

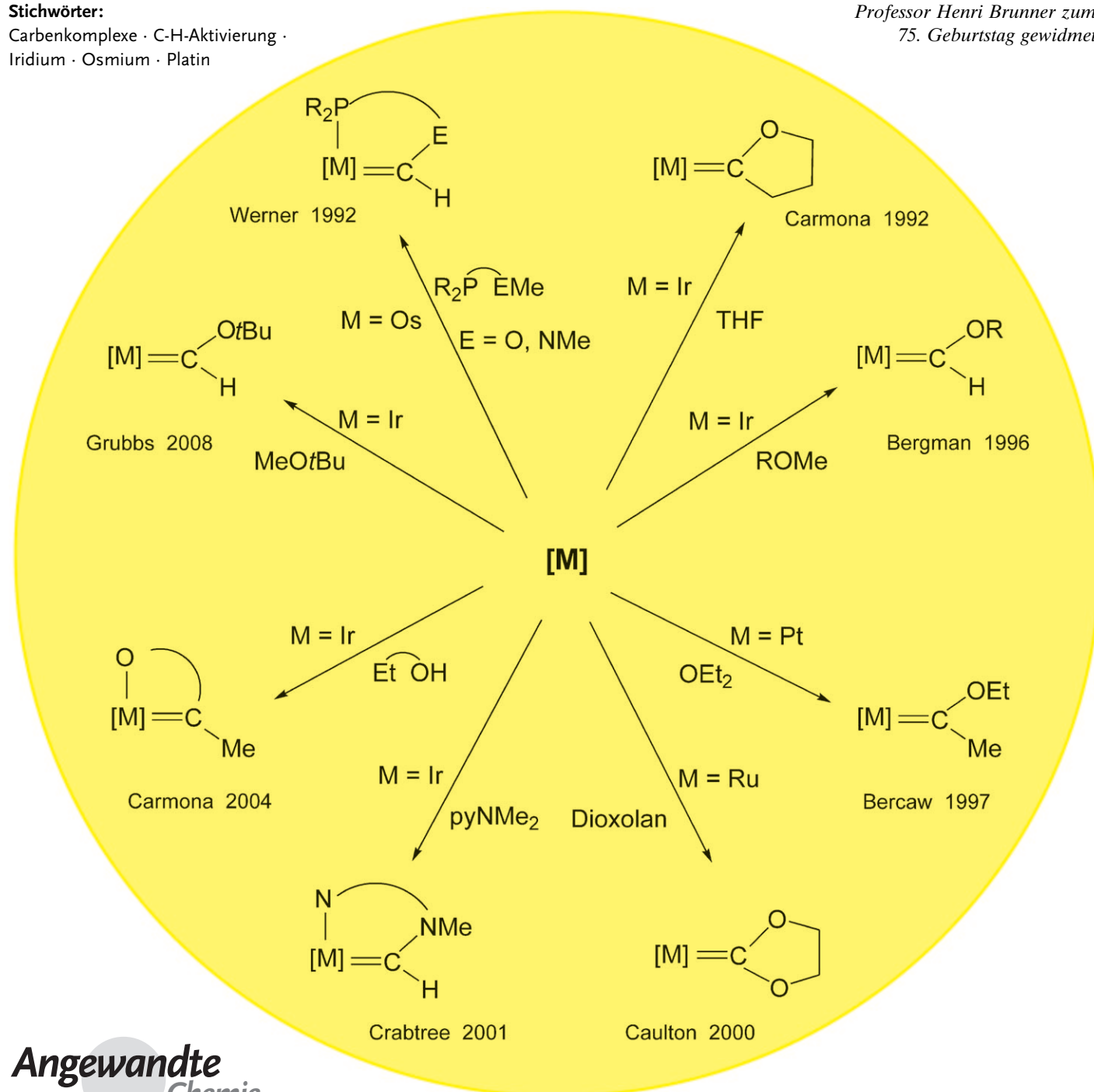
Carben-Übergangsmetallkomplexe durch zweifache C-H-Bindungsaktivierung

Helmut Werner*

Stichwörter:

Carbenkomplexe · C-H-Aktivierung · Iridium · Osmium · Platin

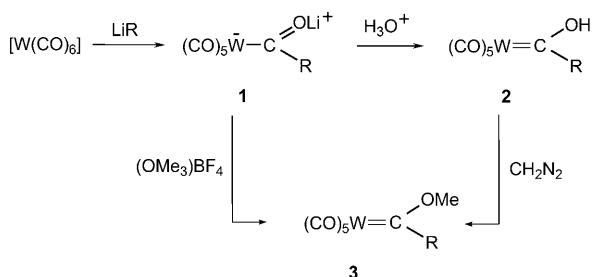
Professor Henri Brunner zum
75. Geburtstag gewidmet



Die Aktivierung einer einzelnen sp^3 -C-H-Bindung von Alkanen und ihren Derivativen durch elektronenreiche Übergangsmetallkomplexe wurde seit den 1982 erschienenen bahnbrechenden Arbeiten von Bergman und Graham zu einem viel bearbeiteten Forschungsprojekt. Zehn Jahre später wurde gezeigt, dass Verbindungen der 5d-Elemente, z. B. von Osmium und Iridium, auch zu einer zweifachen α -C-H-Bindungsaktivierung von Alkan- oder Cycloalkanderivaten fähig sind, sofern diese eine funktionelle Gruppe wie OR oder NR_2 besitzen. Damit war ein neuer Zugang zu Carbenkomplexen der Übergangsmetalle vom Fischer-Typ eröffnet. Nachfolgende Arbeiten konzentrierten sich zuerst auf die Umwandlung von Alkyl(methyl)- und Aryl(methyl)ethern in Oxocarben- und von Dimethylaminen in Aminocarbenliganden. Kürzlich wurde gezeigt, dass so hergestellte quadratisch-planare Oxocarbeniridium(I)-Komplexe zu einem ungewöhnlichen Reaktivitätstyp befähigt sind. Sie reagieren mit CO_2 , CS_2 , COS , $PhNCO$ und $PhNCS$ gemäß einer Atom- oder Gruppentransfermetathese, für die es bisher kein Beispiel gibt. Organoazide RN_3 und N_2O verhalten sich ähnlich. Jüngste Ergebnisse weisen darauf hin, dass solche Metathesereaktionen auch katalytisch durchgeführt werden können, wodurch sich eine neue Möglichkeit zur Funktionalisierung von C-H-Bindungen bietet.

1. Einführung

Die Herstellung und strukturelle Charakterisierung des Methoxy(phenyl)carben-Wolframkomplexes $[W\{C(OMe)Ph\}(CO)_5]$ (**3**) durch Fischer und Maasböl 1964 markierte einen Meilenstein in der metallorganischen Chemie.^[1] Der erste Schritt der Synthese ist die Bildung des Wolframacylats **1** durch nucleophilen Angriff von Phenyllithium an einem der CO-Liganden von $[W(CO)_6]$. Nach der Protonierung des Acylats zum Wolframhydroxocarbon **2** und der Reaktion dieser labilen Zwischenstufe mit Diazomethan entsteht der Carbenkomplex **3** (Schema 1). Wenig später konnte dieser Syntheseweg durch die direkte Umwandlung des Acylats **1** in **3** mit Meerweins Oxoniumsalz $(OMe_3)BF_4$ erheblich vereinfacht werden.^[2] Mit dieser Methode gelang es in der Folgezeit, CO-Liganden von Chrom-, Molybdän, Mangan-, Technetium-, Rhenium-, Eisen- und Nickelcarbonylen problemlos in koordinierte Carbene zu überführen.^[3]



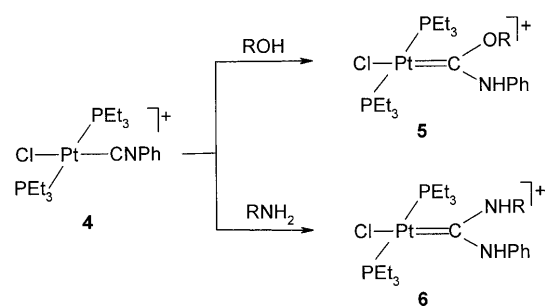
Schema 1. R = Ph.

Aus dem Inhalt

1. Einführung	4823
2. Erste Ergebnisse	4824
3. Mechanistische Überlegungen	4826
4. Acyclische Ether und tertiäre Amine als Substrate	4827
5. Die Atom- und Gruppentransfermetathese	4831
6. Zusammenfassung und Ausblick	4834

Die Veröffentlichung von Fischer und Maasböl sowie die anschließenden Arbeiten von Fischer bedeuteten nicht nur die Erschließung eines neuen Wissenschaftsgebiets, sondern erweckten auch schnell das Interesse mehrerer Forschungsgruppen, andere Synthesewege zu Carben-Übergangsmetallkomplexen, als Fischer sie verwendet hatte, zu finden. 1969 berichteten Chatt et al., dass kationische Metallisocyanide wie $[PtCl(CNPh)(PEt_3)_2]^+$ (**4**) mit primären Alkoholen oder primären Aminen nach Addition der O-H-Bindung des Alkohols oder der N-H-Bindung des Amins an der C-N-Mehrfachbindung des Isocyanidliganden zu den Amino(alkoxy)- und Bis(amino)carbenkomplexen **5** und **6** reagieren (Schema 2).^[4] Sogar Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[M\{C(NHMe)_2\}_4]^{2+}$ (M = Pd, Pt), welche die ersten waren, die *nur* Carbenliganden enthielten, konnten so hergestellt werden.^[5] Kürzlich zeigten Hahn et al., dass ein nucleophiler Angriff einer NH_2 -Funk-

tion verwendet hatte, zu finden. 1969 berichteten Chatt et al., dass kationische Metallisocyanide wie $[PtCl(CNPh)(PEt_3)_2]^+$ (**4**) mit primären Alkoholen oder primären Aminen nach Addition der O-H-Bindung des Alkohols oder der N-H-Bindung des Amins an der C-N-Mehrfachbindung des Isocyanidliganden zu den Amino(alkoxy)- und Bis(amino)carbenkomplexen **5** und **6** reagieren (Schema 2).^[4] Sogar Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[M\{C(NHMe)_2\}_4]^{2+}$ (M = Pd, Pt), welche die ersten waren, die *nur* Carbenliganden enthielten, konnten so hergestellt werden.^[5] Kürzlich zeigten Hahn et al., dass ein nucleophiler Angriff einer NH_2 -Funk-

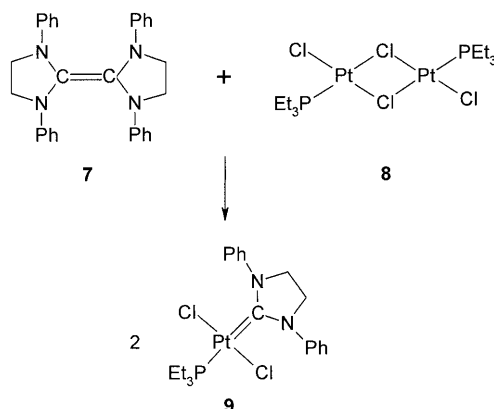


Schema 2.

[*] Prof. Dr. H. Werner
Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

tion an einem Isocyanid-Kohlenstoffatom auch intramolekular erfolgen kann und sich dabei fünfzählige heterocyclische Bis(amino)carbenliganden bilden.^[6]

Eine noch allgemeinere Methode zur Erzeugung von Bis(amino)carbenliganden an Übergangsmetallzentren entwickelten Lappert et al., die Tetrakis(amino)olefine wie **7** als Carbenquellen verwendeten. Nach Umsetzung z. B. von **7** mit der chloroverbrückten Platin(II)-Verbindung **8** erfolgte eine Spaltung der C=C-Doppelbindung, und es bildete sich durch Koordination der Hälfte des elektronenreichen Olefins der einkernige Komplex **9** (Schema 3).^[7] Derivate des in **9** vor-



Schema 3.

liegenden Ligandentyps waren interessanterweise die ersten Carbene, die etwa 25 Jahre später in reiner (d. h. nicht-kordinierter) Form isoliert wurden; sie gehören zu der Klasse von Carbenen, die heute allgemein als „Arduengo-Carbene“ bezeichnet werden.^[8] Mit $[\text{Me}_2\text{N}=\text{CHCl}]\text{Cl}$ (Vilsmeier-Reagens) als Vorstufe konnten Lappert et al. außerdem eine Reihe von Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{M}(\text{CH}(\text{NMe}_2))\text{L}_n]$ herstellen, die erstmals sekundäre Carbene als Liganden enthielten.^[9]

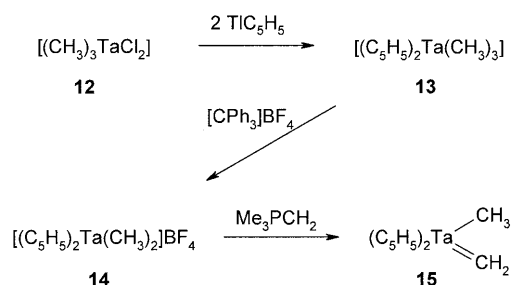
Ein weiterer wichtiger Schritt in der Entwicklung der Chemie der Carbenmetallverbindungen gelang Schrock 1974. Bei dem Versuch, Pentakis(neopentyl)antal $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_5]$ aus **10** und zwei Äquivalenten $\text{LiCH}_2\text{CMe}_3$ herzustellen, erhielt er den überraschend stabilen Carbenkomplex **11**

(Schema 4).^[10,11] Er entsteht wahrscheinlich über $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_5]$ als Zwischenstufe, die nach α -H-Abspaltung und Eliminierung von CMe_4 das Produkt bildet.^[12] Bei seinen weiteren Untersuchungen zur Reaktivität von Alkylantal-



Schema 4.

verbindungen isolierte Schrock unter Verwendung von **12** als Ausgangsmaterial mit **15** auch den ersten Methylen-Übergangsmetallkomplex (Schema 5).^[13] Vor Schrocks Arbeiten

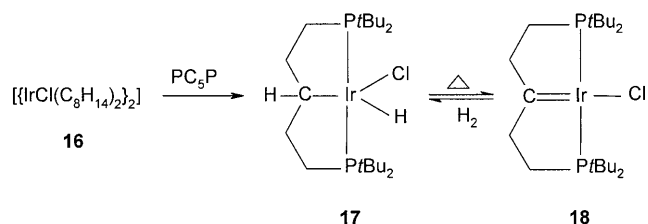


Schema 5.

hatten bereits Pettit, Green, Herrmann und andere versucht, einkernige Übergangsmetallverbindungen mit $\text{M}=\text{CH}_2$ als Molekülbaustein herzustellen, konnten dabei aber bestenfalls die koordinierte CH_2 -Spezies mit einem Olefin von der kurzlebigen $[\text{M}(\text{CH}_2)\text{L}_n]$ -Zwischenstufe abfangen oder das Intermediat durch Umwandlung in ein zweikerniges Derivat mit einer $\text{M}(\text{CH}_2)\text{M}$ -Brücke stabilisieren.^[14]

2. Erste Ergebnisse

Einen ersten Hinweis darauf, dass ein elektronenreiches Übergangsmetall in der Lage ist, durch zweifache C-H-Bindungsaktivierung ein koordiniertes Carben zu bilden, gab 1977 eine Arbeit von Shaw und Mitarbeitern. Sie fanden, dass der Chelatligand 1,5- $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{PtBu}_2)_2$ (Schema 6) mit dem dimeren Cycloocteniridium(I)-Komplex **16** unter oxidativer Oxidation einer C-H-Bindung an das Metall zu der Iridium-(III)-Verbindung **17** reagiert. Diese spaltet bei Sublimation H_2 ab und bildet den stabilen vierfach-koordinierten Iridium(I)-Carbenkomplex **18**. In Gegenwart von Wasserstoff



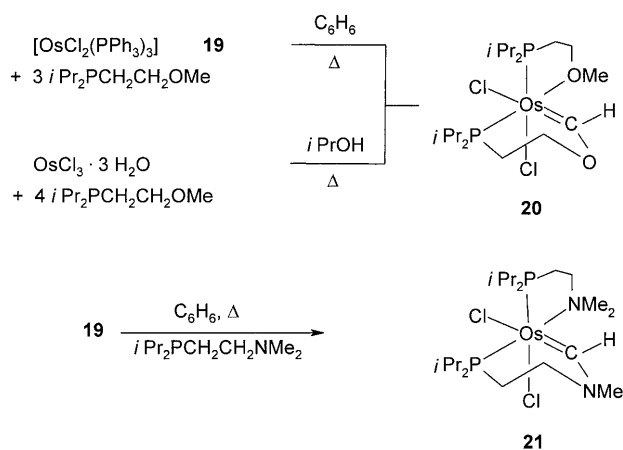
Schema 6. $\text{PC}_5\text{P} = 1,5\text{-C}_5\text{H}_{10}(\text{PtBu}_2)_2$.



Helmut Werner studierte Chemie in Jena und München und promovierte 1961 bei E. O. Fischer. Nach Arbeiten als Postdoktorand mit J. H. Richards am Caltech wurde er Professor für Anorganische Chemie an der Universität Zürich und folgte 1975 einem Ruf an die Universität Würzburg, wo er Vorstand des Instituts für Anorganische Chemie war und 2002 emeritiert wurde. Außer zahlreichen internationalen Auszeichnungen erhielt er 1988 den Alfred-Stock-Preis der Gesellschaft Deutscher Chemiker und wurde im gleichen Jahr in die Akademie Leopoldina (jetzt: Deutsche Akademie der Wissenschaften) gewählt. Ehrendoktorate wurden ihm von der Universität Zaragoza (2001) und der Universität Jena (2006) verliehen.

wird die Alkyl(hydrido)-Verbindung **17** zurückgebildet.^[15] Die Kristallstrukturanalyse von **18** bestätigte die quadratisch-planare Koordination am Iridium und ergab als wichtigste Information eine Ir-C-Bindungslänge von 2.006(4) Å, die zwischen den erwarteten Werten für ein Iridium(I)-carben auf der einen Seite und einem Iridium(III)-ylid auf der anderen Seite liegt. Dies stimmte mit den ¹³C-NMR-Daten überein, die ebenfalls auf einen substanziellen Beitrag der Ylidform hinwiesen.^[15]

Fünfzehn Jahre vergingen, bevor die nächsten zwei Beispiele einer zweifachen C-H-Bindungsaktivierung bekannt wurden. Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten zur Chemie koordinativ ungesättigter Osmiumverbindungen mit einer 14- oder 16-Elektronen-Konfiguration^[16] hatten wir versucht, Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung [OsX₂(PR₃)₂] (X = Halogenid) als Analoga der wohlbekannten Phosphaneisen(II)-Verbindungen [FeX₂(PR₃)₂] herzustellen.^[17] Nachdem erste Versuche fehlgeschlagen waren, richteten wir unser Interesse auf die Synthese und Reaktivität entsprechender Osmiumchelateverbindungen [OsX₂(L-L')₂] mit Phosphanylethern *i*Pr₂PCH₂CH₂OR und Phosphanylestern *i*Pr₂PCH₂CO₂R (R = Me, Et) als zweizähligen, hemilabilen Liganden. Die scheinbar einfachste Methode, um z. B. [OsCl₂(*i*Pr₂PCH₂CH₂OMe)₂] aus [OsCl₂(PPh₃)₃] (**19**) und *i*Pr₂PCH₂CH₂OMe zu erhalten, die im Fall der analogen Reaktion von [RuCl₂(PPh₃)₃] und *i*Pr₂PCH₂CH₂OMe ausschließlich zu [RuCl₂(*i*Pr₂PCH₂CH₂OMe)₂] führte,^[18] lieferte überraschenderweise den Oxocarbenosmium(II)-Komplex **20** vom Fischer-Typ (Schema 7). Eine günstigere Methode zur Herstellung von **20** ist die Umsetzung von OsCl₃·3H₂O mit *i*Pr₂PCH₂CH₂OMe in siedendem Isopropylalkohol, die den Carbenkomplex in sehr guter Ausbeute ergibt.^[19a]

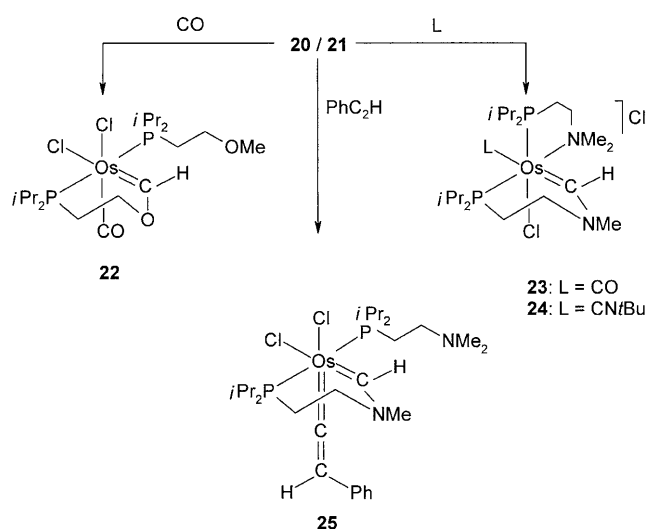


Schema 7.

Die Kristallstrukturanalyse von **20** bestätigte die Bildung der Carbeneinheit durch zweifache Metallierung einer OCH₃-Gruppe. Sie zeigte weiterhin, dass das Carben-Kohlenstoffatom Teil eines sechsgliedrigen Chelattrings ist und sich in *trans*-Stellung zu einem Chloroliganden befindet. Die zwei Phosphoratom sind in *cis*-Position und *trans*-ständig zu dem zweiten Chloroliganden und der Methoxygruppe des koordinierten Phosphanylethers. Unter Berücksichtigung der

Chiralität des Komplexes **20** ist es sehr erstaunlich, dass in dem Einkristall, der für die Strukturbestimmung verwendet wurde, nur ein Enantiomer vorliegt.^[19a]

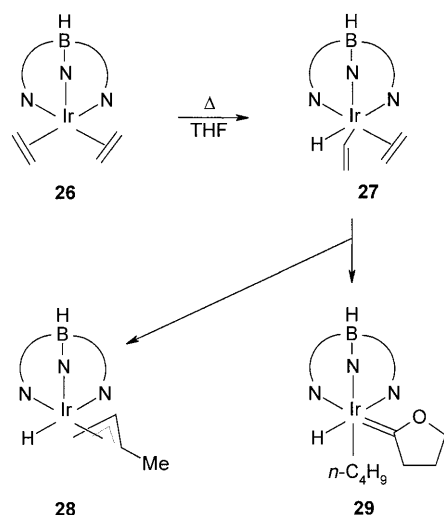
Die Reaktion von OsCl₃·3H₂O mit *i*Pr₂PCH₂CH₂NMe₂ unter den gleichen Bedingungen, wie sie für die Herstellung von **20** verwendet wurden, führte zu einem Produktgemisch, das nur etwa 40–50% des Aminocarbenkomplexes **21** enthielt. Mit **19** als Ausgangsmaterial und Benzol als Solvens entstand **20** dagegen als Hauptprodukt und konnte in guter Ausbeute isoliert werden.^[19a,b] Der Vergleich der ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Daten von **21** mit denen von **20** ließ keinen Zweifel daran, dass die Strukturen der beiden Verbindungen ähnlich sind. Auch die Reaktivität von **20** und **21** ist insofern vergleichbar, als in beiden Fällen bei Einwirkung von CO und CN*t*Bu die Os=C-Bindung erhalten bleibt und der sechsgliedrige Chelatring mit dem Carbenfragment unverändert vorliegt (Schema 8). Eine kristallographische Untersuchung



Schema 8.

von **23** zeigte darüber hinaus, dass die Struktur des Kations ähnlich derjenigen von **20** ist, mit dem einzigen Unterschied, dass das Carben-Kohlenstoffatom sich in *trans*-Position zu CO und nicht zum Chloroliganden befindet.^[19b] Die Os-C_{Carben}-Bindung in **23** ist deutlich länger als in dem ungeladenen Komplex **20**, was sowohl auf den *trans*-Einfluss von CO als auch auf die positive Ladung des Kations zurückzuführen ist. Die Reaktion von **21** mit Phenylacetylen führt zu der Vinylidenverbindung **25**, die vermutlich über die isomeren Alkin- und Alkynyl(hydrido)-Spezies als Zwischenverbindungen gebildet wird. **25** ist eines der seltenen Beispiele dafür, dass ein Carben- und ein Vinylidenligand an einem einzelnen Übergangsmetallzentrum gebunden sind.^[3,20]

Gleichzeitig, jedoch unabhängig von unseren Arbeiten über Osmiumcarbene, fanden Carmona und Mitarbeiter einen neuen Syntheseweg für Iridiumcarbene vom Fischer-Typ durch zweifache α-C-H-Bindungsaktivierung. Im Rahmen ihrer Studien zur C-H-Bindungsspaltung und nachfolgenden C-C-Bindungsbildung, induziert durch Tris(pyrazolyl)hydroboratoiridium-Verbindungen, erhielten Carmona et al. beim Erhitzen einer Lösung des Bis(ethen)iridium(I)-



Schema 9. Der anionische, dreizählige Ligand HBN_3 ist Tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)hydroborat.

Komplexes **26** in Tetrahydrofuran ein ca. 1:1-Gemisch der Allyl(hydrido)- und *n*-Butyl(hydrido)oxocarbeniridium(III)-Komplexe **28** und **29** in nahezu quantitativer Ausbeute (Schema 9).^[21] Die zwei Produkte entstehen ausgehend von **26** auf zwei unterschiedlichen Reaktionswegen über **27** als isolierbare Zwischenstufe.^[22] Diese wandelt sich quantitativ in das Isomer **28** um, wenn Cyclohexan statt THF als Solvens verwendet wird. NMR-Messungen bestätigten, dass **28** keine Vorstufe des Carbenkomplexes **29** ist. Andere fünf- und sechsgliedrige cyclische Ether gehen eine analoge zweifache C-H-Bindungsaktivierung ein, sofern eine CH_2O -Gruppierung vorhanden ist.^[21,23,24] Fünfgliedrige Heterocyclen sind reaktiver als vergleichbare sechsgliedrige Verbindungen, und zwei Ringheteroatome (besonders Sauerstoff) begünstigen die Bildung des koordinierten Carbens. Trotz der unterschiedlichen Koordinationssphäre und Oxidationsstufe sind die $\text{M}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Abstände in **29** und **20** ähnlich.^[21]

Im Anschluss an Carmonas Untersuchungen gelang Li und Taube die Synthese des oktaedrischen Osmium(II)-Komplexes $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\eta^2\text{-H}_2)\{\text{=CO}(\text{CH}_2)_3\}]^{2+}$, der den gleichen cyclischen Oxocarbenliganden wie **29** besitzt. Das Kation entstand bei der Reduktion von $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ mit Zn/Hg in THF bei Raumtemperatur und wurde eindeutig mit analytischen und spektroskopischen Methoden charakterisiert. Im Unterschied zu Carmonas Ergebnissen führt die Reaktion von $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ mit Zn/Hg in Tetrahydropyran ebenfalls zu einem Oxocarbenkomplex, der in diesem Fall einen sechsgliedrigen $\text{CO}(\text{CH}_2)_5$ -Ring aufweist. Ähnliche Versuche mit Tetrahydrothiophen scheiterten, was vermutlich mit der Stabilität der vorher gebildeten Osmium(II)-Verbindung mit dem koordinierten Thioether zusammenhängt.^[25]

3. Mechanistische Überlegungen

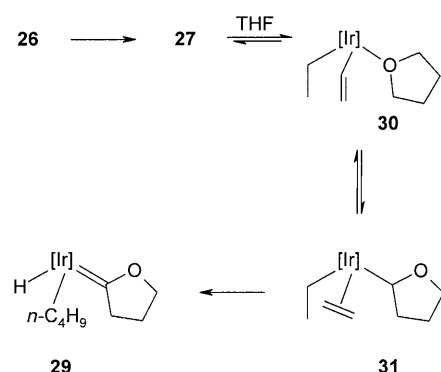
Die bahnbrechenden Arbeiten von Fischer und Schrock fanden nicht nur weltweit Beachtung, sondern warfen auch

die Frage auf, ob das einfachste Carben – Methylen, CH_2 – ausgehend von CH_4 in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls erzeugt werden kann. Nachdem erste, in den 60er Jahren unternommene Versuche fehlgeschlagen waren,^[26] konnte 20 Jahre später die Bildung von M-C-Bindungen durch C-H-Bindungsaktivierung von Methan und anderen Alkanen durch die Untersuchungen von Bergman und Graham realisiert werden. Gleichzeitig und unabhängig voneinander berichteten die beiden Autoren, dass sowohl Iridium(I)- als auch Iridium(III)-Verbindungen wie $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$ und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)]$ fähig sind, bei UV-Bestrahlung kurzlebige Zwischenstufen $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PMe}_3$) mit einer 16-Elektronen-Konfiguration zu bilden, die in Gegenwart von Alkanen oder Cycloalkanen unter Aktivierung einer α -C-H-Bindung zu Iridium(III)-Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{IrH}(\text{R})(\text{L})]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CMe}_3, \text{c-C}_6\text{H}_{11}$ usw.) reagieren.^[27,28] Der entscheidende Punkt bei der Herstellung dieser Alkyl(hydrido)- und Cycloalkyl(hydrido)-Komplexe (sowie auch der analogen Cyclopentadienylverbindungen $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{IrH}(\text{R})(\text{L})]$)^[28b] war die Verwendung eines inerten Lösungsmittels, z. B. eines Perfluoralkans oder eines Edelgases, das nicht mit der labilen 16-Elektronen-Zwischenstufe $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{L})]$ durch oxidative Addition reagiert. Bergmans und Grahams Arbeiten wurden ergänzt durch diejenigen von Jones und Feher, die zeigten, dass sich $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{RhH}_2(\text{PMe}_3)]$ ähnlich wie der analoge Iridiumkomplex verhält und photochemisch mit Alkanen und Cycloalkanen zu den Rhodium(III)-Komplexen $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{RhH}(\text{R})(\text{PMe}_3)]$ reagiert.^[29] Die temperatur- und oxidationsempfindlichen Alkyl(hydrido)- und Cycloalkyl(hydrido)-Verbindungen $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{MH}(\text{R})(\text{L})]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) konnten in die stabileren Alkyl(halogeno)- und Cycloalkyl(halogeno)-Derivate $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{MX}(\text{R})(\text{L})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) überführt werden, die durch spektroskopische und in einigen Fällen durch kristallographische Methoden charakterisiert wurden. Obwohl es schon zu dieser Zeit bekannt war, dass eine α -H-Abspaltung gegenüber einer β -H-Abspaltung aus einer $[\text{M}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})(\text{L})_n]$ -Vorstufe begünstigt sein kann,^[30] blieben Versuche, aus Verbindungen der Zusammensetzung $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{MH}(\text{R})(\text{L})]$ oder $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{MX}(\text{R})(\text{L})]$ durch Eliminierung von H_2 oder HX Produkte mit einem Methylen- oder Carbenliganden zu erhalten, erfolglos.

Die Ursache dafür, dass Komplexe wie **20**, **21** und **29** (Schema 7 und 9) durch zweifache α -C-H-Bindungsaktivierung aus Vorstufen mit einer OCH_3 -, NCH_3 - oder OCH_2R -Moleküleinheit entstehen, dürfte daher in dem Vorhandensein des Heteroatoms zu suchen sein. In Bezug auf die Bildung von **20** und **21** nehmen wir an, dass der erste Schritt der Reaktionen die Koordination der $\text{P}(\text{Pr})_2$ -Gruppe des funktionalisierten Phosphans am Osmiumatom ist, dem die Bildung des Chelatrings durch Os-O- bzw. Os-N-Bindung folgt. Die Insertion des Metalls in eine der C-H-Bindungen der OCH_3 - oder NCH_3 -Einheit verläuft dann intramolekular und liefert eine Zwischenstufe mit einem $\text{ROCH}_2\text{OsH-}$ bzw. $\text{RN-}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OsH-}$ Alkyl(hydrido)osmium-Fragment. Die im letzten Schritt stattfindende α -H-Abspaltung von der metallgebundenen Methylengruppe wird wahrscheinlich durch die gehinderte Rotation um das Kohlenstoffatom der OsCH_2X -Einheit unterstützt, welche die zu spaltende C-H-

Bindung in die Nähe des Metallatoms bringt und so die Eliminierung des H₂-Moleküls fördert.^[19]

Carmona und Mitarbeiter formulieren einen etwas anderen Mechanismus, um die Bildung des Oxocarbeniridiumkomplexes **29** aus **26** als Vorstufe zu erklären (Schema 10).^[21,23] Der initiierende Schritt ist in diesem Fall

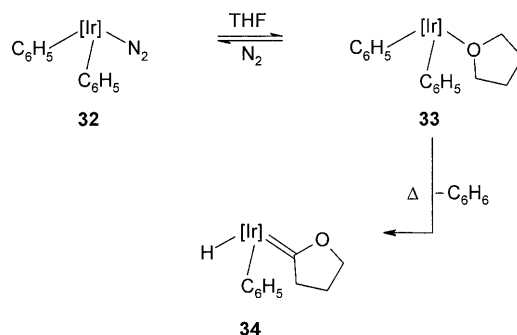


Schema 10. [Ir] ist das Tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)hydroboratoiridium-(III)-Fragment.

zweifelloos die intramolekulare oxidative Addition einer C-H-Bindung des Ethens am Metallatom, die zu dem Hydrido(vinyl)komplex **27** führt. Wie oben schon erwähnt (Schema 9), konnte dieser isoliert und vollständig charakterisiert werden.^[22] Die anschließende Koordination des cyclischen Ethers wird vermutlich von der Insertion des Ethenliganden in die Ir-H-Bindung begleitet und ergibt das THF-Addukt **30**. Im nächsten Schritt erfolgt dann die Abspaltung des ersten α -ständigen Wasserstoffatoms von THF, das mit dem σ -gebundenen Vinyl-Kohlenstoffatom kuppelt und die Ethen(ethyl)metall-Zwischenstufe **31** liefert. Die Bildung von **31** wurde durch Markierungsexperimente mit [D₈]THF bestätigt. Als letztes entsteht dann aus **31** durch α -H-Eliminierung und Insertion des Ethens in die Ir-C₂H₅-Bindung das Produkt **29**. Deuterierungsstudien lassen darauf schließen, dass sowohl die Koordination von THF am Metall als auch die erste C-H-Bindungsspaltung reversibel sind. Carmona wies mit Nachdruck darauf hin, dass trotz des Vorhandenseins von β -Wasserstoffatomen in der Ethylgruppe die Zwischenstufe **31** nicht in das 1-Buten(hydrido)-Isomere umlagert, was wahrscheinlich auf die größere thermodynamische Stabilität des Oxocarbenkomplexes **29** des Fischer-Typs zurückzuführen ist.^[23] Der in Schema 10 angegebene Reaktionsmechanismus, einschließlich der Koordination von THF und der zwei nachfolgend stattfindenden α -H-Eliminierungsschritte, stimmt gut mit den Resultaten von Li und Taube überein.^[25]

Weitere Arbeiten von Carmonas Gruppe stützten ebenfalls den vorgeschlagenen Bildungsmechanismus von **29**. Sie zeigten, dass verschiedene Tris(pyrazolyl)hydroboratoiridiumkomplexe, die in der Lage sind, ein [Tp'Ir(R)(R')]-Fragment zu erzeugen (Tp' = Tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-hydroborat; R und R' = H, Alkyl, Aryl) und eine freie oder leicht generierbare Koordinationstelle haben, mit THF unter zweifacher α -C-H-Bindungsaktivierung reagieren.^[23] Typische Beispiele sind die Reaktionen der Ethen(hydrido)iridium(III)-Verbindungen [Tp'IrH(R)(C₂H₄)] (R = H, Et) mit

THF, die bei 60°C glatt die Carbenkomplexe [Tp'IrH(R)-{=CO(CH₂)₃}] liefern. Wegen der Labilität des olefinischen Liganden findet keine Insertion des Ethens in die Ir-H- oder Ir-C-Bindung statt, sodass ausschließlich die C-H-Aktivierung erfolgt. Das Bis(phenyl)-Derivat **32** (Schema 11) geht

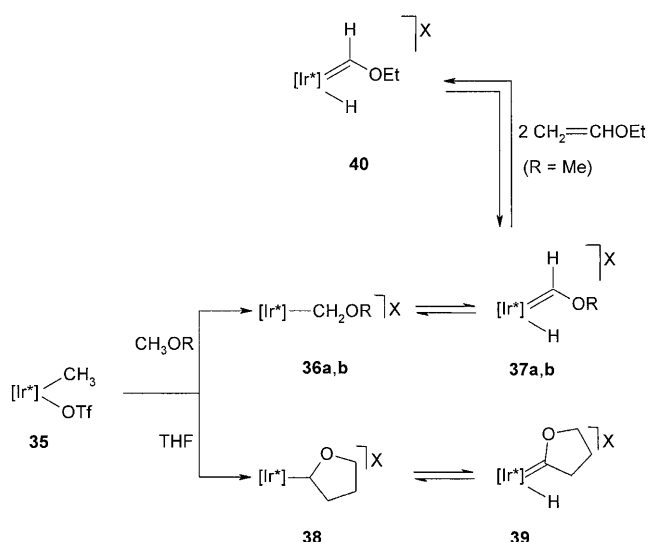


Schema 11. [Ir] ist das Tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)hydroboratoiridium-(III)-Fragment.

eine analoge Umsetzung ein, die zu dem Hydrido(oxocarben)-Komplex **34** führt. NMR-Studien mit [D₈]THF als Solvens untermauern die Bildung von [D₈]-**33** als Zwischenstufe. **33** wandelt sich bereitwillig in die Ausgangssubstanz **32** um, wenn sie unter N₂-Atmosphäre erhitzt wird.^[23]

4. Acyclische Ether und tertiäre Amine als Substrate

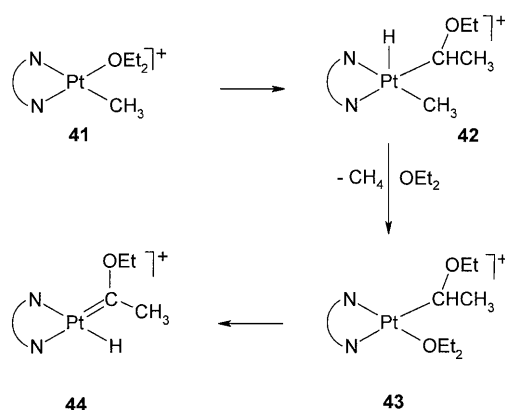
Über das erste Beispiel einer zweifachen C-H-Bindungsaktivierung an einem acyclischen Ether wurde 1996 berichtet.^[31] In Anknüpfung an ihre bahnbrechenden Arbeiten über die oxidative Addition von Methan und anderen Alkanen an reaktive Iridium(I)-Spezies wie [(C₅Me₅)Ir(PMe₃)] fanden Bergman et al., dass das Iridium(III)-triflat [(C₅Me₅)(PMe₃)Ir(CH₃)(OTf)] (**35**, OTf = OSO₂CF₃), das schon früher für die Aktivierung von nicht-funktionalisierten sp²- und sp³-C-H-Bindungen von Kohlenwasserstoffen verwendet wurde,^[32] mit Methylethern CH₃OR (R = CH₃, *t*C₄H₉) bei Raumtemperatur zu den kationischen Oxocarben(hydrido)komplexen **37a,b** reagiert (Schema 12). Auf analoge Weise wurde auch die Verbindung **39** erhalten, die den gleichen cyclischen Carbenliganden wie Carmonas Komplex **29** besitzt (siehe Schema 9). Die Bildung von **37a,b** und **39** verläuft über eine einleitende σ -Bindungsmetathese, die zu den Alkoxomethylderivaten **36a,b** und **38** führt. Aus diesen entstehen anschließend nach rascher α -H-Verschiebung die stabilen Carbenkomplexe. Vermutlich beschleunigt die Labilität des Triflatliganden die Verdrängung der CH₃- durch eine CH₂OR-Gruppe. Die Alkoxymethyl-Zwischenstufe **36a**, die im Gleichgewicht mit dem Metallcarben **37a** steht, kann durch Zugabe einer Lewis-Base L, z. B. CO, CN*t*Bu oder C₂H₄, abgefangen werden und liefert so die kationischen Komplexe [(C₅Me₅)(PMe₃)Ir(CH₂OR)(L)]X. Die Thermolyse von **37a** in THF bei 105°C führt zu **39** und Dimethylether, was mit der reversiblen Bildung des ungesättigten Intermediats **36a** in Einklang ist.^[31]



Schema 12. $[\text{Ir}^*]$ ist $[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\text{Ir}]$; **36a,37a**: $\text{R} = \text{Me}$; **36b,37b**: $\text{R} = t\text{Bu}$; $\text{X} = \text{OTf}$ oder BPh_4 bzw. $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]$ nach Anionenaustausch.

Der kationische Oxocarben(hydrido)-Komplex **37a** geht noch eine andere Folgereaktion ein, für die es vorher kein Beispiel gab. Nach Zugabe von zwei Äquivalenten Ethyl(vinyl)ether zu einer Lösung von **37a** entstehen der Ethoxycarbenkomplex **40** und $\text{MeOCH}=\text{CH}_2$ (Schema 12).^[31] Der Austausch der Alkoxygruppen erfolgt nicht über eine Spaltung der C=C-Bindung des Ethyl(vinyl)ethers, da die Umsetzung von **40** mit 2-Methoxypropen ausschließlich zu **37a** und nicht zur Carbenverbindung $[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\text{IrH}\{\text{C}(\text{OMe})\text{Me}\}]\text{BPh}_4$ vom Fischer-Typ führt. Dies wäre zu erwarten, wenn der Reaktionsmechanismus ähnlich dem der Olefinmetathese wäre. Zusätzliche Experimente mit ^{17}O -markierten **37a** belegen, dass der Austausch über eine formale Übertragung der Alkoxygruppen zwischen dem Alkoxycarbenkomplex und dem Vinylether verläuft. Bergman vermutet, dass der einleitende Schritt der Reaktion die Koordination des Ethers $\text{ROCH}=\text{CH}_2$ über die C=C-Bindung an die 16-Elektronen-Spezies **36a** ist und nachfolgend ein intramolekularer Angriff der freien Methoxygruppe des CH_2OMe -Liganden am Olefin stattfindet. Die gebildete labile Zwischenstufe mit der cyclischen, fünfgliedrigen $\text{IrCH}_2\text{CH}(\text{OR})\text{O}(\text{Me})\text{CH}_2$ -Einheit kann auf einem analogen Weg zurückreagieren und so den Austausch abschließen.^[31] Der vorgeschlagene Mechanismus wird durch frühere Arbeiten von Thorn und Tulip zur Reaktivität von Alkoxy-methyliridiumkomplexen gegenüber elektrophilen Kohlenstoffatomen gestützt.^[33]

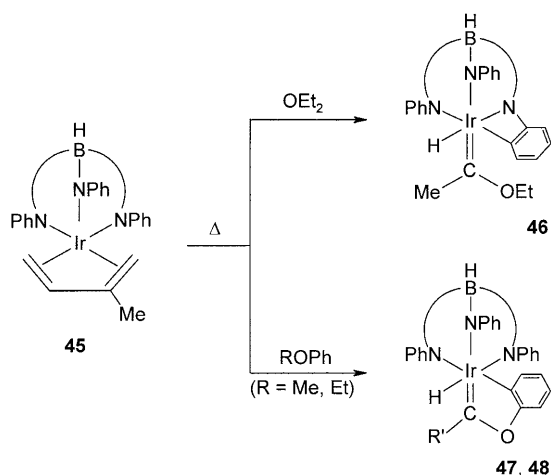
Kurz nach dem Erscheinen von Bergmans Arbeit berichteten Holtcamp, Labinger und Bercaw, dass eine zweifache α -C-H-Bindungsaktivierung von Diethylether auch an einem kationischen Platin(II)-Zentrum erfolgt.^[34,35] Nach Zugabe einer äquimolaren Menge von Brookharts Säure $[\text{H}(\text{OEt}_2)_n][\text{B}(\text{Ar}_f)_4]$ ($\text{Ar}_f = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$) zu einer Lösung von $[(\text{tmeda})\text{Pt}(\text{CH}_3)_2]$ ($\text{tmeda} = N,N,N',N'$ -Tetramethylethylendiamin) in OEt_2 bei -70°C entsteht das Substitutionsprodukt **41** (Schema 13). Diese Verbindung ist bei tiefen Temperaturen stabil, reagiert in Lösung bei Raumtemperatur



Schema 13. Der Chelatligand ist Tetramethylethyldiamin.

jedoch zu dem Oxocarben(hydrido)-Komplex **44** und Methan. Der Primärschritt der Reaktion besteht wahrscheinlich in der oxidativen Addition einer α -C-H-Bindung des koordinierten Ethers am Metall und ergibt die Alkyl-(hydrido)platin(IV)-Zwischenstufe **42**, die nach Eliminierung von CH_4 sowie Koordination und Wiederabspaltung von OEt_2 über das Intermediat **43** den stabilen Carbenkomplex **44** bildet. Die Zugabe eines Äquivalents $[\text{H}(\text{OEt}_2)_n][\text{B}(\text{Ar}_f)_4]$ zu einer Lösung von $[(\text{tmeda})\text{Pt}(\text{CH}_3)_2]$ in THF liefert das labile Kation $[(\text{tmeda})\text{Pt}(\text{CH}_3)(\text{THF})]^+$, das bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Methan zum Kation $[(\text{tmeda})\text{PtH}=\{\text{CO}(\text{CH}_2)_3\}]^+$ reagiert, das den gleichen cyclischen Oxocarbenligand wie die Verbindungen **29**, **34** und **39** aufweist.^[36] Dass Methylplatin(II)-Komplexe nicht nur eine intra-, sondern auch eine intermolekulare sp^3 -C-H-Aktivierung initiieren können, wurde durch die Umsetzungen von $[(\text{tmeda})\text{Pt}(\text{CH}_3)(\text{NC}_5\text{F}_5)][\text{B}(\text{Ar}_f)_4]$ (NC_5F_5 = Pentafluorpyridin) mit $^{13}\text{CH}_4$ und C_6H_6 gezeigt, die zu den Kationen $[(\text{tmeda})\text{Pt}(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NC}_5\text{F}_5))]^+$ und $[(\text{tmeda})\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NC}_5\text{F}_5)]^+$ führen.^[34, 36]

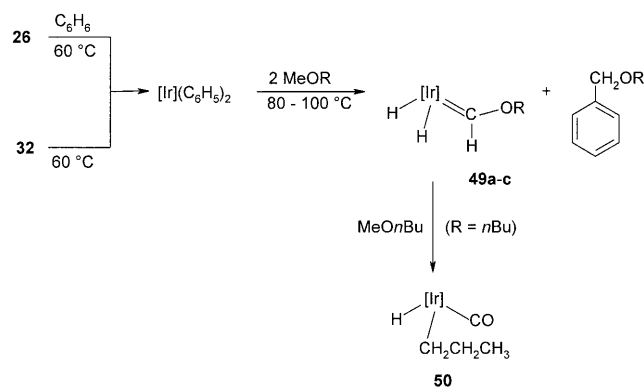
Mit einem sperrigeren Analogon des Tris(pyrazolyl)-hydroboratoliganden Tp' (siehe Schema 10 und 11), bei dem die Pyrazolylringe in 3-Position durch Phenylgruppen substituiert sind, erhielten Carmona et al. einen Oxocarbeniridiumkomplex ebenfalls durch zweifache α -C-H-Bindungsaktivierung von Diethylether.^[37] Beim Erwärmen einer Lösung der Isopeniridium(I)-Vorstufe **45** in OEt_2 auf 60°C entstand in sehr guter Ausbeute die Ethoxy(methyl)carben-(hydrido)iridium(III)-Verbindung **46** (Schema 14). Sie wird wahrscheinlich auf einem mehrstufigen Reaktionsweg gebildet, der außer der Spaltung der zwei α -C-H-Bindungen des Diethylethers auch eine Cyclometallierung des Phenylsubstituenten eines Pyrazolylrings einschließt. Der Isopeniridyligand dient als ein intramolekularer Wasserstoffakzeptor und wird in 2-Methyl-2-buten als Abgangsgruppe überführt. Die thermischen Reaktionen von **45** mit Anisol und Ethoxybenzol verlaufen ebenfalls unter zweifacher α -C-H-Bindungsaktivierung, wobei in diesen Fällen der Phenylring des Ethers eine Cyclometallierung eingeht. Die bevorzugte Bildung von **47** und **48** weist darauf hin, dass die Metallierung des mit dem Carben-Sauerstoffatom verbundenen Sechsrings weniger eingeschränkt ist als diejenige des an der Pyrazolyleinheit gebundenen Rings.



Scheme 14. Der vereinfacht gezeichnete, anionische dreizählige Ligand $\text{HB}(\text{NPh})_3$ in **45** und **47**, **48** ist Tris(3-phenylpyrazol-1-yl)hydroborat; **47**: $\text{R}' = \text{H}$, **48**: $\text{R}' = \text{Me}$.

Die Isoprenverbindung **45** reagiert auch mit THF unter Bildung eines Oxocarbonkomplexes, der strukturell mit **46** vergleichbar ist und die gleiche fünfgliedrige $[\text{Ir}=\text{CO}(\text{CH}_2)_3]$ -Einheit wie **29** besitzt.^[37] Markierungsexperimente mit $[\text{D}_8]\text{THF}$ zeigen, dass eines der THF-Wasserstoffatome die Ir-H-Funktion bildet. Das Analogon von **45** mit 2,3-Dimethylbutadien statt Isopren als zweizähliger Liganden reagiert noch schneller mit THF und liefert das gleiche Produkt, das aus **45** entsteht.^[38] Eine Ausgangsverbindung, die statt Phenyl- 2-Thienylsubstituenten an den drei Pyrazolyringen und 2,3-Dimethylbutadien als olefinischen Liganden besitzt, ist wesentlich weniger reaktiv und bildet in siedendem THF ein Analogon von **46** mit einer cyclometallierten Thienylgruppe.^[38]

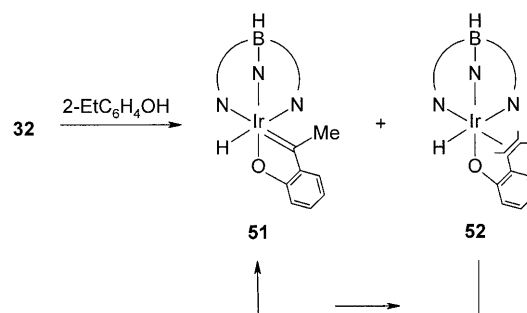
Außer **45** ist auch das koordinativ ungesättigte $[(\text{Tp}')\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ -Fragment, das leicht aus **32** oder aus **26** und Benzol gebildet wird, zu einer Aktivierung zweier α -C-H-Bindungen von Anisol und Phenetol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$) fähig, obwohl im letzteren Fall nicht nur eine α -H- sondern auch eine β -H-Eliminierung möglich wäre.^[39] Die Fähigkeit des $[(\text{Tp}')\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ -Fragments (das auch den H/D-Austausch zwischen C_6D_6 und zahlreichen organischen und metallorganischen Molekülen mit unterschiedlichen C-H-Bindungen katalysiert) ist kürzlich ebenfalls zur Aktivierung von α -C-H-Bindungen aliphatischer Methylether CH_3OR ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, $t\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$) genutzt worden.^[40] Wie in Schema 15 gezeigt, sind bei der Bildung der Dihydrido(oxocarbon)-Komplexe **49a–c** und der Benzylether $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OR}$ pro Molekül der Ausgangsverbindung zwei Moleküle Methylether und ein Molekül Benzol beteiligt. Sowohl koordinativ ungesättigte Alkoxyethyliridiumverbindungen $[(\text{Tp}')\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{OR})]$ als auch koordinativ gesättigte Monohydrido(oxocarbon)-Derivate $[(\text{Tp}')\text{IrH}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{C}(\text{H})\text{OR}]$, vergleichbar mit **34** (siehe Schema 11), sind Zwischenverbindungen in diesem Prozess. Die Alkoxyethylverbindungen $[(\text{Tp}')\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{OR})]$ können durch Zugabe von Acetonitril abgefangen werden und liefern so die 1:1-Addukte $[(\text{Tp}')\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{OR})(\text{NCMe})]$, die bei thermischer Zersetzung die Monohydrido(oxocarbon)-Komplexe $[(\text{Tp}')\text{IrH}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{C}(\text{H})\text{OR}]$ bilden.



Scheme 15. $[\text{Ir}]$ ist das Tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)hydroboratoiridium-(III)-Fragment; **49a**: $\text{R} = t\text{Bu}$, **49b**: $\text{R} = n\text{Bu}$, **49c**: $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$.

$(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{C}(\text{H})\text{OR}]$ bilden. Beim Erwärmen von Lösungen der Komplexe $[(\text{Tp}')\text{IrH}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{C}(\text{H})\text{OR}]$ ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$) in Cyclohexan auf 80 °C entstehen nach C-H-Bindungsspaltung und C-C-Verknüpfung die Aryl(hydrido)-Verbindungen $[(\text{Tp}')\text{IrH}\{\kappa^2(\text{C},\text{O})\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OR}\}]$, die spektroskopisch und im Fall von $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert wurden.^[40b] Der Dihydridokomplex **49b** reagiert in einem Gemisch von Benzol und Methyl(*n*-butyl)ether bei 100 °C zu der Hydrido(*n*-propyl)carbonylverbindung **50**. Dieses ist eine ungewöhnliche Reaktion insofern, als die Spaltung einer $\text{CH}_3\text{-OR}$ -Bindung im Allgemeinen energetisch schwieriger als die Aktivierung einer C-H-Bindung ist.^[40b]

Eine weitere Reaktion des 16-Elektronen-Fragments $\{(\text{Tp}')\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}$, die zu einer zweifachen α -C-H-Bindungsaktivierung führt, ist ebenfalls erwähnenswert. Carmona et al. fanden, dass die Umsetzung des labilen Addukts **32** mit 2-Ethylphenol in Cyclohexan bei 60 °C den Carbenkomplex **51** als Hauptprodukt liefert (Schema 16).^[41] **51** entsteht wahr-



Scheme 16. Für HBN_3 siehe Schema 9.

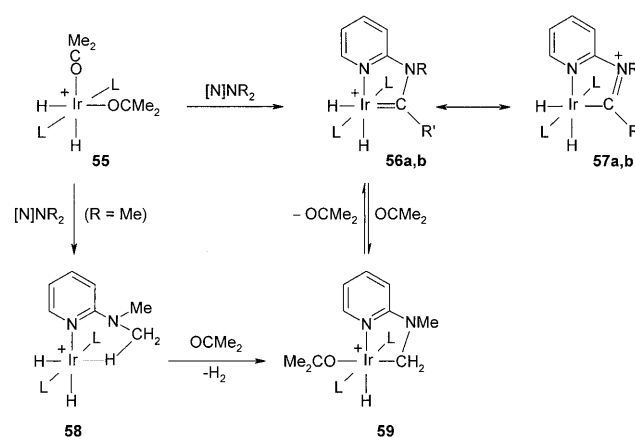
scheinlich über die koordinativ ungesättigte Zwischenstufe $[(\text{Tp}')\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{O}-2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Et})]$, die nach Abspaltung von N_2 aus **32** und säureinduzierter Spaltung einer Ir- C_6H_5 -Bindung gebildet wird. Diesem Schritt folgt dann eine rasche zweifache α -C-H-Bindungsaktivierung der Ethylgruppe. Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion unter kinetischer Kontrolle zeigt, dass außer **51** auch das Olefin(hydrido)-Isomer **52** entsteht, das aus einer β -H- statt α -H-Eliminierung

aus der Zwischenstufe $[(\text{Tp}')\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{O}-2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Et})]$ hervorgeht. Obwohl der Anteil von **52** nur ca. 5% am Reaktionsprodukt beträgt, konnte die Verbindung von **51** getrennt und nach Säulenchromatographie isoliert werden. In C_6D_{12} als Solvens besteht im Temperaturbereich von 90–130 °C ein Gleichgewicht zwischen den zwei Isomeren, wobei die Gleichgewichtskonstante K_{eq} ca. 8 zugunsten von **51** ist. Theoretische Arbeiten stützen den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus, der die Isomerisierung von **51** zu **52** und umgekehrt erklärt.^[41] Bemerkenswert ist, dass es zwar für die Umwandlung eines Metallcarbens in das entsprechende Olefinmetall-Isomer zahlreiche Beispiele gibt, die Umkehrung des Prozesses dagegen bisher selten beobachtet wurde und nur für wenige elektronenarme Übergangsmetallkomplexe bekannt ist.^[42]

Zusammen mit der Synthese von Oxocarbenkomplexen des Fischer-Typs aus cyclischen und acyclischen Ethern als Vorstufen konnte auch eine zweifache $\alpha\text{-C-H}$ -Bindungsaktivierung von NCH_3 -Gruppen tertiärer Amine realisiert werden. Das erste Beispiel für diesen Reaktionstyp wurde von uns 1992 beschrieben und beinhaltete die Umwandlung des Aminophosphans $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ in das betreffende sekundäre Aminocarbon $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}$: in der Koordinationssphäre von Osmium(II).^[19] Wie oben schon erwähnt (siehe Schema 7), wurde der außergewöhnlich stabile Chelatkomplex **21** aus $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ und dem funktionalisierten Phosphan $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ in guter Ausbeute erhalten. Etwas später wurde von Carmona et al. über eine vergleichbare Umwandlung von *N,N*-Dimethylanilin sowohl in einen chelatisierten als auch in einen nicht-chelatisierten Aminocarbonenliganden berichtet. Bei der Umsetzung der Isoprenverbindung **45** (siehe Schema 14) mit *N,N*-Dimethylanilin entstanden die zwei Isomere im Verhältnis von ca. 2:1. Die Struktur des überwiegend entstandenen Isomers **53** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt.^[37a] Mit **32** und *N,N*-Dimethylanilin als Ausgangssubstanzen und Benzol als Lösungsmittel entstand neben **53** auch der Aminocarbonkomplex **54**, der noch eine intakte $\text{Ir-C}_6\text{H}_5$ -Bindung enthält (Schema 17).^[37b] Die Beobachtung, dass sich der Chelatkomplex **53** beim Erhitzen in Benzol nicht in das Phenyliridiumderivat **54** umlagert, belegt, dass die zwei Produkte auf verschiedenen Reaktionswegen entstehen.

Mit 2-Dimethylamino- und 2-Diethylaminopyridin als Vorstufen gelang Crabtree et al. auch eine zweifache $\alpha\text{-C-H}$ -Bindungsaktivierung einer an einem sechsgliedrigen Ring gebundenen NCH_3 - bzw. NCH_2Me -Gruppe. Durch Umsetzung des Dihydrido-iridium(III)-Kations **55** mit $2\text{-NC}_5\text{H}_4\text{NR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) in CH_2Cl_2 bei 25 °C bildeten sich die Che-

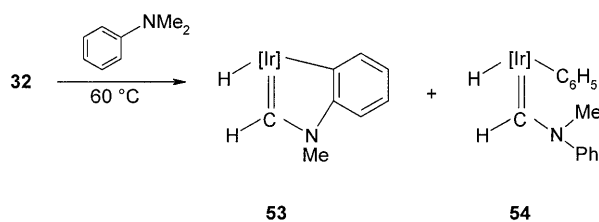
latkomplexe **56a,b** in sehr guter Ausbeute.^[43] Anders als bei den Reaktionen, die zu **21**, **53** und **54** führen, waren in diesem Fall für die Überführung der Alkyl- in die Carbeneinheit keine erhöhten Temperaturen notwendig. Die Kristallstrukturanalyse von **56b** ergab Ir-C- und C-N-Abstände, die für eine $\text{Ir}=\text{C}$ -Doppelbindung größer und für eine C-N-Einfachbindung kleiner als erwartet waren. Dies deutet darauf hin, dass für die Bindungsbeschreibung die Resonanzform **57a,b** berücksichtigt werden muss, wie es allgemein für Carbenkomplexe des Fischer-Typs bekannt ist.^[44] Hinzuweisen ist auch darauf, dass in **56b** nahezu identische M-C- und C-N-Bindungslängen wie in den Osmium- und Iridium-Aminocarbonkomplexen **23** und **53** vorliegen. Im Hinblick auf den in Schema 18 (am Beispiel $\text{R} = \text{Me}$) angegebenen Reaktions-



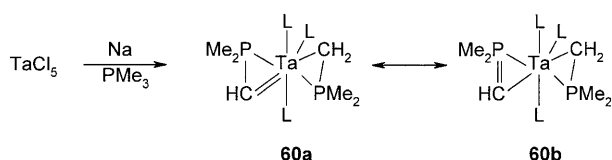
Schema 18. $\text{L} = \text{PPh}_3$; $[\text{N}]\text{NR}_2 = 2\text{-NC}_5\text{H}_4\text{NR}_2$; **56a,57a**: $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{H}$; **56b,57b**: $\text{R} = \text{Et}$, $\text{R}' = \text{Me}$.

mechanismus haben NMR-Untersuchungen gezeigt, dass nach der Verdrängung des Acetonliganden von **55** durch Aminopyridin die labile Zwischenstufe **58** mit einer agostischen $\text{Ir}\cdots\text{H-CH}_2$ -Bindung entsteht. In CD_2Cl_2 bei 0 °C erfolgt nach 40 min eine vollständige Umwandlung von **58** in **56a**. Entlang des Reaktionsweges wird die Alkyl(hydrido)-Verbindung **59** gebildet, die aus Lösungen des Carbenkomplexes **56a** in Aceton isoliert werden kann. **59** wurde kristallographisch charakterisiert. Nach Lösen von **59** in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur entsteht innerhalb von Sekunden der Carbenkomplex **56a**. Unter den genannten Bedingungen ist das Verhältnis **59/56a** ungefähr 1:1. Das Gleichgewicht wird durch Zugabe von Aceton zugunsten von **59** verschoben. Diese Arbeit bietet damit ein Beispiel für eine reversible $\alpha\text{-H}$ -Eliminierung, die bisher selten beobachtet wurde,^[30] und die im Fall von Crabtrees Iridiumsystem erstaunlich rasch verläuft.^[43]

Vor den Untersuchungen über die durch zweifache $\alpha\text{-C-H}$ -Bindungsaktivierung gebildeten Aminocarbonkomplexe **21–25**, **53**, **54** und **56a,b** war eine Resonanzform, wie sie für **57a,b** angegeben ist, bereits für die Tantalverbindung **60** vorgeschlagen worden (Schema 19). Im Rahmen ihrer Studien zur Chemie sehr elektronenreicher Systeme des allgemeinen Typs $[\text{M}(\text{PMe}_3)_n]$, wobei M ein elektronenarmes Übergangsmetall ist, erhielten Green et al. aus TaCl_5 und Natriumsand in reinem PMe_3 die sehr luft- und wasseremp-



Schema 17. $[\text{Ir}]$ ist das Tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)hydroboratoiridium-(III)-Fragment.



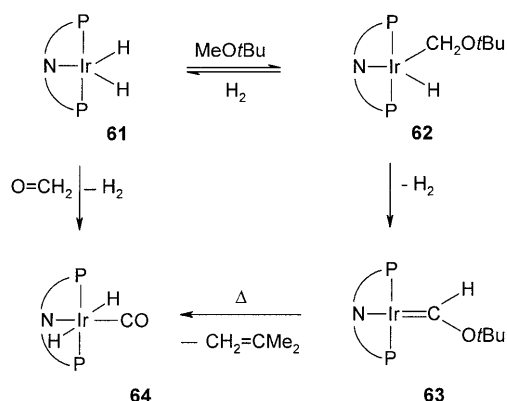
Schema 19. L = PMe₃.

findliche Verbindung **60** und bestätigten ihre Molekülstruktur kristallographisch.^[45] Während bereits η^2 -CH₂PMe₂-Liganden in verschiedenen Übergangsmetallkomplexen charakterisiert worden waren, gab es vorher noch kein Beispiel für eine koordinierte η^2 -CHPMe₂-Einheit. Die HC-PMe₂-Bindung in **60** ist um 0.13 Å kürzer als die P-CH₃-Bindung, was ähnlich wie im Fall der Osmium- und Iridium-Aminocarbenkomplexe auf einen C-X-Mehrfachbindungsanteil (X = N, P) schließen lässt. Später synthetisierten Gibson et al. eine andere Tantalverbindung der Zusammensetzung [(C₅H₅)Ta(H)₂(PMe₃)(η^2 -CHPMe₂)], die den gleichen gespannten M-C-P-Dreiring wie **60** enthielt und die ebenfalls durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert wurde.^[46]

5. Die Atom- und Gruppentransfermetathese

Während Bergmans und vor allem Carmonas Studien gezeigt hatten, dass acyclische Methyl- und Ethylether eine zweifache α -C-H-Bindungsaktivierung in der Koordinationssphäre des Iridiums eingehen können und so Carbenkomplexe des Fischer-Typs bilden, gehen kürzlich publizierte Arbeiten von Whited und Grubbs einen wichtigen Schritt weiter und veranschaulichen einen völlig neuen Reaktionstyp dieser Metallocarbene. Das zu Beginn der Untersuchungen verwendete Ausgangsmaterial war der Dihydridokomplex **61** mit dem PNP-Pinzettenliganden, der sich besonders durch Ozerovs ausführliche Arbeiten als sehr nützlich in der Übergangsmetallchemie erwiesen hatte.^[47]

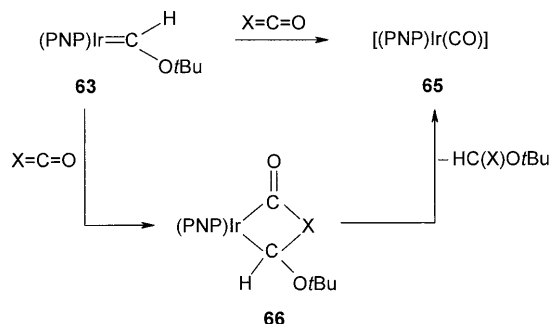
2008 berichteten Whited und Grubbs, dass der Komplex **61** glatt mit Norbornen (das als Wasserstoffakzeptor wirkt) in Methyl(*tert*-butyl)ether bei Raumtemperatur zu einer langlebigen Zwischenstufe reagiert,^[48] die vermutlich die durch oxidative Addition einer C-H-Bindung am Metall gebildete Alkyl(hydrido)iridium(III)-Verbindung **62** ist (Schema 20). Sowohl theoretische als auch mechanistische Studien stützten diese Vermutung.^[49,50] Für eine vollständige Umwandlung von **61** in **63** sind zwei Äquivalente Norbornen notwendig, da bei Einwirkung von H₂ auf **62** eine rasche Rückbildung von **61** erfolgt. Die Kristallstrukturanalyse von **63** bestätigte die quadratisch-planare Koordinationssphäre am Iridium und ergab eine Ir-C-Bindungslänge, die nahezu gleich wie die in **49b** ist.^[40b] Bei der Thermolyse von **63** in C₆D₆ bildete sich der oktaedrische Carbonyl(dihydrido)iridium(III)-Komplex **64** unter gleichzeitiger Eliminierung von Isobuten. **64** wurde ebenfalls durch Umsetzung von **61** mit Formaldehyd unter Abspaltung von H₂ erhalten. Während ein Analogon des Iridiumoxocarbenkomplexes **63** mit einem PCP-Pinzettenliganden, der erstmals von Grubbs et al. hergestellt wurde, bisher nicht bekannt ist, wurde das Gegenstück von **64** mit diesem PCP-Chelatligand beim Erwärmen eines Gemischs



Schema 20. Der dreizählige Chelatligand ist das Anion [N(4-Me-2-PiPr₂-C₆H₃)₂][−].

der Chloro(hydrido)-Verbindung [(PCP)Ir(H)Cl] und NaOtBu in MeOtBu bei 70 °C erhalten.^[51]

Neben der Umwandlung von **63** in **64** ist jedoch die bemerkenswerteste Reaktion des Iridiumoxocarbenkomplexes **63** diejenige mit CO₂ und den Analoga COS, PhNCO, CS₂ und PhNCS, die einen völlig neuartigen Typ einer Atom- oder Gruppenübertragung darstellt.^[48,52,53] Whited und Grubbs beobachteten zuerst, dass bei der Einwirkung von CO₂ auf eine Lösung von **63** in C₆D₆ die Carbonyliridium(I)-Verbindung **65** in quantitativer Ausbeute erhalten wird (Schema 21).^[48] Als Nebenprodukt entsteht *tert*-Butylformiat.

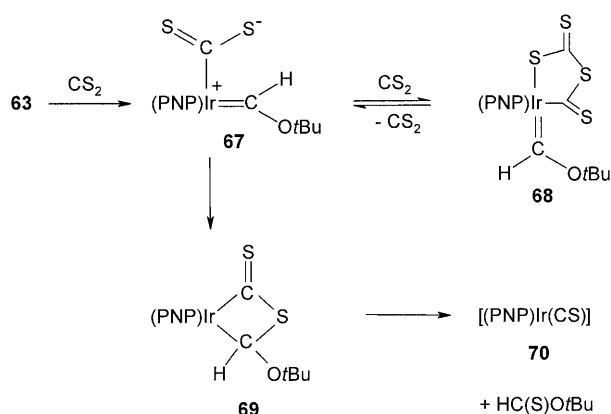


Schema 21. X = O, S, NPh; der dreizählige Chelatligand ist das Anion [N(4-Me-2-PiPr₂-C₆H₃)₂][−].

Die Reaktion von **63** mit ¹³CO₂ liefert [(PNP)Ir(¹³CO)] und bestätigt damit, dass der Carbonylligand aus CO₂ stammt. Carbonylsulfid und Phenylisocyanat reagieren analog und führen zu einer Schwefel- bzw. Nitrenübertragung auf den Carbenliganden unter Bildung von **65** und *tert*-Butylthioformiat bzw. *N*-Phenyl(*tert*-butyl)formimidat. Der erste Schritt der Reaktion ist wahrscheinlich ein nucleophiler Angriff des Heterocumulens am d⁸-Metallzentrum, gefolgt von einer Cyclisierung zum viergliedrigen Metallacyclus **66**, wie es in ähnlicher Weise für die Bildung eines Metallacyclobutans als Zwischenstufe bei der Olefinmetathese postuliert wird.^[54] Die anschließende Eliminierung von HC(X)OtBu ist das Resultat einer Atom- oder Gruppentransfermetathese vom Heterocumulen zum Carbenliganden. Bei der ¹H-NMR-spektroskopischen Kontrolle der Reaktion bei −60 °C werden

Signale beobachtet, die dem viergliedrigen Metallacyclus zugeordnet werden können. Sowohl theoretische^[49] als auch kinetische Studien^[48a] stimmen mit dem vorgeschlagenen Mechanismus überein. Die letzteren zeigen, dass die Geschwindigkeit der zu **65** und HCO_2tBu führenden Reaktion in erster Ordnung sowohl von **63** als auch CO_2 abhängt. Interessanterweise bestätigen die DFT-Rechnungen ebenfalls, dass die selektive Spaltung der C-S-Bindung von SCO bzw. der C-N-Bindung von PhNCO energetisch begünstigt ist, was auf die Stärke bzw. Schwäche der σ - bzw. π -Komponenten der C-X-Doppelbindungen zurückzuführen ist.^[49]

Der in Schema 21 gezeigte Reaktionstyp ist nicht auf CO_2 , COS und PhNCO beschränkt. Kurz nachdem die erste Mitteilung erschienen war,^[48] zeigten Whited und Grubbs, dass der Oxocarbenkomplex **63** auch mit Heterocumulenen wie CS_2 und PhNCS , die kein Sauerstoff enthalten, reagiert.^[55] Die Umsetzung von **63** mit CS_2 führte allerdings nicht zu $[(\text{PNP})\text{Ir}(\text{CS})]$, wie es aus Analogie zu CO_2 zu erwarten wäre (siehe Schema 21), sondern ergab stattdessen die ungewöhnliche metallacyclische Verbindung **68** (Schema 22).^[56] **68**

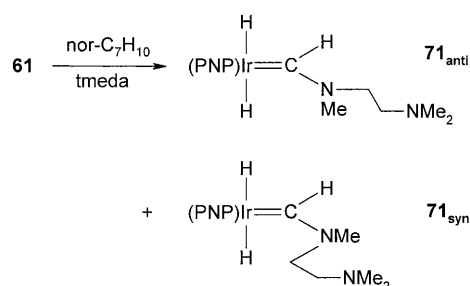


Schema 22. Der dreizählige Chelatligand ist das Anion $[\text{N}(4\text{-Me-2-PiPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2]^-$.

enthält als Teil des fünfgliedrigen Rings ein Kopf-Schwanz-Dimer von CS_2 , was die Kristallstrukturanalyse bestätigt. Erwärmen einer Lösung von **68** in Benzol auf 70°C bewirkt eine vollständige Umwandlung von **68** in den erwarteten Thiocarbonyliridiumkomplex **70** unter gleichzeitiger Bildung von *tert*-Butylthioformiat und CS_2 . Offensichtlich ist **68** das kinetisch begünstigte Produkt, und **70** sowie HC(S)OtBu sind die thermodynamisch begünstigten Produkte der Reaktion von **63** mit CS_2 . Die gemeinsame Zwischenstufe ist vermutlich das Zwitterion **67**, das durch nucleophilen Angriff des Iridium(I) am elektrophilen Kohlenstoffatom des Heterocumulens gebildet wird. Mit überschüssigem CS_2 kann **67** durch ein zweites Molekül des Heterocumulens unter Bildung von **68** abgefangen werden, während bei Verwendung äquimolarer Mengen von **63** und CS_2 das Zwitterion zum Metalla(dithio)lacton **69** cyclisiert und danach den Thiocarbonylkomplex **70** bildet. Die Ergebnisse zusätzlicher experimenteller wie auch theoretischer Studien stimmen mit dem mechanistischen Modell gut überein.^[55]

Der Verlauf der Reaktion von **63** mit Phenylisothiocyanat ist komplexer und führt je nach Bedingungen zu unterschiedlichen Produkten.^[55] In verdünnter Lösung von **63** in Benzol reagiert der Carbenkomplex mit einem Äquivalent PhNCS unter Übertragung des Schwefelatoms zu $[(\text{PNP})\text{Ir}(\text{CNPh})]$ und *tert*-Butylthioformiat HC(S)OtBu . Mit einem Überschuss von PhNCS (2–10 Äquiv.) wird wahrscheinlich ein Analogon des Metallaheterocyclus **68** gebildet, das jedoch rasch zur Isonitrilverbindung $[(\text{PNP})\text{Ir}(\text{CNPh})]$, HC(S)OtBu und PhNCS zerfällt. Die Umsetzung von $[(\text{PNP})\text{Ir}(\text{CNPh})]$ mit einem großen Überschuss von CS_2 liefert ein Produkt, das in Analogie zum CS_2 -Dimer **68** als das C_2S_4 -Addukt des Isonitrilkomplexes formuliert werden kann. **63** und $[(\text{PNP})\text{Ir}(\text{CNPh})]$ verhalten sich also ähnlich und unterstreichen damit die isoelektronische Beziehung zwischen diesen Molekülen.^[55]

Besondere Erwähnung verdienen auch drei andere in jüngster Zeit erschienene Arbeiten von Whited und Grubbs. In der ersten zeigten sie, dass der oben erwähnte Dihydridokomplex **61** mit Methylaminen selektiv unter zweifacher α -C-H-Aktivierung reagiert und Aminocarben(dihydrido)iridium(III)-Verbindungen bildet.^[57] Ein typisches Beispiel ist in Schema 23 gezeigt. Die Reaktion von **61** mit Norbornen im

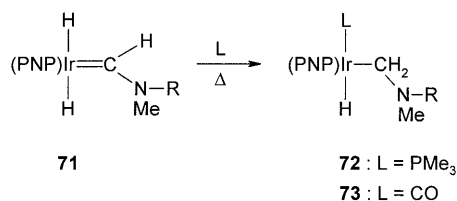


Schema 23. Der dreizählige Chelatligand ist das Anion $[\text{N}(4\text{-Me-2-PiPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2]^-$.

Verhältnis 1:1 liefert in tmeda als Solvens außer Norbornan den sechsfach koordinierten Komplex **71**. Zwei Atropisomere, *syn* und *anti*, werden erhalten, von denen das letztere, in der die CH_3 -Gruppe der Aminocarbeneneinheit parallel zur $\text{Ir}=\text{C}$ -Bindung steht, thermodynamisch begünstigt ist. Diese Art der Reaktivität von **61** steht in starkem Gegensatz zum Verlauf der Dehydrierung von MeOtBu durch **61** (siehe Schema 20), bei der H_2 abgespalten wird und die quadratisch-planare Oxocarbeniridium(I)-Verbindung **63** entsteht. Die Kristallstrukturanalyse von **71_{anti}** zeigt, dass die $\text{Ir}-\text{C}$ -Bindung länger und die $\text{N}-\text{C}$ -Bindung kürzer als in **63** ist, was in Analogie zu **56a,b/57a,b** auf einen erheblichen π -Anteil der $\text{N}-\text{C}$ -Bindung hinweist.^[57] *N*-Methylmorpholin verhält sich ähnlich wie tmeda und liefert nach Zugabe zu einer Lösung von **61** den entsprechenden oktaedrischen Dihydrido(carben)iridium(III)-Komplex durch zweifache α -C-H-Bindungsaktivierung. Die Thermolyse von **71_{syn}/71_{anti}** führt zu einer teilweisen Isomerisierung der *trans*- zu den *cis*-Dihydrido(carben)iridium-Verbindungen, und auch in diesem Fall werden *syn*- und *anti*-Isomere gebildet. Selbst bei längerem Erwärmen von Lösungen der *cis*-Dihydridoverbindungen tritt

keine Abspaltung von H₂ ein, auch nicht bei Gegenwart von Norbornen.

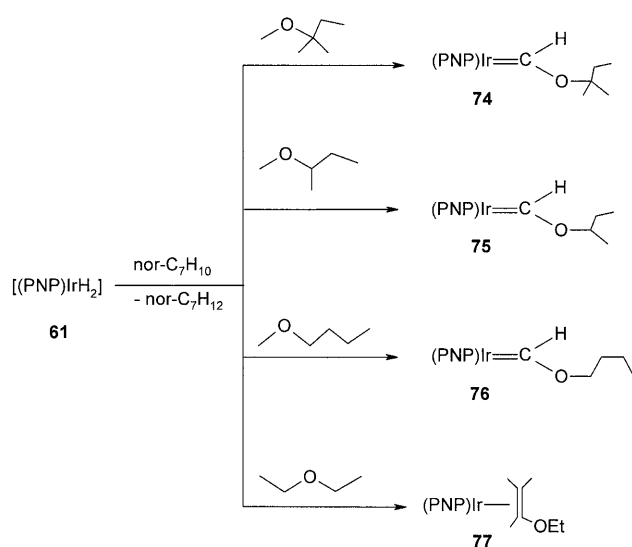
Zieht man in Betracht, dass der Dihydrido-iridium(III)-Komplex **71** eine 18-Elektronen-Konfiguration und keine freie Koordinationstelle besitzt, ist es nicht überraschend, dass er im Gegensatz zu **63** selbst unter verschärften thermischen Bedingungen nicht mit CO₂ reagiert. Beim Erwärmen einer Lösung von **71** in Benzol in Gegenwart von PMe₃ tritt jedoch eine Phosphan-induzierte 1,2-Hydridverschiebung vom Iridium zum Carben-Kohlenstoffatom ein, und es bildet sich die Alkyl(hydrido)iridium(III)-Verbindung **72** (Schema 24). Der analoge Carbonylkomplex **73** ist durch



Schema 24. R = CH₂CH₂NMe₂; der dreizählige Chelatligand ist das Anion [N(4-Me-2-PiPr₂-C₆H₃)₂]⁻.

Thermolyse von **71** unter CO-Atmosphäre erhältlich. Da **71** koordinativ gesättigt ist und die *trans*- zu *cis*-Isomerisierung der Atropisomere **71_{syn}**/**71_{anti}** bei erhöhter Temperatur erfolgt, scheint die Annahme plausibel, dass die 1,2-Hydrid-Verschiebung der Anlagerung von PMe₃ und CO an das Metall vorausgeht.^[57]

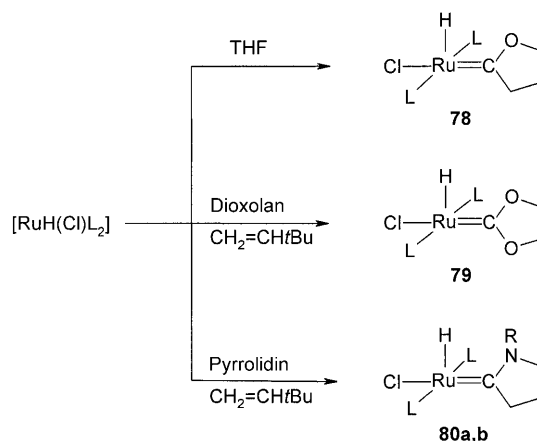
Die zweite, Ende 2009 publizierte Arbeit betrifft die Wechselwirkung des (PNP)Ir-Fragments mit einer Reihe von acyclischen und cyclischen Ethern.^[50] Ausgehend vom Dihydridokomplex **61** und Methylethern MeOR sowie in Gegenwart von Norbornen entstehen die vierfach koordinierten Oxocarbeniridium(I)-Komplexe **74–76**, die strukturell mit **63** vergleichbar sind (Schema 25). Die hohe Selektivität, mit der



Schema 25. Der dreizählige Chelatligand ist das Anion [N(4-Me-2-PiPr₂-C₆H₃)₂]⁻.

diese Metallcarbene gebildet werden, ist insbesondere im Fall von Methyl(*n*-butyl)ether als Substrat äußerst bemerkenswert. Die Reaktion von **61** mit Norbornen in THF bei 60 °C liefert den thermisch stabilen Komplex [(PNP)Ir{=CO-(CH₂)₃}], der den gleichen cyclischen Carbenligand wie **29** und **32** besitzt. Unter schonenderen Bedingungen lässt sich die sechsfach koordinierte Zwischenstufe [(PNP)Ir(H)₂{=CO(CH₂)₃}] mit *trans*-ständigen Hydridoliganden ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch nachweisen. Ihre Struktur ist derjenigen des Aminocarben(dihydrido)-Komplexes **71** ähnlich. **61** reagiert mit Diethylether in Gegenwart von Norbornen langsam zu dem Ethyl(vinyl)ether-Komplex **77**. Das unterschiedliche Verhalten von **61** gegenüber THF und OEt₂ erinnert an dasjenige von Bergmans [(C₅Me₅)(PMe₃)Ir]-System (siehe Schema 12), das mit Diethylether ebenfalls unter α,β-Dehydrierung zu einem Ethyl(vinyl)ether-Addukt reagiert.^[31]

Im Unterschied zu den Umsetzungen von **61** mit Diethylether und THF erfolgt bei der Reaktion von **61** mit Norbornen und 1,4-Dioxan nur die oxidative Addition einer einzigen C-H-Bindung an die (PNP)Ir-Zwischenstufe. Es entsteht die Iridium(III)-Verbindung [(PNP)IrH(1,4-Dioxan-2-yl)], die mit CO abgefangen werden kann. Das gebildete 1:1-Addukt entspricht strukturell dem Alkyl(hydrido)carbonyl-Komplex **73**.^[50] Dieses Ergebnis kann als Ergänzung zu früheren Arbeiten von Caulton et al. zur Reaktivität von vierfach koordiniertem [RuH(Cl)(PiPr₃)₂] angesehen werden. Die 14-Elektronen-Verbindung, die aus dem entsprechenden Dimer gebildet wird, reagiert mit THF, Dioxolan und Pyrrolidin zu den fünffach koordinierten Ruthenium(II)-Komplexen **78**, **79** und **80a,b** mit cyclischen Oxo- und Aminocarbenliganden (Schema 26).^[58,59] Demgegenüber werden bei



Schema 26. **80a**: R = H, **80b**: R = Me; L = PiPr₃.

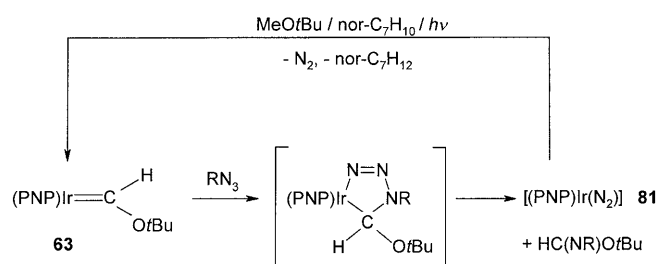
den Umsetzungen von [(RuH(Cl)(PiPr₃)₂)₂] mit 1,4-Dioxan, 1,3,5-Trioxan und Piperidin keine vergleichbaren Rutheniumkomplexe erhalten. Ein Analogon von **80a** mit PCy₃ anstatt PiPr₃ als Phosphanligand entsteht aus [RuH(H₂)Cl-(PCy₃)₂] und überschüssigem Pyrrolidin in Gegenwart von CH₂=CHtBu.^[58b]

Caultons eingehende Studien zur Reaktivität von Oligohydridoosmium(IV)-Komplexen des Typs [OsH_{4-n}Cl_n-(PiPr₃)₂], von denen der Vertreter mit *n* = 2 erstmals von uns

hergestellt wurde,^[16g,60] zeigten, dass auch das Osmium-analogon des Carbenrutheniumkomplexes **78** zugänglich ist. Es entsteht als Hauptprodukt bei der Umsetzung von $[\text{OsH}_3\text{Cl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit $\text{CH}_2=\text{CH}t\text{Bu}$ im Verhältnis 1:2 in reinem THF und wurde ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert.^[58] Die Reaktion von $[\text{OsH}_3\text{Cl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit Pyrrolidin in Benzol bei Raumtemperatur führt rasch zur Bildung eines 1:1-Addukts, das im Verlauf von 3 Tagen H_2 abspaltet und in die fünffach koordinierte Zwischenstufe $[\text{OsHCl}\{\text{N}(\text{H})\text{C}_4\text{H}_8\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ übergeht. Diese Verbindung reagiert intramolekular durch zweifache $\alpha\text{-C-H}$ -Bindungsaktivierung am koordinierten Pyrrolidin zum siebenfach koordinierten Osmium(IV)-Komplex $[\text{OsH}_3\text{Cl}=\text{CN}(\text{H})(\text{CH}_2)_3](\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit einem cyclischen fünfgliedrigen Aminocarbenliganden. Die Bildung dieses Komplexes aus dem Pyrrolidin-Addukt $[\text{OsH}_3\text{Cl}\{\text{N}(\text{H})\text{C}_4\text{H}_8\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ erfolgt mit gleicher Geschwindigkeit in Gegenwart von $\text{CH}_2=\text{CH}t\text{Bu}$ als potenziellem H_2 -Akzeptor, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass beide Trishydridoosmium(IV)-Verbindungen keine freie Koordinationsstelle besitzen, an die das Olefin addiert werden kann. Die Reaktion von $[\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit Pyrrolidin im Verhältnis 1:4 verläuft analog zu der mit der Trishydrido(chloro)-Verbindung $[\text{OsH}_3\text{Cl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ und ergibt den Carbenkomplex $[\text{OsH}_3\text{Cl}=\text{CN}(\text{H})(\text{CH}_2)_3](\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ sowie Pyrrolidiniumchlorid als Nebenprodukt. Ein Vergleichsexperiment zeigte überraschenderweise, dass die Umsetzung äquimolarer Mengen von $[\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ und Pyrrolidin in reinem THF ausschließlich zu der Aminocarbenverbindung $[\text{OsH}_3\text{Cl}=\text{CN}(\text{H})(\text{CH}_2)_3](\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ führt, ohne dass dabei der Oxocarbenkomplex $[\text{OsHCl}=\text{CO}(\text{CH}_2)_3](\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ nachgewiesen werden kann.^[58]

Die dritte Arbeit von Whited und Grubbs stellt eine wichtige Ergänzung zu den Untersuchungen zur Atom- und Gruppentransfermetathese dar. In Anlehnung an die isoelektronische Natur von CO und N_2 zeigten sie, dass der Oxocarbeniridium(I)-Komplex **63** nicht nur mit Isocyanaten RNCO , sondern auch mit organischen Aziden RN_3 reagiert.^[61] Bei diesen Reaktionen erfolgt eine vollständige Übertragung der Nitrengruppe auf das Carben, und es entstehen das vorher unbekannte Distickstoff-Addukt **81** und ein Formimidat. Im Einklang mit der isoelektronischen Beziehung zwischen CO_2 und N_2O bildet sich bei der Einwirkung von N_2O auf **63** wiederum der Komplex **81** und *tert*-Butylformiat. Analog zu dem von Collman vorgeschlagenen Mechanismus zur Bildung von *trans*- $[\text{IrCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ aus *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ und Aroylaziden,^[62] nehmen Whited und Grubbs an, dass die Reaktion von **63** mit RN_3 über eine 1,3-dipolare Cycloaddition verläuft und ein fünfgliedriger IrCN_3 -Iridacyclus gebildet wird, der entweder ein Übergangszustand oder eine kurzlebige Zwischenstufe ist (Schema 27). Kürzlich publizierte Studien von Hillhouse, Cundari et al. zur Reaktivität von Carbennickel(0)-Komplexen gegenüber Aziden, die zu Nitrennickel(0)-Verbindungen und Ketiminen führen, stützen diesen Vorschlag.^[63] Bei Bestrahlung einer Lösung von **81** in MeOrBu bei Normaltemperatur in Gegenwart von Norbornen wird **63** vollständig zurückgebildet.^[61]

Die Beobachtung, dass die zu **63** führende Reaktion von **81** mit MeOrBu nicht durch Formimidate gehindert wird, ermöglichte auch eine katalytische Durchführung der Oxidati-



Schema 27. R = SiMe₃, 2,6-C₆H₃(iPr)₂, 1-Adamantyl; der dreizählige Chelatligand ist das Anion $[\text{N}(4\text{-Me-2-P}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2]^-$.

on von MeOrBu zu $\text{HC}(\text{NR})\text{OtBu}$. Bei genau kontrollierter Zugabe von 1-Adamantylazid zu einer Lösung von **81** (10 Mol-% im Vergleich zum Azid) und überschüssigem Norbornen in Methyl(*tert*-butyl)ether bildet sich unter schonender Photolyse *N*-Adamantyl(*tert*-butyl)formimidat in hoher Ausbeute.^[53] Die Isomere von MeOrBu mit *s*Bu und *n*Bu statt *t*Bu konnten ebenfalls, wenn auch weniger ergiebig, in die entsprechenden Formimidate überführt werden.

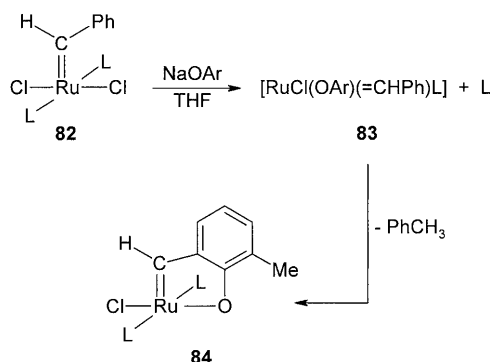
6. Zusammenfassung und Ausblick

Die in diesem Aufsatz zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass zusätzlich zu den schon bekannten Synthesemethoden für Übergangsmetallcarbenkomplexe Vertreter dieses Verbindungstyps auch durch zweifache $\alpha\text{-C-H}$ -Bindungsaktivierung von Alkan- und Cycloalkanen, die eine funktionelle OR- oder NR_2 -Gruppe aufweisen, hergestellt werden können. Die 2008 und 2009 von Whited und Grubbs publizierten Arbeiten dokumentieren darüber hinaus, dass die beobachteten Atom- und Gruppentransferreaktionen von Sauerstoff- oder Schwefelatomen und Nitrenguppen die etablierten Olefinmetathesereaktionen als Methode zur Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen in wertvoller Weise ergänzen können. Die Bedeutung dieser Untersuchungen wurde kürzlich noch dadurch unterstrichen, dass die tandemartig verlaufende zweifache $\alpha\text{-C-H}$ -Bindungsaktivierung und Gruppentransferoxidation mit Methylethern und organischen Aziden als Ausgangsverbindungen durch koordinativ ungesättigte Iridiumkomplexe katalysiert werden kann. Trotz der gegenwärtig noch vorhandenen Grenzen dieses Prozesses erscheint es denkbar, dass basierend auf den experimentellen Arbeiten von Whited und Grubbs sowie der theoretischen Studien von Yates und Cundari Vorhersagen über die Realisierbarkeit ähnlicher Reaktionen von elektronenreichen Übergangsmetallcarbenkomplexen mit elektrophilen Mehrfachbindungssystemen möglich sind.

Sind metallgebundene Carbene auch durch zweifache $\alpha\text{-C-H}$ -Bindungsaktivierung von Alkanen und Cycloalkanen, die am α -Kohlenstoffatom *keinen* OR- oder NR_2 -Substituenten haben, erhältlich? Es wurde schon erwähnt, dass frühere Versuche von Fischer (und möglicherweise auch von anderen) zur Herstellung von Metallkomplexen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{M}(\text{=CH}_2)\text{L}_n]$ aus Methan als Methylenquelle gescheitert waren. Obwohl die Umwandlung aliphatischer Kohlenwasserstoffe RCH_3 , z. B. Methan, zu Carbenen

und H₂ stark endotherm ist, erscheint es trotzdem nicht ausgeschlossen, dass bei Verwendung geeigneter Übergangsmetallverbindungen als Ausgangsmaterialien nicht-funktionalisierte Alkane oder Cycloalkane in koordinierte Carbene umgewandelt werden können.

Einen Hinweis zur Erreichung dieses Ziels gibt eine kürzlich erschienene Arbeit von Caulton und Mitarbeitern, die zeigt, dass die Reaktion des Grubbs-Katalysators **82** mit dem Natriumphenolat NaO-2,6-C₆H₃Me₂ in THF zuerst die Rutheniumverbindung **83** mit nur einem Phosphanliganden liefert (Schema 28).^[64] In Lösung und in Gegenwart von PCy₃



Schema 28. L = PCy₃; Ar = 2,6-C₆H₃Me₂.

geht diese Zwischenstufe dann durch Übertragung von zwei Wasserstoffatomen einer *ortho*-ständigen Methylgruppe des Aryloxids auf das CHPh-Carbenkohlenstoffatom und Abspaltung von Toluol langsam in den fünffach koordinierten Komplex **84** über. Bezüglich des Mechanismus dieser ungewöhnlichen zweifachen α -C-H-Bindungsaktivierung nehmen die Autoren an, dass die koordinativ ungesättigte Zwischenstufe **83** durch die agostische Wechselwirkung einer sterisch günstig angeordneten Methyl-C-H-Bindung stabilisiert wird. Durch diese Wechselwirkung wird nicht nur das sperrige Aryloxid fixiert, sondern auch die erneute Koordination des vorher verdrängten Phosphans ermöglicht und damit letztlich die C-H-Bindungsspaltung unterstützt. Die Triebkraft der Gesamtreaktion einschließlich der Bildung von **84** dürfte somit sterischen Ursprungs sein. Zusätzlich sollte die Eliminierung von Toluol die Bildung der neuen Carbeneinheit entropisch begünstigen. Auf der Basis dieses Vorschlags erscheint es ähnlich wie in Shaws früherer Arbeit möglich,^[15] eine nicht-funktionalisierte CH₃-Gruppe eines Kohlenwasserstoffderivats CH₃(CH₂)_nX, das einen koordinationsfähigen Substituenten X, wie z.B. F, Cl, OPh etc., am Ende der aliphatischen Kette besitzt, in eine Carbeneinheit umzuwandeln und so den Anwendungsbereich der Atom- und Gruppentransfermetathese zu erweitern. Selbst die Umwandlung einer Verbindung CH₃(CH₂)_nX in einen *Carbinliganden* sollte kein unerreichbares Ziel sein.^[65]

Eingegangen am 18. Januar 2010

Online veröffentlicht am 28. Mai 2010

- [1] a) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 580; b) E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 651–663 [Nobelvortrag].
- [2] R. Aumann, E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 900–901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 879–880.
- [3] H. Fischer in *Transition Metal Carbene Complexes* (Hrsg.: K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss), Verlag Chemie, Weinheim, **1983**, S. 4–8.
- [4] a) E. M. Badley, J. Chatt, R. L. Richards, G. A. Sim, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1322–1323; b) *Transition Metal Carbene Complexes* (Hrsg.: K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss), Verlag Chemie, Weinheim, **1983**, S. 8–11.
- [5] J. S. Miller, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2069–2074.
- [6] a) F. E. Hahn, V. Langenhahn, N. Meier, T. Lügger, W. P. Fehlhammer, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 704–712; b) F. E. Hahn, V. Langenhahn, T. Pape, *Chem. Commun.* **2005**, 5390–5392; c) F. E. Hahn, V. Langenhahn, T. Lügger, T. Pape, D. Le Van, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3825–3829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3759–3763.
- [7] a) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, L. J. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 400–401; Übersichtsartikel: b) M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 185–214; c) zur Herstellung von Carbenchelatligen durch C=C-Bindungsspaltung von Tetraaminoolefinen siehe: F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 551–554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 541–544.
- [8] a) A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11027–11028; b) M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 791–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 725–728; c) A. J. Arduengo III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 913–921; d) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3166–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122–3172.
- [9] a) M. F. Lappert, A. J. Oliver, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 274–275; b) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 545–574; c) M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 100, 139–159.
- [10] a) R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6796–6797; b) R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3832–3844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3748–3759 [Nobelvortrag].
- [11] Der Leser sei daran erinnert, dass zwei Systeme für die Nomenklatur von Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff-Doppelbindungen existieren. Im Gegensatz zu Fischer, der jede Einheit der allgemeinen Zusammensetzung C(R)R' ein *Carben* nennt, unabhängig davon ob R oder R' ein Heteroatom wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff etc. besitzt oder nicht, bevorzugt Schrock die Bezeichnung *Alkyliden*, vorausgesetzt R und R' sind entweder Wasserstoff oder eine Alkyl-, Aryl- oder Trimethylsilylgruppe. Schrock begründet dies damit, dass ein primäres Alkyliden CHR sich von einem primären Alkyliden CH₂R und ein sekundäres Alkyliden CR₂ sich von einem sekundären Alkyliden CHR₂ ableitet. Während in der Literatur bis heute beide Bezeichnungen – Carben und Alkyliden – als Synonyme verwendet werden, wird in diesem Aufsatz der Name Carben ausschließlich benutzt.
- [12] L. Li, M. Hung, Z. Xue, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12746–12750.
- [13] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6577–6578.
- [14] H. Werner, *Landmarks in Organo-Transition Metal Chemistry: A Personal View*, Springer, Heidelberg, **2009**, Kap. 8.
- [15] H. D. Empsall, E. M. Hyde, R. Markham, W. S. McDonald, M. C. Norton, B. L. Shaw, B. Weeks, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 589–590.
- [16] a) M. A. Esteruelas, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 303, 221–231; b) H. Werner, M. A. Esteruelas, H. Otto, *Organomet.*

- tallics* **1986**, 5, 2295–2299; c) H. Werner, M. A. Esteruelas, U. Meyer, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 11–15; d) M. A. Esteruelas, E. Sola, L. A. Oro, H. Werner, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1621–1622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1563–1564; e) F. Andriollo, M. A. Esteruelas, U. Meyer, L. A. Oro, R. A. Sánchez-Delgado, E. Sola, C. Valero, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7431–7437; f) H. Werner, U. Meyer, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 2097–2107; g) M. Aracama, M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, J. A. Lopez, U. Meyer, L. A. Oro, H. Werner, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 288–293; h) M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, J. A. Lopez, L. A. Oro, C. Schlünken, C. Valero, H. Werner, *Organometallics* **1992**, 11, 2034–2043.
- [17] a) K. Issleib, G. Döll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, 305, 1–14; b) L. Naldini, *Gazz. Chim. Ital.* **1960**, 90, 391–396; c) G. Booth, J. Chatt, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2099–2106.
- [18] H. Werner, A. Stark, M. Schulz, J. Wolf, *Organometallics* **1992**, 11, 1126–1130.
- [19] a) H. Werner, B. Weber, O. Nürnberg, J. Wolf, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1105–1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1025–1027; b) B. Richter, H. Werner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4625–4628.
- [20] a) F. Zaragoza Dörwald, *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; b) S. Beligny, S. Blechert in *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis* (Hrsg.: S. P. Nolan), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, Kap. 1.3.2.
- [21] O. Boutry, E. Gutiérrez, A. Monge, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7288–7290.
- [22] Y. Alvarado, O. Boutry, E. Gutiérrez, A. Monge, M. C. Nicasio, M. L. Poveda, P. J. Pérez, C. Ruiz, C. Bianchini, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 860–873.
- [23] E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, M. L. Poveda, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2225–2236.
- [24] a) Praktisch zur gleichen Zeit zu der Carmona et al. über die Synthese des Iridiumkomplexes **29** berichteten, beschrieben Ustynyuk und Mitarbeiter^[24b] die strukturelle Charakterisierung der Carbenwolframverbindung $[(C_5H_5)W(=CO(CH_2)_3)(CO)_2]I$, die in sehr geringer Ausbeute (2% des Reaktionsprodukts) bei der UV-Bestrahlung einer Lösung von $Na[(C_5H_5)W(CO)_3]$ und $1,4-C_6H_4I_2$ in THF erhalten wurde. Sie enthält den gleichen Oxyrcarbenligand wie **29** und wird wahrscheinlich, ebenso wie die Hauptkomponenten $[(C_5H_5)W(CO)_3]I$ und $[(C_5H_5)W(CO)_3]_2$ der Photolyse, über einen Radikalmechanismus gebildet; b) N. A. Ustynyuk, V. N. Vinogradova, D. N. Kravtsov, Yu. F. Oprunenko, A. S. Batsanov, Yu. T. Strutchkov, *Metalloorg. Khim.* **1991**, 4, 333–337.
- [25] Z.-W. Li, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11584–11585.
- [26] Der Autor erinnert sich aus seiner Zeit an der Technischen Hochschule (jetzt: TU) München (1963–1968), dass nachdem E. O. Fischer als Nachfolger von Walter Hieber Direktor des Laboratoriums für Anorganische Chemie wurde, er sehr bald sein vorrangiges Forschungsinteresse von den Sandwichkomplexen auf die Metallocarben lenkte. In den wöchentlich stattfindenden Seminaren seines Arbeitskreises wurde auch mehrfach über die Möglichkeit der Bildung von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[M(CH_2)(L)_n]$ durch zweifache C-H-Bindungsaktivierung von CH_4 diskutiert. Soweit ich mich erinnere, führten einige von Fischers Mitarbeitern Reaktionen von $[(C_5H_5)M(CO)_3]$ ($M = Mn, Re$) und $[M(CO)_6]$ ($M = Cr, W$) mit Methan im Autoklaven bei höherem Druck und höheren Temperaturen durch, die jedoch alle scheiterten.
- [27] a) A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 352–354; b) A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3929–3939; c) M. J. Wax, J. M. Stryker, J. M. Buchanan, C. A. Kovac, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1121–1122; d) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 154–162.
- [28] a) J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3723–3725; b) J. K. Hoyano, A. D. McMaster, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7190–7191.
- [29] a) W. D. Jones, F. J. Feher, *Organometallics* **1983**, 2, 562–563; b) W. D. Jones, F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1650–1663.
- [30] a) R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6577–6578; b) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 98–104; c) jüngere Untersuchungen: R. R. Schrock, S. W. Seidel, N. C. Mösch-Zanetti, K.-Y. Shih, M. B. O'Donoghue, W. M. Davis, W. M. Reiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11876–11893.
- [31] H. F. Luecke, B. A. Arndtsen, P. Burger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2517–2518.
- [32] a) P. Burger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10462–10463; b) theoretische Arbeiten: M.-D. Su, S.-Y. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5373–5383.
- [33] D. L. Thorn, T. H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5984–5986.
- [34] M. W. Holtcamp, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 848–849.
- [35] Es sei darauf hingewiesen, dass die Reaktion von **35** mit Diethylether bei 25°C nicht zu dem mit **37a,b** strukturell vergleichbaren Oxyrcarbenkomplex $[(C_5Me_5)(PMe_3)IrH(=C(H)CH_2OEt)]^+$ führt, sondern stattdessen das Hydrido(vinylether)iridium(III)-Isomer $[(C_5Me_5)(PMe_3)IrH(CH_2=CHOEt)]^+$ bildet.^[31]
- [36] a) M. W. Holtcamp, L. M. Henling, M. W. Day, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 270, 467–478; b) S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2298–2311; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2180–2192.
- [37] a) C. Slugovc, K. Mereiter, S. Trofimenko, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2242–2244; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2158–2160; b) E. Carmona, M. Paneque, M. L. Poveda, *Dalton Trans.* **2003**, 4022–4029.
- [38] a) C. Slugovc, K. Mereiter, S. Trofimenko, E. Carmona, *Chem. Commun.* **2000**, 121–122; b) C. Slugovc, K. Mereiter, S. Trofimenko, E. Carmona, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 2868–2883.
- [39] L. L. Santos, K. Mereiter, M. Paneque, C. Slugovc, E. Carmona, *New J. Chem.* **2003**, 27, 107–113.
- [40] a) M. Paneque, M. L. Poveda, L. L. Santos, V. Salazar, E. Carmona, *Chem. Commun.* **2004**, 1838–1839; b) E. Álvarez, M. Paneque, A. G. Petronillo, M. L. Poveda, L. L. Santos, E. Carmona, K. Mereiter, *Organometallics* **2007**, 26, 1231–1240.
- [41] a) M. Paneque, M. L. Poveda, L. L. Santos, E. Carmona, A. Lledós, G. Ujaque, K. Mereiter, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3794–3797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3708–3711; b) P. Lara, M. Paneque, M. L. Poveda, L. L. Santos, J. E. V. Valpuesta, E. Carmona, S. Moncho, G. Ujaque, A. Lledós, E. Álvarez, K. Mereiter, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 9034–9045; c) P. Lara, M. Paneque, M. L. Poveda, L. L. Santos, J. E. V. Valpuesta, V. Salazar, E. Carmona, S. Moncho, G. Ujaque, A. Lledós, C. Maya, K. Mereiter, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 9046–9057.
- [42] a) A. S. Veige, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3741–3744; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3629–3632; b) J. N. Coalter III, J. C. Bollinger, J. C. Huffman, U. Werner-Zwanziger, K. G. Caulton, E. R. Davidson, H. Gérard, E. Clot, O. Eisenstein, *New J. Chem.* **2000**, 24, 9–26; c) O. V. Ozerov, L. A. Watson, M. Pink, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9604–9605, zit. Lit.
- [43] D.-H. Lee, J. Chen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 213–214.
- [44] P. Hofmann in *Transition Metal Carbene Complexes* (Hrsg.: K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss), Verlag Chemie, Weinheim, **1983**, S. 113–149.
- [45] V. C. Gibson, C. E. Graimann, P. M. Hare, M. L. H. Green, J. A. Bandy, P. D. Grebenik, K. Prout, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2025–2035.

- [46] V. C. Gibson, T. P. Kee, S. T. Carter, R. D. Sanner, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 418, 197–217.
- [47] a) Y. Zhu, L. Fan, C.-H. Chen, S. R. Finnell, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2007**, 26, 6701–6703; b) S. Gatard, C. Guo, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2007**, 26, 6066–6075, zit. Lit.
- [48] a) M. T. Whited, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5874–5875; b) in der ursprünglichen Mitteilung (Lit. [48a]) wurde die Vermutung geäußert, dass die Zwischenstufe ein Addukt des (PNP)Ir-Fragments mit Methyl(*tert*-butyl)ether ist. Nachfolgende Studien haben jedoch gezeigt, dass die Zwischenstufe tatsächlich die Alkyl(hydrido)-Verbindung **62** ist (persönliche Mitteilung von Whited und Grubbs, 7. Dezember 2009).
- [49] N. J. Brookes, A. Ariafard, R. Stranger, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5800–5808.
- [50] M. T. Whited, Y. Zhu, S. D. Timpa, C.-H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2009**, 28, 4560–4570.
- [51] P. E. Romero, M. T. Whited, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2008**, 27, 3422–3429.
- [52] M. E. van der Boom, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 30–32; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 28–30.
- [53] M. T. Whited, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1607–1616.
- [54] M. S. Sanford, J. A. Love in *Handbook of Metathesis*, Vol. 1 (Hrsg.: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 112–131.
- [55] M. T. Whited, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2009**, 28, 161–166.
- [56] Vergleichbare Metallaheterocyclen mit Rhodium oder Molybdän und einem Kopf-Schwanz-Dimer von CS₂ sind bekannt: a) H. Werner, O. Kolb, R. Feser, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 191, 283–293; b) E. Carmona, A. Galindo, A. Monge, M. A. Munoz, M. L. Poveda, C. Ruiz, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 5074–5080.
- [57] M. T. Whited, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2008**, 27, 5737–5740.
- [58] a) J. N. Coalter III, G. Ferrando, K. G. Caulton, *New J. Chem.* **2000**, 24, 835–836; b) G. Ferrando-Miguel, J. N. Coalter III, H. Gérard, J. C. Huffman, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *New J. Chem.* **2002**, 26, 687–700.
- [59] K. G. Caulton, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 56–64.
- [60] U. Meyer, Dissertation, Universität Würzburg **1988**.
- [61] M. T. Whited, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16476–16477.
- [62] a) J. P. Collman, M. Kubota, J.-Y. Sun, F. Vastine, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 169–170; b) J. P. Collman, M. Kubota, F. D. Vastine, J.-Y. Sun, J. W. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5430–5437.
- [63] N. D. Harrold, R. Waterman, G. L. Hillhouse, T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12872–12873.
- [64] J. N. Coalter III, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Chem. Commun.* **2001**, 1158–1159.
- [65] J.-H. Lee, M. Pink, K. G. Caulton, *Organometallics* **2006**, 25, 802–804.