl)iridium(I)-Komplexes **2** führte. Die Kristallstrukturanalyse von **2** ergab eine etwas verzerrte quadratisch-planare Koordination um das Metallzentrum, wobei die Verzerrung sowohl auf den kleinen Bisswinkel von Bis(*di-tert*-butylphosphanyl)methan als auch auf die abstoßende Wirkung zwischen den Phenylgruppen des Carbenliganden und den benachbarten *tert*-Butylgruppen zurückzuführen ist. Der Ir-C(Carben)-Abstand von **2** beträgt 1.996(8) Å und ist damit um ca. 0.1 Å größer als in einem kürzlich hergestellten neutralen Diphenylcarbeniridium(I)-Komplex.^[9]

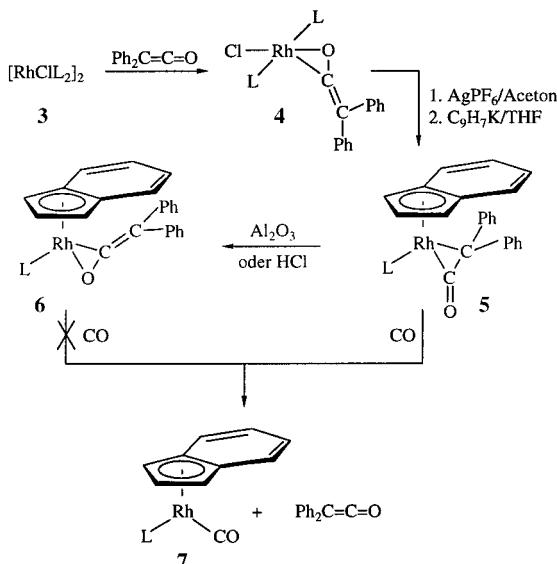
Fast noch interessanter als die C-C-Bindungsspaltung ist die Reversibilität der Reaktion. Nach Zugabe von $(\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3)\text{Cl}$ zu einer Lösung von **2** in CD_2Cl_2 bei -50°C und Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird der Ketenkomplex **1** in 64 % Ausbeute regeneriert. Daneben entsteht noch (mit 31 % Ausbeute) die Carbonylverbindung $[\text{IrCl}(\text{CO})(\kappa^2-t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2)]$. Die Autoren betonen, dass die Bedingungen für die Rückreaktion noch nicht optimiert sind.^[5] Theoretische Studien der Hoffmann-Gruppe in Heidelberg lassen erkennen, dass die Aktivierungsbarriere für die Carben-CO-Kupplung im Modellsystem $[\text{Ir}(\text{CH}_2)(\text{CO})(\kappa^2-\text{H}_2\text{PCH}_2\text{PH}_2)]^+$ ca. 105 kJ mol⁻¹ beträgt,^[10] was im Hinblick auf die experimentellen Ergebnisse mit **2** als Realverbindung plausibel erscheint.

Die Grotjahn-Arbeit mit ihrem Glanzlicht der reversiblen C-C-Bindungsspaltung hat darüber hinaus auch allgemein auf die sich in einer Renaissance befindliche Chemie der Ketenmetallkomplexe und der damit verbundenen metallassistierten Aktivierung von Ketenen aufmerksam gemacht.^[8, 11, 12] Vom Standpunkt der Koordinationschemie sind vor allem zwei in jüngster Zeit publizierte Arbeiten erwähnenswert, bei



[*] Prof. Dr. H. Werner, Dr. E. Bleuel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4605
E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

denen Rhodium als Zentralmetall eine entscheidende Rolle spielt. Die erste Arbeit belegt am Beispiel der Verbindungen **5** und **6** (Schema 1), dass auch bei Ketenübergangsmetallkomplexen eine Isomerisierung unter wechselseitiger Verschiebung der C=C- und der C=O-Bindung (d. h. eine

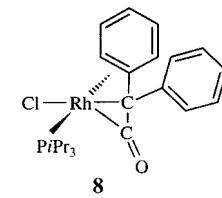


Schema 1. Isomerie zwischen C,C- und C,O-gebundenen Ketennrhodiumkomplexen. L = $\text{P}i\text{Pr}_3$.

Bindungsisomerie) möglich ist.^[13] Die für die Synthese von **5** verwendete Ausgangsverbindung **4** ist aus **3** zugänglich. Sie wurde strukturanalytisch charakterisiert und enthält das Keten C,O-gebunden. Sie ist thermisch bemerkenswert stabil und lagert unterhalb des Schmelzpunkts von 110°C nicht in das C,C-gebundene Isomer um. Durch Reaktion mit AgPF_6 und $\text{C}_9\text{H}_7\text{K}$ bildet sich aus **4** in 86 % Ausbeute der Indenylkomplex **5**, dessen spektroskopische Daten bereits auf die Isomerisierung hinweisen. Die Kristallstrukturanalyse bestätigte diese Annahme. Die C-C-Bindung des Diphenylketens ist in **5** länger und die C-O-Bindung kürzer als in **4**. Unter sauren Bedingungen in Benzol lagert **5** sehr rasch in das thermodynamisch stabilere Isomer **6** um. Das η^2 -C,C-gebundene Isomer **5** reagiert spontan mit CO zum Carbonylkomplex **7** (und Diphenylketen), während das η^2 -C,O-gebundene Isomer **6** gegenüber CO inert ist. Mit Blick auf das HSAB-Konzept ist die größere Stabilität von **6** im Vergleich zu **5** überraschend: Demnach sollte die „weichere“ C=C-Bindung anstelle der „härteren“ C=O-Bindung bevorzugt an das „weiche“ Metallzentrum koordinieren.

Die zweite Arbeit, die – Duplizität der Ereignisse – elf Monate nach der ersten publiziert wurde,^[14] hatte ebenfalls die in Schema 1 gezeigte Verbindung **4** ins Visier genommen. Die Autoren erhielten diese nahezu quantitativ in einer Eintopfsynthese aus $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$, $\text{P}i\text{Pr}_3$ und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=0$. Sie stellten ebenfalls mit Erstaunen die hohe thermodynamische Stabilität fest, beobachteten jedoch, dass sich **4** in Gegenwart von $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ oder CuI innerhalb von einigen Tagen unter Abspaltung eines Phosphans in den Komplex **8** umlagert. Die mit **4** verwandten Verbindungen mit PMetBu_2 oder PCy_3 statt $\text{P}i\text{Pr}_3$ reagieren analog. Die Kristallstrukturanalyse des PMetBu_2 -Derivats beweist, dass das

Zentralatom während der Reaktion von der C=O- zur C=C-Bindung des Ketens hinübergeglitten ist und zwei Kohlenstoffatome eines Benzolrings mit dem Rhodium in eine (schwache) Wechselwirkung treten. Es liegt also quasi ein chelatartig koordiniertes



Vinylketen vor. In Lösung zeigt die Verbindung **8** überraschenderweise ein fluktuierendes Verhalten. Die Autoren erklären dies mit einer formalen Wanderung des Metalls von einer Seite des Benzolrings zur anderen.^[14]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die zuerst diskutierte Arbeit von Grotjahn et al.^[5] eindrucksvoll eine für die Organometallchemie fundamental wichtige Reaktion belegt, nämlich die metallassistierte reversible Spaltung einer C-C-Doppelbindung. Die Studie gibt möglicherweise auch Anstöße, die Elementarschritte der Fischer-Tropsch-Synthese nochmals unter geänderten Reaktionsbedingungen zu untersuchen und damit bessere Katalysatorsysteme für die selektive Erzeugung sauerstoffhaltiger Produkte zu entwickeln.

- [1] Zusammenfassende Arbeiten: a) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 144–150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 136–142; b) E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 479–490; c) C. K. Rofer-DePoorter, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 447–474; d) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 118–131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 117–130; e) B. D. Dombeck, *Adv. Catal.* **1983**, 32, 325–416.
- [2] C. Rüchardt, G. N. Schrauzer, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 1840–1848.
- [3] a) W. A. Herrmann, J. Plank, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 555–556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 525–526; b) L. Messerle, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7789–7791; c) A. Miyashita, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 1255–1256; d) P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1498–1500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1480–1482; e) H. Werner, P. Schwab, E. Bleuel, N. Mahr, P. Steinert, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1375–1384.
- [4] a) P. Hong, N. Nishii, K. Sonogashira, N. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 993; b) T. Yamamoto, A. R. Garber, J. R. Wilkinson, C. B. Boss, W. E. Streib, L. J. Todd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 354–356; c) H. Ueda, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 2250–2254; d) A. J. Arce, A. J. Deeming, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 364–365.
- [5] D. B. Grotjahn, G. A. Bikhanova, L. S. B. Collins, T. Concolino, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5222–5223.
- [6] *Chem. Eng. News* **2000**, 78 (22), 52.
- [7] a) A. D. Redhouse, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 652–654; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 615–616; b) W. A. Herrmann, J. Plank, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3133–3135.
- [8] G. L. Geoffroy, S. L. Bassner, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, 28, 1–83.
- [9] D. A. Ortmann, B. Weberndörfer, J. Schöneboom, H. Werner, *Organometallics* **1999**, 18, 952–954.
- [10] P. Hofmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] a) T. T. Tidwell, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 273–279; b) T. T. Tidwell, *Ketenes*, Wiley, New York, 1995.
- [12] a) K. H. Dötz in *Organometallics in Organic Synthesis* (Hrsg.: A. de Meijere, H. tom Dieck), Springer, Berlin, **1988**, S. 85–104; b) W. D. Wulff in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, Kap. 5.3; c) L. S. Hegedus in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, Kap. 5.4.
- [13] E. Bleuel, M. Laubender, B. Weberndörfer, H. Werner, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 222–225; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 156–159.
- [14] D. B. Grotjahn, G. A. Bikhanova, J. L. Hubbard, *Organometallics* **1999**, 18, 5614–5619.