

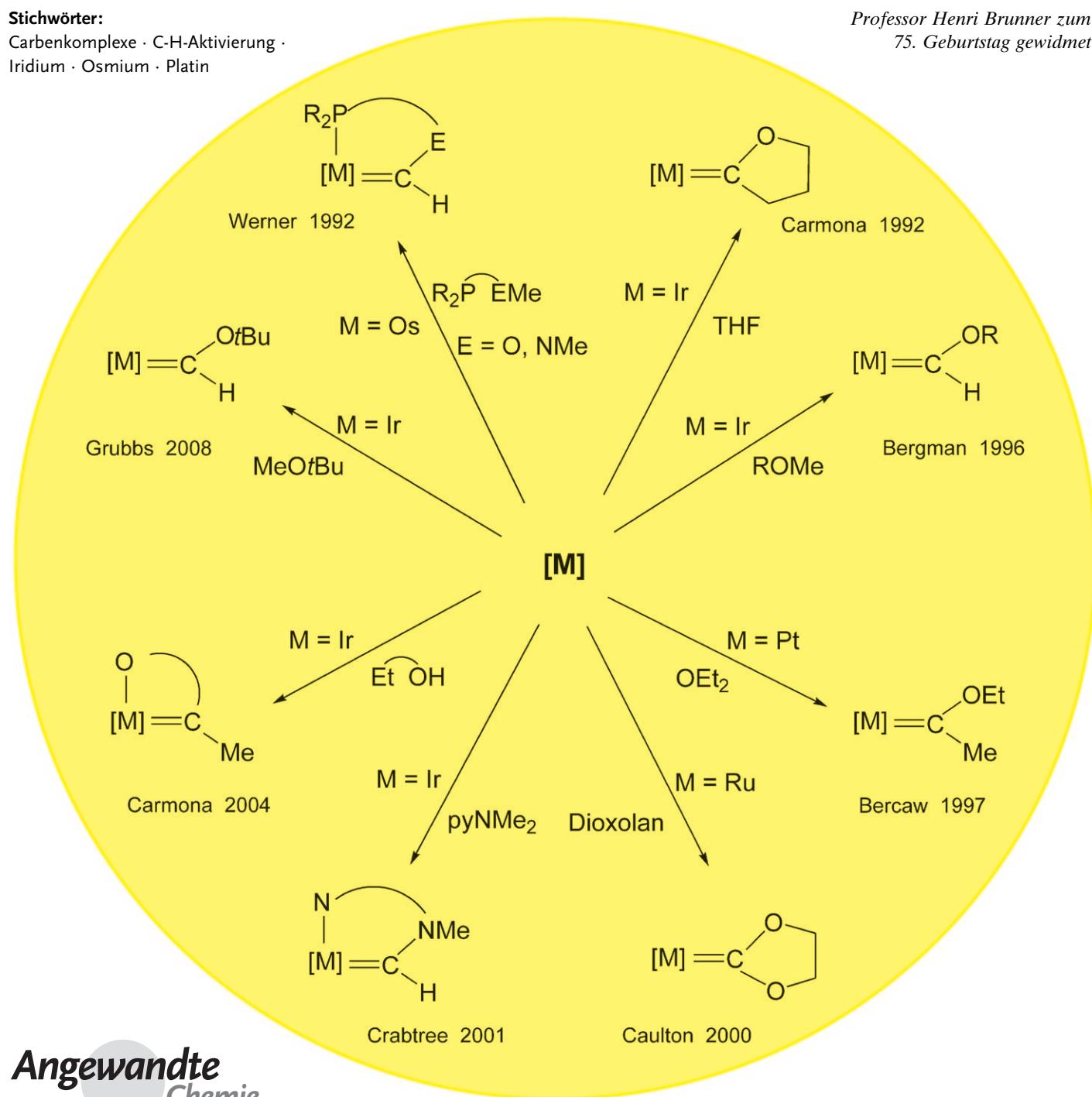
# Carben-Übergangsmetallkomplexe durch zweifache C-H-Bindungsaktivierung

Helmut Werner\*

**Stichwörter:**

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

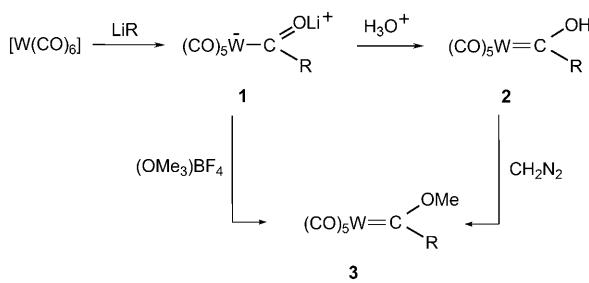
Professor Henri Brunner zum  
75. Geburtstag gewidmet



Die Aktivierung einer einzelnen  $sp^3$ -C-H-Bindung von Alkanen und ihren Derivaten 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  $\alpha$ -C-H-Bindungsaktivierung von Alkan- oder Cycloalkanderivaten fähig sind, sofern diese eine funktionelle Gruppe wie OR oder NR<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, COS, PhNCO und PhNCS gemäß einer Atom- oder Gruppentransfermetathese, für die es bisher kein Beispiel gibt. Organoazide RN<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O 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)<sub>5</sub>] (**3**) durch Fischer und Maasböl 1964 markierte einen Meilenstein in der metallorganischen Chemie.<sup>[1]</sup> Der erste Schritt der Synthese ist die Bildung des Wolframacylats **1** durch nucleophilen Angriff von Phenyllithium an einem der CO-Liganden von [W(CO)<sub>6</sub>]. 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<sub>3</sub>)BF<sub>4</sub> erheblich vereinfacht werden.<sup>[2]</sup> 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.<sup>[3]</sup>

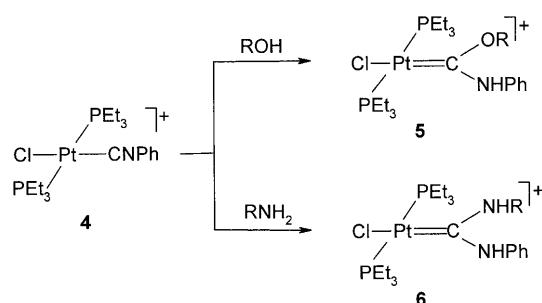


Schema 1. R = Ph.

## Aus dem Inhalt

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

Die Veröffentlichung von Fischer und Maasböl sowie die anschließenden Arbeiten von Fischer bedeuteten nicht nur die Erschließung eines neuen Wissenschaftsgebietes, 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 Metalliscyanide wie [PtCl(CNPh)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**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).<sup>[4]</sup> Sogar Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung [M{C(NHMe)<sub>2</sub>}<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (M = Pd, Pt), welche die ersten waren, die nur Carbenliganden enthielten, konnten so hergestellt werden.<sup>[5]</sup> Kürzlich zeigten Hahn et al., dass ein nucleophiler Angriff einer NH<sub>2</sub>-Funk-

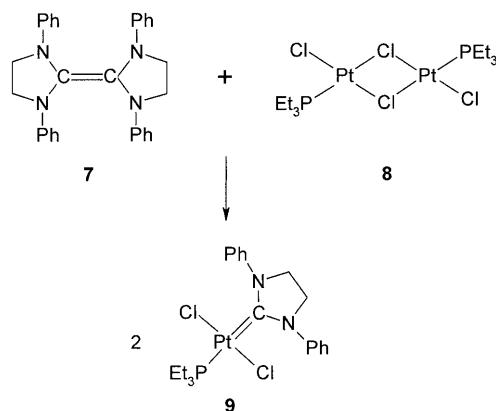


Schema 2.

[\*] 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 fünfzähnige heterocyclische Bis(amino)carbenliganden bilden.<sup>[6]</sup>

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).<sup>[7]</sup> Derivate des in **9** vor-

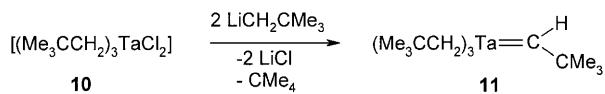


**Schema 3.**

liegenden Ligandentyps waren interessanterweise die ersten Carbene, die etwa 25 Jahre später in reiner (d.h. nicht-koordinierter) Form isoliert wurden; sie gehören zu der Klasse von Carbenen, die heute allgemein als „Arduengo-Carbe“ bezeichnet werden.<sup>[8]</sup> Mit [Me<sub>2</sub>N=CHCl]Cl (Vilsmeier-Reagens) als Vorstufe konnten Lappert et al. außerdem eine Reihe von Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung [M{CH(NMe<sub>2</sub>)L<sub>n</sub>}]<sub>2</sub> herstellen, die erstmals sekundäre Carbone als Liganden enthielten.<sup>[9]</sup>

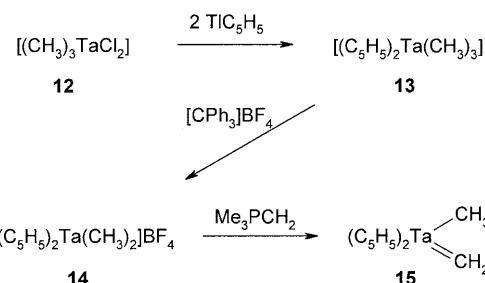
Ein weiterer wichtiger Schritt in der Entwicklung der Chemie der Carbenmetallverbindungen gelang Schrock 1974. Bei dem Versuch, Pentakis(neopentyl)tantal [Ta(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)<sub>5</sub>] aus **10** und zwei Äquivalenten LiCH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> herzustellen, erhielt er den überraschend stabilen Carbenkomplex **11**

(Schema 4).<sup>[10,11]</sup> Er entsteht wahrscheinlich über [Ta(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)<sub>5</sub>] als Zwischenstufe, die nach  $\alpha$ -H-Abspaltung und Eliminierung von CMe<sub>4</sub> das Produkt bildet.<sup>[12]</sup> Bei seinen weiteren Untersuchungen zur Reaktivität von Alkyltantal-



**Schema 4.**

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

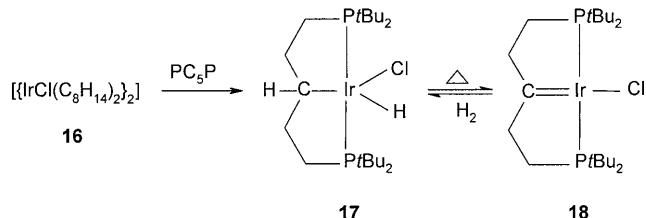


**Schema 5.**

hatten bereits Pettit, Green, Herrmann und andere versucht, einkernige Übergangsmetallverbindungen mit M=CH<sub>2</sub> als Molekülbaustein herzustellen, konnten dabei aber bestenfalls die koordinierte CH<sub>2</sub>-Spezies mit einem Olefin von der kurzlebigen [M(CH<sub>2</sub>)L<sub>n</sub>]-Zwischenstufe abfangen oder das Intermediat durch Umwandlung in ein zweikerniges Derivat mit einer M(CH<sub>2</sub>)M-Brücke stabilisieren.<sup>[14]</sup>

## 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-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>(PtBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (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<sub>2</sub> ab und bildet den stabilen vierfach-koordinierten Iridium(I)-Carbenkomplex **18**. In Gegenwart von Wasserstoff



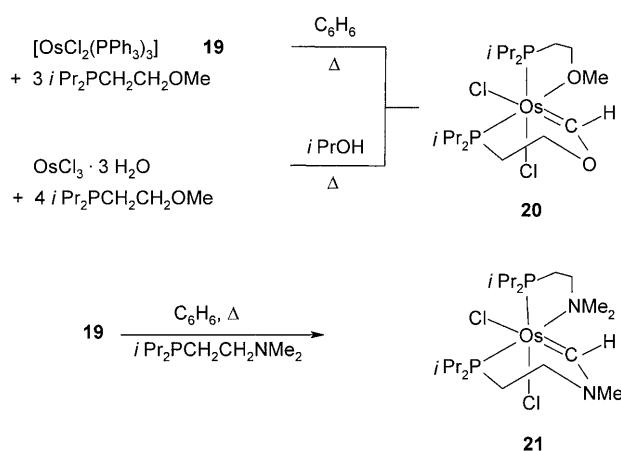
**Schema 6.**  $\text{PC}_5\text{P} = 1,5\text{-C}_5\text{H}_{10}(\text{PtBu}_2)_2$ .



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.<sup>[15]</sup> 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 einer Seite und einem Iridium(III)-ylid auf der anderen Seite liegt. Dies stimmte mit den <sup>13</sup>C-NMR-Daten überein, die ebenfalls auf einen substanzlichen Beitrag der Ylidform hinwiesen.<sup>[15]</sup>

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<sup>[16]</sup> hatten wir versucht, Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{OsX}_2(\text{PR}_3)_2]$  ( $\text{X}$  = Halogenid) als Analoga der wohlbekannten Phosphaneisen(II)-Verbindungen  $[\text{FeX}_2(\text{PR}_3)_2]$  herzustellen.<sup>[17]</sup> Nachdem erste Versuche fehlgeschlagen waren, richteten wir unser Interesse auf die Synthese und Reaktivität entsprechender Osmiumchelatverbindungen  $[\text{OsX}_2(\text{L-L'})_2]$  mit Phosphanylethern  $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$  und Phosphanyl-estern  $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) als zweizähnigen, hemilabilen Liganden. Die scheinbar einfachste Methode, um z.B.  $[\text{OsCl}_2(i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$  aus  $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (**19**) und  $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$  zu erhalten, die im Fall der analogen Reaktion von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  und  $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$  ausschließlich zu  $[\text{RuCl}_2(i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$  führte,<sup>[18]</sup> lieferte überraschenderweise den Oxocarbenosmium(II)-Komplex **20** vom Fischer-Typ (Schema 7). Eine günstigere Methode zur Herstellung von **20** ist die Umsetzung von  $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit  $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$  in siedendem Isopropylalkohol, die den Carbenkomplex in sehr guter Ausbeute ergibt.<sup>[19a]</sup>

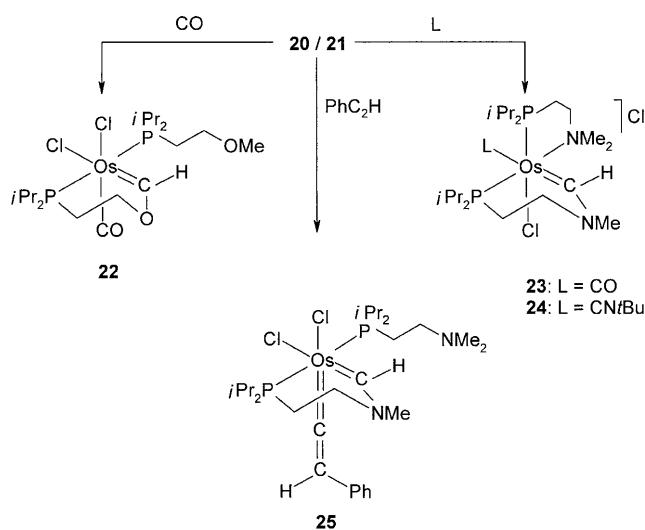


Schema 7.

Die Kristallstrukturanalyse von **20** bestätigte die Bildung der Carbeneinheit durch zweifache Metallierung einer  $\text{OCH}_3$ -Gruppe. Sie zeigte weiterhin, dass das Carben-Kohlenstoffatom Teil eines sechsgliedrigen Chelattrings ist und sich in *trans*-Stellung zu einem Chloroliganden befindet. Die zwei Phosphoratome 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.<sup>[19a]</sup>

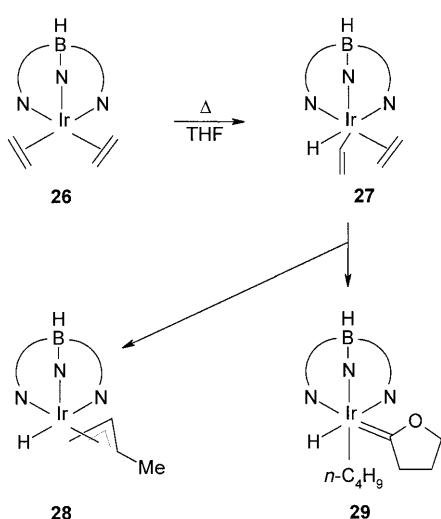
Die Reaktion von  $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit  $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$  unter den gleichen Bedingungen, wie sie für die Herstellung von **20** verwendet wurden, führte zu einem Produktgemisch, das nur etwa 40–50% des Aminocarbenkomplexes **21** enthielt. Mit **19** als Ausgangsmaterial und Benzol als Solvens entstand **20** dagegen als Hauptprodukt und konnte in guter Ausbeute isoliert werden.<sup>[19a,b]</sup> Der Vergleich der <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-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  $\text{Cn}t\text{Bu}$  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.<sup>[19b]</sup> Die Os-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.<sup>[3,20]</sup>

Gleichzeitig, jedoch unabhängig von unseren Arbeiten über Osmiumcarbene, fanden Carmona und Mitarbeiter einen neuen Syntheseweg für Iridiumcarbene vom Fischer-Typ durch zweifache  $\alpha$ -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, dreizähnige Ligand  $\text{HBN}_3$  ist Tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)hydroborat.

Komplexe **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).<sup>[21]</sup> Die zwei Produkte entstehen ausgehend von **26** auf zwei unterschiedlichen Reaktionswegen über **27** als isolierbare Zwischenstufen.<sup>[22]</sup> 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  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppierung vorhanden ist.<sup>[21,23,24]</sup> 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 M-C<sub>Carben</sub>-Abstände in **29** und **20** ähnlich.<sup>[21]</sup>

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.<sup>[25]</sup>

### 3. Mechanistische Überlegungen

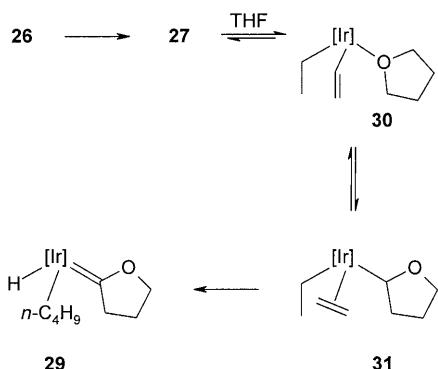
Die bahnbrechenden Arbeiten von Fischer und Schrock fanden nicht nur weltweit Beachtung, sondern warfen auch

die Frage auf, ob das einfachste Carben – Methylen,  $\text{CH}_2$  – ausgehend von  $\text{CH}_4$  in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls erzeugt werden kann. Nachdem erste, in den 60er Jahren unternommene Versuche fehlgeschlagen waren,<sup>[26]</sup> 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  $\alpha$ -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.<sup>[27,28]</sup> Der entscheidende Punkt bei der Herstellung dieser Alkyl(hydrido)- und Cycloalkyl(hydrido)-Komplexe (sowie auch der analogen Cyclopentadienylverbindungen  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{IrH}(\text{R})(\text{L})]$ )<sup>[28b]</sup> 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.<sup>[29]</sup> 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  $\alpha$ -H-Abspaltung gegenüber einer  $\beta$ -H-Abspaltung aus einer  $[\text{M}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})(\text{L})_n]$ -Vorstufe begünstigt sein kann,<sup>[30]</sup> 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  $\text{H}_2$  oder  $\text{HX}$  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  $\alpha$ -C-H-Bindungsaktivierung aus Vorstufen mit einer  $\text{OCH}_3$ -,  $\text{NCH}_3$ - oder  $\text{OCH}_2\text{R}$ -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  $\text{PiPr}_2$ -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  $\text{OCH}_3$ - oder  $\text{NCH}_3$ -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  $\alpha$ -H-Abspaltung von der metallgebundenen Methylengruppe wird wahrscheinlich durch die gehinderte Rotation um das Kohlenstoffatom der  $\text{OsCH}_2\text{X}$ -Einheit unterstützt, welche die zu spaltende C-H-

Bindung in die Nähe des Metallatoms bringt und so die Eliminierung des H<sub>2</sub>-Moleküls fördert.<sup>[19]</sup>

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

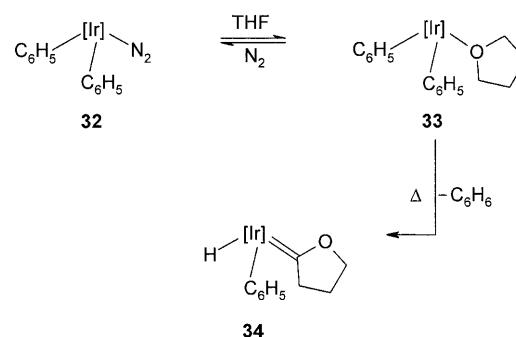


**Schema 10.** [Ir] ist das Tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)hydroboratoiridium(III)-Fragment.

zweifellos 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.<sup>[22]</sup> 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  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatoms von THF, das mit dem  $\sigma$ -gebundenen Vinyl-Kohlenstoffatom kuppelt und die Ethen(ethyl)metall-Zwischenstufe **31** liefert. Die Bildung von **31** wurde durch Markierungsexperimente mit [D<sub>8</sub>]THF bestätigt. Als letztes entsteht dann aus **31** durch  $\alpha$ -H-Eliminierung und Insertion des Ethens in die Ir-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-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  $\beta$ -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.<sup>[23]</sup> Der in Schema 10 angegebene Reaktionsmechanismus, einschließlich der Koordination von THF und der zwei nachfolgend stattfindenden  $\alpha$ -H-Eliminierungsschritte, stimmt gut mit den Resultaten von Li und Taube überein.<sup>[25]</sup>

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  $\alpha$ -C-H-Bindungsaktivierung reagieren.<sup>[23]</sup> Typische Beispiele sind die Reaktionen der Ethen(hydrido)iridium(III)-Verbindungen [Tp' IrH(R)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] (R = H, Et) mit

THF, die bei 60°C glatt die Carbenkomplexe [Tp' IrH(R)-{=CO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>}] 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

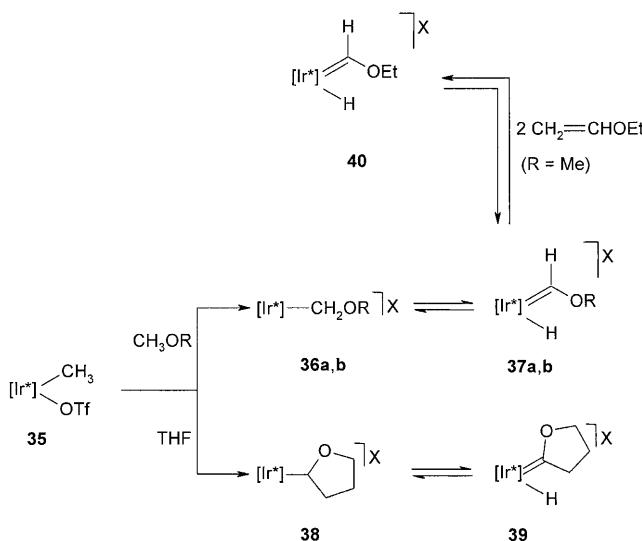


**Schema 11.** [Ir] ist das Tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)hydroboratoiridium(III)-Fragment.

eine analoge Umsetzung ein, die zu dem Hydrido(oxocarben)-Komplex **34** führt. NMR-Studien mit [D<sub>8</sub>]THF als Solvens untermauern die Bildung von [D<sub>8</sub>]-**33** als Zwischenstufe. **33** wandelt sich bereitwillig in die Ausgangssubstanz **32** um, wenn sie unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre erhitzt wird.<sup>[23]</sup>

#### 4. Acyclische Ether und tertiäre Amine als Substrate

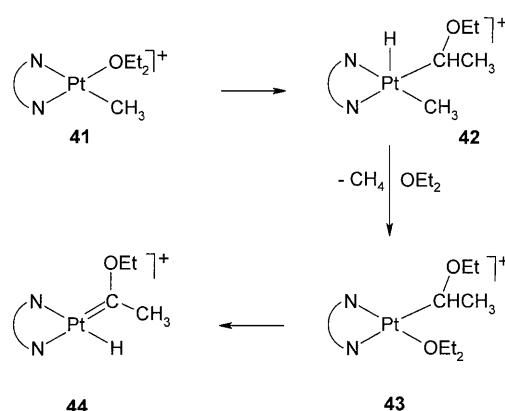
Über das erste Beispiel einer zweifachen C-H-Bindungsaktivierung an einem acyclischen Ether wurde 1996 berichtet.<sup>[31]</sup> In Anknüpfung an ihre bahnbrechenden Arbeiten über die oxidative Addition von Methan und anderen Alkanen an reaktive Iridium(I)-Spezies wie [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ir(PMe<sub>3</sub>)] fanden Bergman et al., dass das Iridium(III)-triflat [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)-(PMe<sub>3</sub>)Ir(CH<sub>3</sub>)(OTf)] (**35**, OTf = OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), das schon früher für die Aktivierung von nicht-funktionalisierten sp<sup>2</sup>- und sp<sup>3</sup>-C-H-Bindungen von Kohlenwasserstoffen verwendet wurde,<sup>[32]</sup> mit Methylethern CH<sub>3</sub>OR (R = CH<sub>3</sub>, iC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) 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  $\sigma$ -Bindungsmetathese, die zu den Alkoxymethylderivaten **36a,b** und **38** führt. Aus diesen entstehen anschließend nach rascher  $\alpha$ -H-Verschiebung die stabilen Carbenkomplexe. Vermutlich beschleunigt die Labilität des Triflatliganden die Verdrängung der CH<sub>3</sub>- durch eine CH<sub>2</sub>OR-Gruppe. Die Alkoxyethyl-Zwischenstufe **36a**, die im Gleichgewicht mit dem Metallcarben **37a** steht, kann durch Zugabe einer Lewis-Base L, z.B. CO, CNtBu oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, abgefangen werden und liefert so die kationischen Komplexe [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(PMe<sub>3</sub>)Ir(CH<sub>2</sub>OR)(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.<sup>[31]</sup>



**Schema 12.**  $[\text{Ir}^*]$  ist  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\text{Ir}]$ ; **36a,37a:** R = Me; **36b,37b:** R = tBu; X = OTf oder  $\text{BPh}_4^-$  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 Ethoxy-carbenkomplex **40** und  $\text{MeOCH}=\text{CH}_2$  (Schema 12).<sup>[31]</sup> 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  $^{17}\text{O}$ -markierten **37a** belegen, dass der Austausch über eine formale Übertragung der Alkoxygruppen zwischen dem Alkoxy-carbenkomplex 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  $\text{CH}_2\text{OMe}$ -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.<sup>[31]</sup> Der vorgeschlagene Mechanismus wird durch frühere Arbeiten von Thorn und Tulip zur Reaktivität von Alkoxy-methyliridiumkomplexen gegenüber elektrophilen Kohlenstoffatomen gestützt.<sup>[33]</sup>

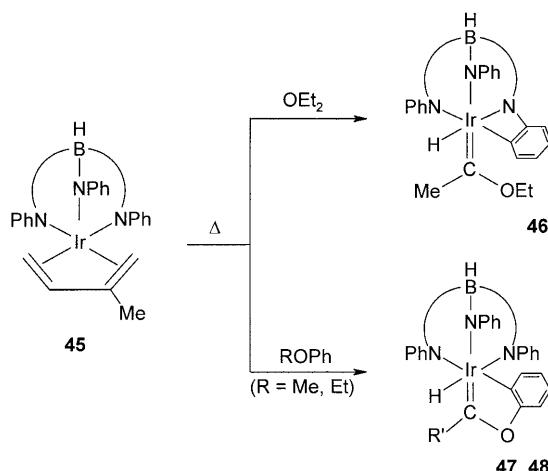
Kurz nach dem Erscheinen von Bergmans Arbeit berichteten Holtcamp, Labinger und Bercaw, dass eine zweifache  $\alpha$ -C-H-Bindungsaktivierung von Diethylether auch an einem kationischen Platin(II)-Zentrum erfolgt.<sup>[34,35]</sup> Nach Zugabe einer äquimolaren Menge von Brookharts Säure  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_n][\text{B}(\text{Ar}_f)_4]$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



**Schema 13.** Der Chelatligand ist Tetramethylethylen-diamin.

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

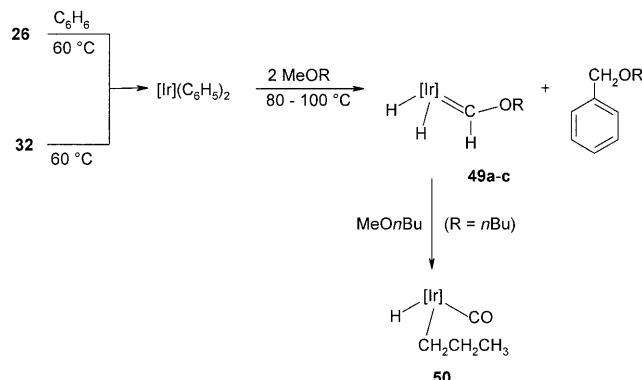
Mit einem sperrigeren Analogon des Tris(pyrazolyl)-hydroboratoliganden  $\text{Tp}'$  (siehe Schema 10 und 11), bei dem die Pyrazolylringe in 3-Position durch Phenylgruppen substituiert sind, erhielten Carmona et al. einen Oxocarbeniridiumkomplex ebenfalls durch zweifache  $\alpha$ -C-H-Bindungsaktivierung von Diethylether.<sup>[37]</sup> Beim Erwärmen einer Lösung der Isopreniridium(I)-Vorstufe **45** in  $\text{OEt}_2$  auf  $60^\circ\text{C}$  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  $\alpha$ -C-H-Bindungen des Diethylethers auch eine Cyclometallierung des Phenylsubstituenten eines Pyrazolylrings einschließt. Der Isoprenligand dient als ein intramolekularer Wasserstoffakzeptor und wird in 2-Methyl-2-but-en als Abgangsgruppe überführt. Die thermischen Reaktionen von **45** mit Anisol und Ethoxybenzol verlaufen ebenfalls unter zweifacher  $\alpha$ -C-H-Bindungsaktivierung, wobei in diesen Fällen der Phenyrring des Ethers eine Cyclometallierung eingeht. Die bevorzugte Bildung von **47** und **48** weist darauf hin, dass die Metallierung des mit dem Carben-Sauerstoffatom verbundenen Sechsringes weniger eingeschränkt ist als diejenige des an der Pyrazolyleinheit gebundenen Rings.



**Schemata 14.** Der vereinfacht gezeichnete, anionische dreizähnige 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 Oxocarbenkomplexes, der strukturell mit **46** vergleichbar ist und die gleiche fünfgliedrige  $[\text{Ir}=\text{CO}(\text{CH}_2)_3]$ -Einheit wie **29** besitzt.<sup>[37]</sup> 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 zweizähnigem Liganden reagiert noch schneller mit THF und liefert das gleiche Produkt, das aus **45** entsteht.<sup>[38]</sup> Eine Ausgangsverbindung, die statt Phenyl- 2-Thienylsubstituenten an den drei Pyrazolylringen 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.<sup>[38]</sup>

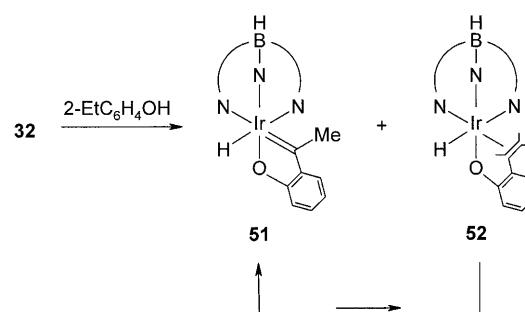
Außer **45** ist auch das koordinativ ungesättigte  $[(\text{Tp}')\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ -Fragment, das leicht aus **32** oder aus **26** und Benzol gebildet wird, zu einer Aktivierung zweier  $\alpha$ -C-H-Bindungen von Anisol und Phenetol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$ ) fähig, obwohl im letzteren Fall nicht nur eine  $\alpha$ -H- sondern auch eine  $\beta$ -H-Eliminierung möglich wäre.<sup>[39]</sup> Die Fähigkeit des  $[(\text{Tp}')\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ -Fragments (das auch den H/D-Austausch zwischen  $\text{C}_6\text{D}_6$  und zahlreichen organischen und metallorganischen Molekülen mit unterschiedlichen C-H-Bindungen katalysiert) ist kürzlich ebenfalls zur Aktivierung von  $\alpha$ -C-H-Bindungen aliphatischer Methylether  $\text{CH}_3\text{OR}$  ( $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ) genutzt worden.<sup>[40]</sup> Wie in Schema 15 gezeigt, sind bei der Bildung der Dihydrido(oxocarben)-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(oxocarben)-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(oxocarben)-Komplexe  $[(\text{Tp}')\text{IrH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{OR})]$  ergeben.



**Schemata 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.<sup>[40b]</sup> 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.<sup>[40b]</sup>

Eine weitere Reaktion des 16-Elektronen-Fragments  $\{(\text{Tp}')\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}$ , die zu einer zweifachen  $\alpha$ -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).<sup>[41]</sup> **51** entsteht wahr-



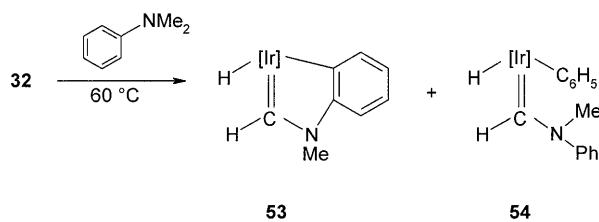
**Schemata 16.** Für  $\text{HBN}_3$  siehe Schema 9.

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  $\text{N}_2$  aus **32** und säureinduzierter Spaltung einer Ir-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Bindung gebildet wird. Diesem Schritt folgt dann eine rasche zweifache  $\alpha$ -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  $\beta$ -H- statt  $\alpha$ -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  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  als Solvens besteht im Temperaturbereich von 90–130°C ein Gleichgewicht zwischen den zwei Isomeren, wobei die Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{eq}}$  ca. 8 zugunsten von **51** ist. Theoretische Arbeiten stützen den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus, der die Isomerisierung von **51** zu **52** und umgekehrt erklärt.<sup>[41]</sup> 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.<sup>[42]</sup>

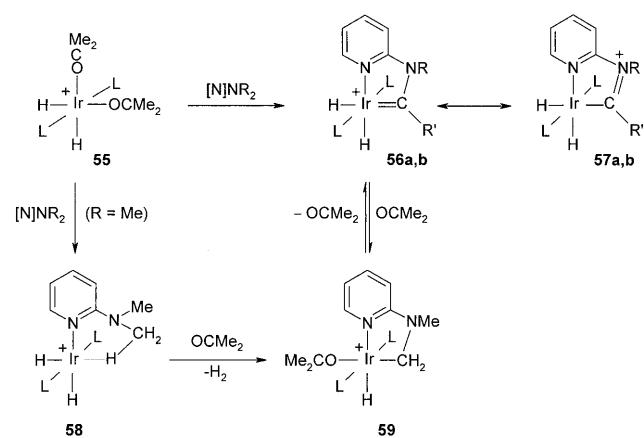
Zusammen mit der Synthese von Oxocarbenkomplexen des Fischer-Typs aus cyclischen und acyclischen Ethern als Vorstufen konnte auch eine zweifache  $\alpha$ -C-H-Bindungsaktivierung von  $\text{NCH}_3$ -Gruppen tertiärer Amine realisiert werden. Das erste Beispiel für diesen Reaktionstyp wurde von uns 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 Aminocarben  $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2$ : in der Koordinationssphäre von Osmium(II).<sup>[19]</sup> 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 Aminocarbenliganden 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.<sup>[37a]</sup> Mit **32** und *N,N*-Dimethylanilin als Ausgangsstoffen und Benzol als Lösungsmittel entstand neben **53** auch der Aminocarbenkomplex **54**, der noch eine intakte Ir-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Bindung enthält (Schema 17).<sup>[37b]</sup> Die Beobachtung, dass sich der Chelatkomplex **53** beim Erhitzen in Benzol nicht in das Phenyl-iridiumderivat **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  $\alpha$ -C-H-Bindungsaktivierung einer an einem sechsgliedrigen Ring gebundenen  $\text{NCH}_3$ - bzw.  $\text{NCH}_2\text{Me}$ -Gruppe. Durch Umsetzung des Dihydrido-iridium(III)-Kations **55** mit 2-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NR<sub>2</sub> ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 25°C bildeten sich die Che-



**Schema 17.** [Ir] ist das Tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)hydroborato-iridium(III)-Fragment.

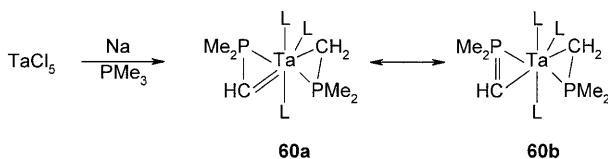
latkomplexe **56a,b** in sehr guter Ausbeute.<sup>[43]</sup> Anders als bei den Reaktionen, die zu **21**, **53** und **54** führen, waren in diesem Fall für die Überführung der Alkyl- in die Carbeneinheit keine erhöhten Temperaturen notwendig. Die Kristallstrukturanalyse von **56b** ergab Ir-C- und C-N-Abstände, die für eine Ir=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.<sup>[44]</sup> Hinzuweisen ist auch darauf, dass in **56b** nahezu identische M-C- und C-N-Bindungslängen wie in den Osmium- und Iridium-Aminocarbenkomplexen **23** und **53** vorliegen. Im Hinblick auf den in Schema 18 (am Beispiel R = Me) angegebenen Reaktions-



**Schema 18.** L = PPh<sub>3</sub>; [N]NR<sub>2</sub> = 2-NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NR<sub>2</sub>; **56a,b,57a:** R = Me, R' = H; **56b,57b:** R = Et, R' = Me.

mechanismus haben NMR-Untersuchungen gezeigt, dass nach der Verdrängung des Acetonliganden von **55** durch Aminopyridin die labile Zwischenstufe **58** mit einer agostischen Ir-H-CH<sub>2</sub>-Bindung entsteht. In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 0°C erfolgt nach 40 min eine vollständig 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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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  $\alpha$ -H-Eliminierung, die bisher selten beobachtet wurde,<sup>[30]</sup> und die im Fall von Crabtrees Iridiumsystem erstaunlich rasch verläuft.<sup>[43]</sup>

Vor den Untersuchungen über die durch zweifache  $\alpha$ -C-H-Bindungsaktivierung gebildeten Aminocarbenkomplexe **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  $\text{TaCl}_5$  und Natriumsand in reinem PMe<sub>3</sub> die sehr luft- und wasseremp-

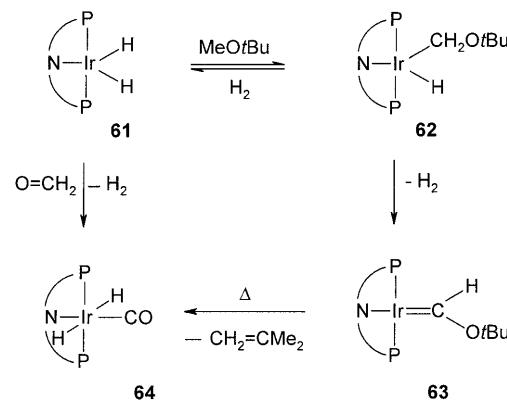
**Schema 19.**  $L = PMe_3$ .

findliche Verbindung **60** und bestätigten ihre Molekülstruktur kristallographisch.<sup>[45]</sup> Während bereits  $\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2$ -Liganden in verschiedenen Übergangsmetallkomplexen charakterisiert worden waren, gab es vorher noch kein Beispiel für eine koordinierte  $\eta^2\text{-CHPMe}_2$ -Einheit. Die  $\text{HC-PMe}_2$ -Bindung in **60** ist um  $0.13 \text{ \AA}$  kürzer als die  $\text{P-CH}_3$ -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  $[(C_5H_5)\text{Ta}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-CHPMe}_2)]$ , die den gleichen gespannten M-C-P-Dreiring wie **60** enthielt und die ebenfalls durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert wurde.<sup>[46]</sup>

## 5. Die Atom- und Gruppentransfermetathese

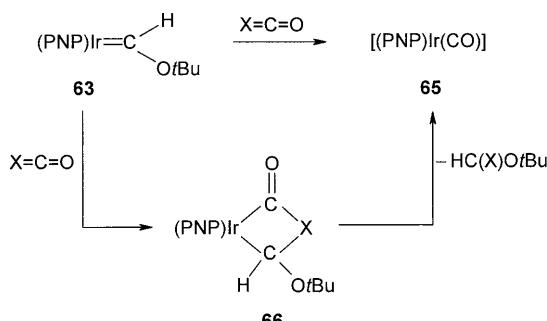
Während Bergmans und vor allem Carmonas Studien gezeigt hatten, dass acyclische Methyl- und Ethylether eine zweifache  $\alpha\text{-C-H}$ -Bindungsaktivierung in der Koordinationssphäre des Iridiums eingehen können und so Carbenkomplexe des Fischer-Typs bilden, gehen kürzlich publizierte Arbeiten von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

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,<sup>[48]</sup> 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.<sup>[49,50]</sup> Für eine vollständige Umwandlung von **61** in **63** sind zwei Äquivalente Norbornen notwendig, da bei Einwirkung von  $H_2$  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.<sup>[40b]</sup> Bei der Thermolyse von **63** in  $C_6D_6$  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  $H_2$  erhalten. Während ein Analogon des Iridiumoxocarbenkomplexes **63** mit einem PCP-Pinzenliganden, der erstmals von Grubbs et al. hergestellt wurde, bisher nicht bekannt ist, wurde das Gegenstück von **64** mit diesem PCP-Chelatligand beim Erwärmen eines Gemisches

**Schema 20.** Der dreizähnige Chelatligand ist das Anion  $[\text{N}(4\text{-Me}-2\text{-PiPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2]^-$ .

der Chloro(hydrido)-Verbindung  $[(\text{PCP})\text{Ir}(\text{H})\text{Cl}]$  und  $\text{NaOEtBu}$  in  $\text{MeOEtBu}$  bei  $70^\circ\text{C}$  erhalten.<sup>[51]</sup>

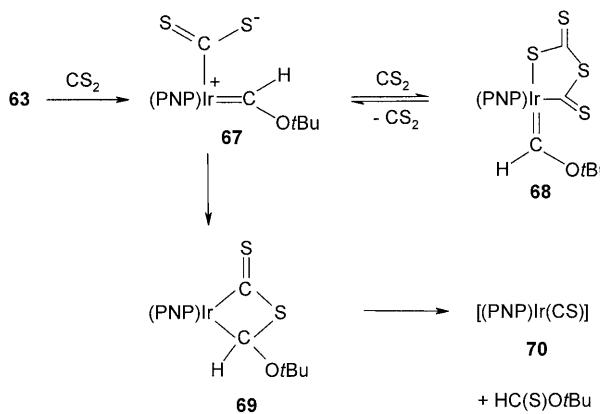
Neben der Umwandlung von **63** in **64** ist jedoch die bemerkenswerteste Reaktion des Iridiumoxocarbenkomplexes **63** diejenige mit  $\text{CO}_2$  und den Analoga  $\text{COS}$ ,  $\text{PhNCO}$ ,  $\text{CS}_2$  und  $\text{PhNCS}$ , die einen völlig neuartigen Typ einer Atom- oder Gruppenübertragung darstellt.<sup>[48,52,53]</sup> Whited und Grubbs beobachteten zuerst, dass bei der Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf eine Lösung von **63** in  $C_6D_6$  die Carbonyliridium(I)-Verbindung **65** in quantitativer Ausbeute erhalten wird (Schema 21).<sup>[48]</sup> Als Nebenprodukt entsteht *tert*-Butylformiat.

**Schema 21.**  $X = O, S, \text{NPh}$ ; der dreizähnige Chelatligand ist das Anion  $[\text{N}(4\text{-Me}-2\text{-PiPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2]^-$ .

Die Reaktion von **63** mit  $^{13}\text{CO}_2$  liefert  $[(\text{PNP})\text{Ir}(^{13}\text{CO})]$  und bestätigt damit, dass der Carbonylligand aus  $\text{CO}_2$  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  $d^8$ -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.<sup>[54]</sup> Die anschließende Eliminierung von  $HC(X)OtBu$  ist das Resultat einer Atom- oder Gruppentransfermetathese vom Heterocumulen zum Carbenliganden. Bei der  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Kontrolle der Reaktion bei  $-60^\circ\text{C}$  werden

Signale beobachtet, die dem viergliedrigen Metallacyclus zugeordnet werden können. Sowohl theoretische<sup>[49]</sup> als auch kinetische Studien<sup>[48a]</sup> stimmen mit dem vorgeschlagenen Mechanismus überein. Die letzteren zeigen, dass die Geschwindigkeit der zu **65** und  $\text{HCO}_2\text{Bu}$  führenden Reaktion in erster Ordnung sowohl von **63** als auch  $\text{CO}_2$  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  $\sigma$ -bzw.  $\pi$ -Komponenten der C-X-Doppelbindungen zurückzuführen ist.<sup>[49]</sup>

Der in Schema 21 gezeigte Reaktionstyp ist nicht auf  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$  und  $\text{PhNCO}$  beschränkt. Kurz nachdem die erste Mitteilung erschienen war,<sup>[48]</sup> zeigten Whited und Grubbs, dass der Oxocarbenkomplex **63** auch mit Heterocumulen wie  $\text{CS}_2$  und  $\text{PhNCS}$ , die kein Sauerstoff enthalten, reagiert.<sup>[55]</sup> Die Umsetzung von **63** mit  $\text{CS}_2$  führte allerdings nicht zu  $[(\text{PNP})\text{Ir}(\text{CS})]$ , wie es aus Analogie zu  $\text{CO}_2$  zu erwarten wäre (siehe Schema 21), sondern ergab stattdessen die ungewöhnliche metallacyclische Verbindung **68** (Schema 22).<sup>[56]</sup> **68**

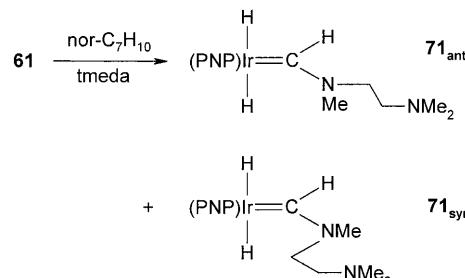


**Schema 22.** Der dreizähnige Chelatligand ist das Anion  $[\text{N}(4\text{-Me}-2\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2]^-$ .

enthält als Teil des fünfgliedrigen Rings ein Kopf-Schwanz-Dimer von  $\text{CS}_2$ , 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  $\text{CS}_2$ . Offensichtlich ist **68** das kinetisch begünstigte Produkt, und **70** sowie  $\text{HC(S)OrBu}$  sind die thermodynamisch begünstigten Produkte der Reaktion von **63** mit  $\text{CS}_2$ . Die gemeinsame Zwischenstufe ist vermutlich das Zwitterion **67**, das durch nucleophilen Angriff des Iridium(I) am elektrophilen Kohlenstoffatom des Heterocumulens gebildet wird. Mit überschüssigem  $\text{CS}_2$  kann **67** durch ein zweites Molekül des Heterocumulens unter Bildung von **68** abgefangen werden, während bei Verwendung äquimolarer Mengen von **63** und  $\text{CS}_2$  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.<sup>[55]</sup>

Der Verlauf der Reaktion von **63** mit Phenylisothiocyanat ist komplexer und führt je nach Bedingungen zu unterschiedlichen Produkten.<sup>[55]</sup> 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  $\text{HC(S)OrBu}$ . Mit einem Überschuss von PhNCS (2–10 Äquiv.) wird wahrscheinlich ein Analogon des Metalla(heterocyclischen) **68** gebildet, das jedoch rasch zur Isonitrilverbindung  $[(\text{PNP})\text{Ir}(\text{CNPh})]$ ,  $\text{HC(S)OrBu}$  und PhNCS zerfällt. Die Umsetzung von  $[(\text{PNP})\text{Ir}(\text{CNPh})]$  mit einem großen Überschuss von  $\text{CS}_2$  liefert ein Produkt, das in Analogie zum  $\text{CS}_2$ -Dimer **68** als das  $\text{C}_2\text{S}_4$ -Addukt des Iso-nitrilkomplexes formuliert werden kann. **63** und  $[(\text{PNP})\text{Ir}(\text{CNPh})]$  verhalten sich also ähnlich und unterstreichen damit die isoelektronische Beziehung zwischen diesen Molekülen.<sup>[55]</sup>

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

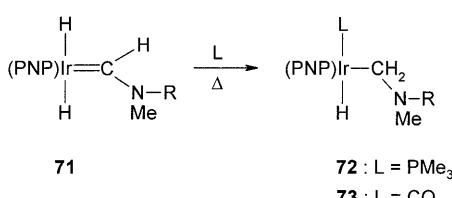


**Schema 23.** Der dreizähnige Chelatligand ist das Anion  $[\text{N}(4\text{-Me}-2\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2]^-$ .

Verhältnis 1:1 liefert in tmeda als Solvens außer Norbornen den sechsfach koordinierten Komplex **71**. Zwei Atropisomere, *syn* und *anti*, werden erhalten, von denen das letztere, in der die  $\text{CH}_3$ -Gruppe der Aminocarbeneinheit 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  $\text{MeOrBu}$  durch **61** (siehe Schema 20), bei der  $\text{H}_2$  abgespalten wird und die quadratisch-planare Oxocarbeniridium(I)-Verbindung **63** entsteht. Die Kristallstrukturanalyse von **71anti** 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  $\pi$ -Anteil der  $\text{N}-\text{C}$ -Bindung hinweist.<sup>[57]</sup> *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  $\alpha$ -C-H-Bindungsaktivierung. Die Thermolyse von **71syn/71anti** 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*-Dihydridooverbindungen tritt

keine Abspaltung von  $\text{H}_2$  ein, auch nicht bei Gegenwart von Norbornen.

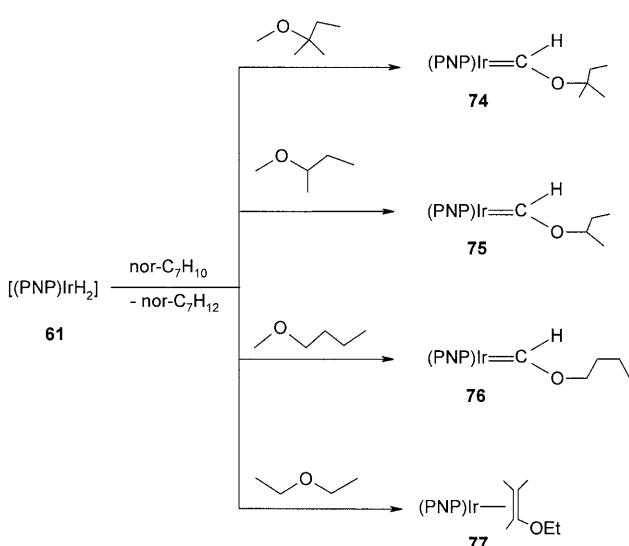
Zieht man in Betracht, dass der Dihydridoiridium(III)-Komplex **71** eine 18-Elektronen-Konfiguration und keine freie Koordinationstelle besitzt, ist es nicht überraschend, dass er im Gegensatz zu **63** selbst unter verschärften thermischen Bedingungen nicht mit  $\text{CO}_2$  reagiert. Beim Erwärmen einer Lösung von **71** in Benzol in Gegenwart von  $\text{PMe}_3$  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.**  $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ; der dreizähnige Chelatligand ist das Anion  $[\text{N}(4\text{-Me}-2\text{-PiPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2]^-$ .

Thermolyse von **71** unter  $\text{CO}$ -Atmosphäre erhältlich. Da **71** koordinativ gesättigt ist und die *cis*- zu *cis*-Isomerisierung der Atropisomere **71<sub>syn</sub>**/**71<sub>anti</sub>** bei erhöhter Temperatur erfolgt, scheint die Annahme plausibel, dass die 1,2-Hydrid-Verschiebung der Anlagerung von  $\text{PMe}_3$  und  $\text{CO}$  an das Metall vorausgeht.<sup>[57]</sup>

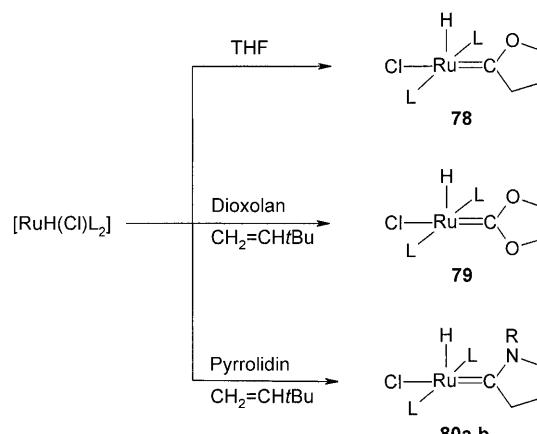
Die zweite, Ende 2009 publizierte Arbeit betrifft die Wechselwirkung des (PNP)Ir-Fragments mit einer Reihe von acyclischen und cyclischen Ethern.<sup>[50]</sup> Ausgehend vom Dihydridokomplex **61** und Methylethern MeOR sowie in Gegenwart von Norbornen entstehen die vierfach koordinierten Oxocarbeniridium(I)-Komplexe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



**Schema 25.** Der dreizähnige Chelatligand ist das Anion  $[\text{N}(4\text{-Me}-2\text{-PiPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2]^-$ .

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  $60^\circ\text{C}$  liefert den thermisch stabilen Komplex  $[(\text{PNP})\text{Ir}\{=\text{CO}(\text{CH}_2)_3\}]$ , der den gleichen cyclischen Carbenligand wie **29** und **32** besitzt. Unter schonenderen Bedingungen lässt sich die sechsfach koordinierte Zwischenstufe  $[(\text{PNP})\text{Ir}(\text{H})_2\{=\text{CO}(\text{CH}_2)_3\}]$  mit *trans*-ständigen Hydridoliganden  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -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  $\text{OEt}_2$  erinnert an dasjenige von Bergmans  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\text{Ir}]$ -System (siehe Schema 12), das mit Diethylether ebenfalls unter  $\alpha,\beta$ -Dehydrierung zu einem Ethyl(vinyl)ether-Addukt reagiert.<sup>[31]</sup>

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  $[(\text{PNP})\text{IrH}(1,4\text{-Dioxan}-2\text{-yl})]$ , die mit  $\text{CO}$  abgefangen werden kann. Das gebildete 1:1-Addukt entspricht strukturell dem Alkyl(hydrido)carbonyl-Komplex **73**.<sup>[50]</sup> Dieses Ergebnis kann als Ergänzung zu früheren Arbeiten von Caulton et al. zur Reaktivität von vierfach koordiniertem  $[\text{RuH}(\text{Cl})(\text{PiPr}_3)_2]$  angesehen werden. Die 14-Elektronen-Verbindung, die aus dem entsprechenden Dimer gebildet wird, reagiert mit THF, Dioxolan und Pyrrolidin zu den fünfach koordinierten Ruthenium(II)-Komplexen **78**, **79** und **80a,b** mit cyclischen Oxo- und Aminocarbenliganden (Schema 26).<sup>[58,59]</sup> Demgegenüber werden bei



**Schema 26.** **80a:**  $\text{R}=\text{H}$ , **80b:**  $\text{R}=\text{Me}$ ;  $\text{L}=\text{PiPr}_3$ .

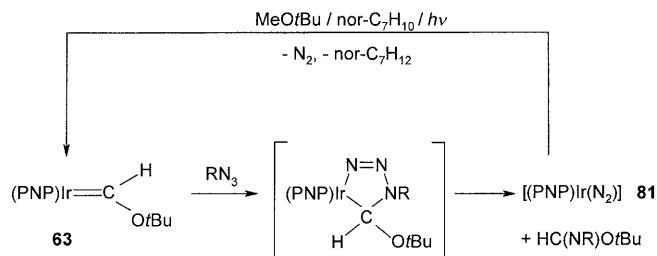
den Umsetzungen von  $[\text{RuH}(\text{Cl})(\text{PiPr}_3)_2]$  mit 1,4-Dioxan, 1,3,5-Trioxan und Piperidin keine vergleichbaren Rutheniumkomplexe erhalten. Ein Analogon von **80a** mit  $\text{PCy}_3$  anstatt  $\text{PiPr}_3$  als Phosphanligand entsteht aus  $[\text{RuH}(\text{H}_2)\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2]$  und überschüssigem Pyrrolidin in Gegenwart von  $\text{CH}_2=\text{CHtBu}$ .<sup>[58b]</sup>

Caultons eingehende Studien zur Reaktivität von Oligohydridoosmium(IV)-Komplexen des Typs  $[\text{OsH}_{4-n}\text{Cl}_n(\text{PiPr}_3)_2]$ , von denen der Vertreter mit  $n=2$  erstmals von uns

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

Die dritte Arbeit von Whited und Grubbs stellt eine wichtige Ergänzung zu den Untersuchungen zur Atom- und Gruppentransfermetathese dar. In Anlehnung an die iso-elektronische Natur von CO und  $\text{N}_2$  zeigten sie, dass der Oxocarbeniridium(I)-Komplex **63** nicht nur mit Isocyanaten  $\text{RNCO}$ , sondern auch mit organischen Aziden  $\text{RN}_3$  reagiert.<sup>[61]</sup> 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 iso-elektronischen Beziehung zwischen  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  bildet sich bei der Einwirkung von  $\text{N}_2\text{O}$  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,<sup>[62]</sup> nehmen Whited und Grubbs an, dass die Reaktion von **63** mit  $\text{RN}_3$  über eine 1,3-dipolare Cycloaddition verläuft und ein fünfgliedriger  $\text{IrCN}_3$ -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 Ketimininen führen, stützen diesen Vorschlag.<sup>[63]</sup> Bei Bestrahlung einer Lösung von **81** in  $\text{MeOtBu}$  bei Normaltemperatur in Gegenwart von Norbornen wird **63** vollständig zurückgebildet.<sup>[61]</sup>

Die Beobachtung, dass die zu **63** führende Reaktion von **81** mit  $\text{MeOtBu}$  nicht durch Formimidate gehindert wird, ermöglichte auch eine katalytische Durchführung der Oxidati-



**Schema 27.**  $\text{R} = \text{SiMe}_3, 2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{iPr})_2, 1\text{-Adamantyl}$ ; der dreizähnige Chelatligand ist das Anion  $[\text{N}(4\text{-Me}-2\text{-PiPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2]^-$ .

on von  $\text{MeOtBu}$  zu  $\text{HC}(\text{NR})\text{OrBu}$ . 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 schmoller Photolyse *N*-Adamantyl(*tert*-butyl)formimidat in hoher Ausbeute.<sup>[53]</sup> Die Isomere von  $\text{MeOtBu}$  mit *sBu* und *nBu* statt *tBu* konnten ebenfalls, wenn auch weniger ergiebig, in die entsprechenden Formimidate überführt werden.

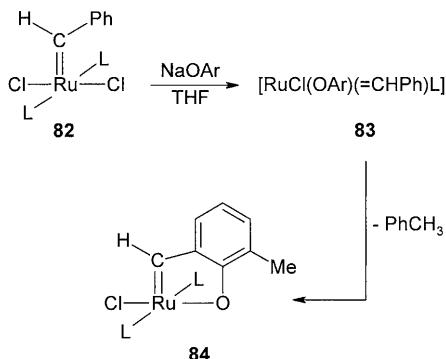
## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Die in diesem Aufsatz zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass zusätzlich zu den schon bekannten Synthesemethoden für Übergangsmetallcarbenkomplexe Vertreter dieses Verbindungstyps auch durch zweifache  $\alpha$ -C-H-Bindungsaktivierung von Alkan- und Cycloalkanen, die eine funktionelle OR- oder NR<sub>2</sub>-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 Nitrengruppen 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -C-H-Bindungsaktivierung von Alkanen und Cycloalkanen, die am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom keinen OR- oder NR<sub>2</sub>-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  $\text{RCH}_3$ , z. B. Methan, zu Carbenen

und H<sub>2</sub> 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-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub> in THF zuerst die Rutheniumverbindung **83** mit nur einem Phosphanliganden liefert (Schema 28).<sup>[64]</sup> In Lösung und in Gegenwart von PCy<sub>3</sub>



Schema 28. L = PCy<sub>3</sub>; Ar = 2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>.

geht diese Zwischenstufe dann durch Übertragung von zwei Wasserstoffatomen einer *ortho*-ständigen Methylgruppe des Aryloxids auf das CHPh-Carbenkohlenstoffatom und Ab-spaltung von Toluol langsam in den fünffach koordinierten Komplex **84** über. Bezüglich des Mechanismus dieser ungewöhnlichen zweifachen  $\alpha$ -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,<sup>[15]</sup> eine nicht-funktionalisierte CH<sub>3</sub>-Gruppe eines Kohlenwas-serstoffderivats CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>X, 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 Gruppen-transfermetathese zu erweitern. Selbst die Umwandlung einer Verbindung CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>X in einen Carbinliganden sollte kein unerreichbares Ziel sein.<sup>[65]</sup>

Eingegangen am 18. Januar 2010  
Online veröffentlicht am 28. Mai 2010

- [1] a) E. O. Fischer, A. Maasböll, *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 Carbenchelatliganden 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 *Alkylien*, vorausgesetzt R und R' sind entweder Wasserstoff oder eine Alkyl-, Aryl- oder Trimethylsilylgruppe. Schrock begründet dies damit, dass ein primäres Alkylien CHR sich von einem primären Alkylliganden CH<sub>2</sub>R und ein sekundäres Alkylien CR<sub>2</sub> sich von einem sekundären Alkylliganden CHR<sub>2</sub> ableitet. Während in der Literatur bis heute beide Bezeichnungen – Carben und Alkylien – 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, *Organome-*

- 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 Schnerring, *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 Ustyryuk und Mitarbeiter<sup>[24b]</sup> die strukturelle Charakterisierung der Carbenwolframverbindung  $[(C_5H_5)W\{=CO(CH_2)_3\}(CO)_2I]$ , 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 Oxycarbenligand wie **29** und wird wahrscheinlich, ebenso wie die Hauptkomponenten  $[(C_5H_5)W(CO)_3I]$  und  $[(C_5H_5)W(CO)_3]_2$  der Photolyse, über einen Radikalmechanismus gebildet; b) N. A. Ustyryuk, V. N. Vinogradova, D. N. Kravtsov, Yu. F. Oprunenko, A. S. Batsanov, Yu. T. Struchkov, *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 Metallcarbene 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 Mitarbeiterinnen Reaktionen von  $[(C_5H_5)_2M(CO)_3]$  ( $M = Mn, Re$ ) 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-Zannetti, 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 Oxycarbenkomplex  $[(C_5Me_5)(PMo_3)IrH\{=C(H)-CH_2OEt\}]^+$  führt, sondern stattdessen das Hydrido(vinyl-ether)iridium(III)-Isomer  $[(C_5Me_5)(PMo_3)IrH(CH_2=CHOEt)]^+$  bildet.<sup>[31]</sup>
- [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. Petronilho, 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. Graumann, 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 (perönliche 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 CS<sub>2</sub> 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.