

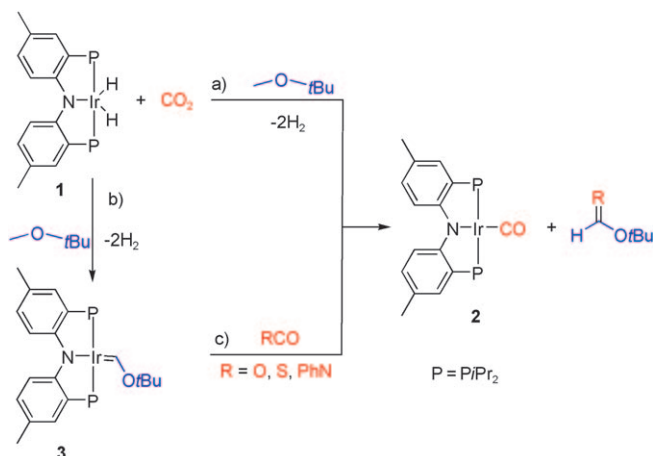
„Ausschneiden und Einfügen“ eines Sauerstoffatoms: von Kohlendioxid zum Fischer-Carben-Komplex**

Milko E. van der Boom*

Carbene · Iridium · Kohlendioxid · Metathese · Sauerstoffatom-Transfer

Kohlendioxid könnte als kostengünstiger, in großen Mengen verfügbarer Ausgangsstoff für die großtechnische Herstellung von Grundchemikalien und -materialien genutzt werden. Seine chemischen Eigenschaften haben großes Interesse geweckt und wurden ausgiebig untersucht.^[1–6] Allerdings ist die Inertheit von Kohlendioxid höchst nachteilig für eine Aktivierung und Funktionalisierung. In der Natur wird Kohlendioxid durch späte Übergangsmetalle der ersten Periode reduziert und so die Dissoziationsenergie (BDE) für die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung von $127 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[7] überwunden.^[4,8] Es wurde über einige metallvermittelte Prozesse berichtet, in denen eine Spaltung der starken Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung in Lösung unter milden Bedingungen im Labor gelingt.^[9–13] Dennoch bleibt die Aktivierung und Funktionalisierung dieser faszinierenden Verbindung eine schwierige Aufgabe.

Die Übertragung eines Sauerstoffatoms von Kohlendioxid auf ein organisches Substrat durch Whited und Grubbs^[9] gilt als großer Schritt vorwärts und wird in diesem Highlight behandelt. Die Reaktion ist selektiv, findet unter milden homogenen Bedingungen statt und kann in einem einzigen Reaktionsgefäß durchgeführt werden. Zur Reduktion von Kohlendioxid wurde der bekannte Iridium-Dihydrid-Komplex **1**^[14] verwendet, wobei ein Sauerstoffatom auf einen Methylether übertragen und gleichzeitig der Iridium-Carbonyl-Komplex **2** gebildet wird. Der Methylether hat dabei eine doppelte Aufgabe: Er ist Lösungsmittel und Sauerstoffakzeptor zugleich. Interessanterweise entsteht bei diesem Prozess ein Fischer-Carben-Komplex (**3**; Schema 1).^[9] Die ungewöhnliche Reaktivität von **3** beschränkt sich nicht nur auf Kohlendioxid. Der Komplex reagiert auch regioselektiv mit Carbonylsulfid und Phenylisocyanat zu *tert*-Butylthioformiat bzw. *tert*-Butyl-*N*-phenylformimidat und, wie zuvor, Komplex **2**.



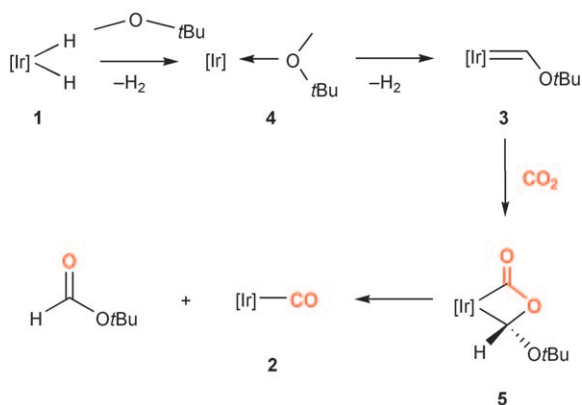
Schema 1. Transfer von einzelnen Atomen (O und S) und einer Gruppe (PhN).^[9] a) Thermolyse von Komplex **1** in einer Kohlendioxidatmosphäre in MTBE führt zur Bildung einer stöchiometrischen Menge von *tert*-Butylformiat und Iridium-Carbonyl-Komplex **2**. b) Bildung des Fischer-Carben-Komplexes **3** durch α, α -Dehydrierung von MTBE. c) O-, S- und Nitrenterfer auf das Carben **3** unter Bildung des Komplexes **2** und eines organischen Substrats.

Die Reaktivität und Stabilität des Iridiumzentrums wird durch den Pinzettenliganden nach Ozerov et al. kontrolliert.^[15] Dieses System ist ein relativ schlechter σ -Donor, aber ein guter π -Donor und bildet leicht definierte Rhodium-, Iridium- und andere Metallkomplexe, die sich durch eine interessante Reaktivität, Koordinationschemie und katalytische Aktivität mit verschiedenen Substraten auszeichnen.^[15–24] Beispielsweise gelang mit **1** auch die Aktivierung verschiedener Substrate durch oxidative Addition von C-H- und Aryl-Halogenid-Bindungen,^[14,25,26] regioselektive Alkindimerisierung und Olefinarylierung nach Heck.^[15] Calimano und Tilley verwendeten diesen weit verbreiteten Komplex **1** kürzlich zur Synthese eines Iridium-Silylen-Komplexes, der effizient die Anti-Markownikow-Hydrosilylierung von Alkenen durch direkte Addition der Si-H-Bindung von Aryl- oder Alkyl-substituierten primären Silanen an C-C-Doppelbindungen katalysiert.^[26]

Der Mechanismus der bemerkenswerten Reduktion von Kohlendioxid und der damit verbundenen Übertragung eines Sauerstoffatoms auf ein Fischer-Carben wurde von Grubbs et al. ausführlich untersucht (Schema 2).^[9,27] Der Reaktionsweg verläuft über einige interessante Intermediate, die NMR-

[*] Prof. M. E. van der Boom
Department of Organic Chemistry
Weizmann Institute of Science
76100 Rehovot (Israel)
Fax: (+972) 8-934-4142
E-Mail: milko.vanderboom@weizmann.ac.il
Homepage: http://www.weizmann.ac.il/Organic_Chemistry/vanderboom/

[**] M.E.vd.B. wird vom G.M.J. Schmidt Minerva Center und Helen and Martin Kimmel Center for Molecular Design unterstützt.



Schema 2. Reaktionsmechanismus für die vorgeschlagene „Sauerstoffatom-Metathese“ vom Kohlendioxid zum metallgebundenen Fischer-Carben.^[9]

spektroskopisch nachgewiesen wurden. Der erste Schritt besteht in der Freisetzung von molekularem Wasserstoff aus **1** und der Bildung des Methyl-*tert*-butylether (MTBE)-Addukts **4** oder seines reaktiven Äquivalents durch Koordination des Sauerstoffatoms an das niedervalente Metallzentrum (Schema 2, **1**→**4**). Die doppelte C-H-Bindungsaktivierung am α -Kohlenstoffatom des Lösungsmittels MTBE unter erneuter Freisetzung von Wasserstoff führt zum isolierbaren metallgebundenen Fischer-Carben-Komplex (**4**→**3**). Allerdings ist nicht gänzlich sicher, ob die Bildung von **4** ein notwendiger Schritt auf der Reaktionskoordinate ist oder einem Nebengleichgewicht entspricht. Dennoch ist es möglich, dass die erste C-H-Bindungsspaltung durch die Koordination des Substrats an das ungesättigte Iridiumzentrum begünstigt wird, während die zweite C-H-Bindungsaktivierung vermutlich durch α -Wasserstoffwanderung erfolgt. Norbornen kann hinzugegeben werden, um den molekularen Wasserstoff abzufangen und so zu verhindern, dass das Intermediat **4** zum Komplex **1** regeneriert wird. Die Umwandlung eines Methylethers zu einem Fischer-Carben wurde tatsächlich beobachtet; das erste derartige Beispiel wurde von Werner et al. vor mehr als 15 Jahren für einen Osmiumkomplex beschrieben.^[28]

Der strukturell charakterisierte Komplex **3** ist ein seltenes Beispiel für ein (formales) Iridium(I)-Carben. Die Autoren beobachteten, dass dieser Komplex nicht mit Nucleophilen reagiert, was für Fischer-Carbene ungewöhnlich ist.^[29] Bei der anschließenden Reaktion von **3** erfolgt vermutlich ein nucleophiler Angriff des d^8 -Metallzentrums am Kohlendioxidmolekül, der zum viergliedrigen Metallalacton **5** führt. Der Metallacyclus von **5** ist instabil und bildet unter Eliminierung von *tert*-Butylformiat den stabilen Iridium-Carbonyl-Komplex **2**. Durch Isotopenmarkierung konnte klar belegt werden, dass der Carbonylligand von **2** aus dem Kohlendioxid stammt. Die Bildung des intermediären Komplexes **5** wurde spektroskopisch bei -60°C nachgewiesen, was bedeutet, dass der Zerfall und die Ringöffnung des Metallacyclus **5** (und nicht die Aktivierung von Kohlendioxid durch das Fischer-Carben **3**) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Kinetischen Untersuchungen bei -20°C zufolge liegt für Kohlendioxid wie auch für **3** eine Reaktion erster Ordnung vor,

was annehmen lässt, dass die Aktivierung von Kohlendioxid vermutlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei höheren Temperaturen ist. Anders als im Fall von Kohlendioxid wurden mit den zwei isoelektronischen Heterocumulenen keine Intermediate beobachtet. Die Bildung des instabilen Metallacyclus **5** ist besonders interessant, da strukturell verwandtes Metallacyclobutan ein bekanntes Schlüsselintermediat der Olefinmetathese ist. Diese Ähnlichkeit lässt darauf schließen, dass die Erforschung der Reaktionen von Kohlendioxid und verwandten Verbindungen mit Fischer-Carben-Komplexen noch weitere wichtige Ergebnisse liefern wird.

Der Transfer eines Sauerstoffatoms vom Kohlendioxid auf ein organisches Substrat unter Bildung einer Carbonyl-esterfunktion und eines Carbonylliganden ist ein bemerkenswerter Aspekt der Arbeiten von Whited und Grubbs.^[9] Der umgekehrte Transfer eines Sauerstoffatoms von verschiedenen Substraten auf Metall-Carbonyl-Komplexe ist bereits bekannt: Gade et al. berichteten über ein Beispiel, in dem das Sauerstoffatom eines Cyclopropenons auf einen Metall-Carbonyl-Komplex übertragen wird, wobei eine metallgebundene Kohlendioxideinheit gebildet wird.^[30] Es wird angenommen, dass dieser interessante Prozess umgekehrt wie der Mechanismus in Schema 2 verläuft.

Die nächste Aufgabe ist ein selektiver Sauerstofftransfer von Kohlendioxid auf ein Carben durch Katalyse unter milden homogenen Reaktionsbedingungen. Es ist bekannt, dass Pinzettenkomplexe verschiedene Reaktionen katalysieren,^[26,31–37] einschließlich der Alkandehydratation,^[35] Kreuzkupplungen^[38] und der direkten Kupplung von Alkoholen mit Aminen zur Bildung von Amiden nach Milstein et al.^[33] Von den Autoren wurde bereits auf einen Nachteil des hier beschriebenen Systems hingewiesen: Die Bildung der Iridium-Carbonyl-Einheit **2** begünstigt den Gesamtprozess thermodynamisch, verhindert aber gleichzeitig einen katalytischen Prozess. Ein „Fluchtweg“ für das Kohlendioxid würde ermöglichen, dass es auf elegante Weise katalytisch reduziert wird und Fischer-Carbene in der vorgeschlagenen „Sauerstoffatom-Metathese“ nach Whited und Grubbs katalytisch funktionalisiert werden könnten.^[9] Diese Chemie muss nicht auf monoanionische Pinzettenkomplexe beschränkt bleiben – für solche Komplexe entwickelte Prozesse dienen bekannterweise als Ausgangspunkte für andere Systeme.^[39–41] Des Weiteren ist der katalytische Zerfall von Kohlendioxid in homogenen Systemen unter Umgebungsbedingungen durchaus möglich, wie von Sadighi et al. 2005 gezeigt wurde.^[12]

Online veröffentlicht am 3. Dezember 2008

- [1] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365.
- [2] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15729.
- [3] M. F. Kemmere, T. Meyer, *Supercritical Carbon Dioxide in Polymer Reaction Engineering*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [4] E. L. Hegg, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 775.
- [5] H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Moroku-

- ma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 953.
- [6] J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young, J. M. DeSimone, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 543.
- [7] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83. Aufl. (Hrsg.: D. R. Lide), CRC LLC, Boca Raton, **2002–2003**.
- [8] M. E. Rasche, L. C. Seefeldt, *Biochemistry* **1997**, 36, 8574.
- [9] M. T. Whited, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5874.
- [10] A. R. Sadique, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 784.
- [11] C. C. Lu, C. T. Saouma, M. W. Day, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4.
- [12] D. S. Laitar, P. Muller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17196.
- [13] W. C. Kaska, S. Nemeh, A. Shirazi, S. Potuznik, *Organometallics* **1988**, 7, 13.
- [14] L. Fan, S. Parkin, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16772.
- [15] L. Fan, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2004**, 23, 326.
- [16] Y. Zhu, L. Fan, C.-H. Chen, S. R. Finnell, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2007**, 26, 6701.
- [17] S. Gatard, C. Guo, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2007**, 26, 6066.
- [18] L. C. H. Gerber, L. A. Watson, S. Parkin, W. Weng, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2007**, 26, 4866.
- [19] S. Gatard, R. Celenligil-Cetin, C. Guo, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2808.
- [20] W. Weng, C. Guo, R. Celenligil-Cetin, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Chem. Commun.* **2006**, 197.
- [21] L. Fan, L. Yang, C. Guo, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2004**, 23, 4778.
- [22] J. C. DeMott, F. Basuli, U. J. Kilgore, B. M. Foxman, J. C. Huffman, O. V. Ozerov, D. J. Mindiola, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6271.
- [23] D. Adhikari, F. Basuli, H. Fan, J. C. Huffman, M. Pink, D. J. Mindiola, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 4439.
- [24] D. Adhikari, S. Mossin, F. Basuli, J. C. Huffman, R. K. Szilagyi, K. Meyer, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3676.
- [25] O. V. Ozerov, C. Y. Guo, V. A. Papkov, B. M. Foxman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4792.
- [26] E. Calimano, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9226.
- [27] P. E. Romero, M. T. Whited, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2008**, 27, 3422.
- [28] H. Werner, B. Weber, O. Nürnberg, J. Wolf, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1025.
- [29] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **2006**.
- [30] L. H. Gade, H. Memmler, U. Kauper, A. Schneider, S. Fabre, I. Bezougli, M. Lutz, C. Galka, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 692.
- [31] M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1759.
- [32] B. K. Langlotz, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4748; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4670.
- [33] C. Gunanathan, Y. Ben-David, D. Milstein, *Science* **2007**, 317, 790.
- [34] E. M. Schuster, M. Botoshansky, M. Gandelman, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4631; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4555.
- [35] C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **1999**, 2443.
- [36] M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3750.
- [37] R. A. Gossage, L. A. van de Kuil, G. van Koten, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 423.
- [38] M. Ohff, A. Ohff, M. E. van der Boom, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11687.
- [39] E. Poverenov, G. Leituss, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16450.
- [40] O. Rabin, A. Vigalok, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7119.
- [41] O. Rabin, A. Vigalok, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 454.