

**"Wirklich *neue* Reaktionen
wird es wohl nur noch auf dem Gebiet
der Übergangsmetallorganischen Chemie geben"**

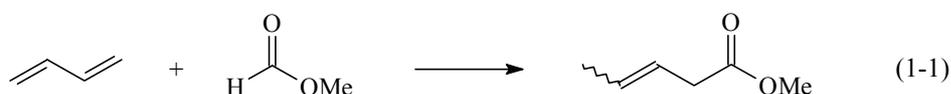
Dieter Seebach

"Organische Chemie - wohin?",
Angew. Chem. **1990**, *102*, 1363-1409

Diskussion der Ergebnisse

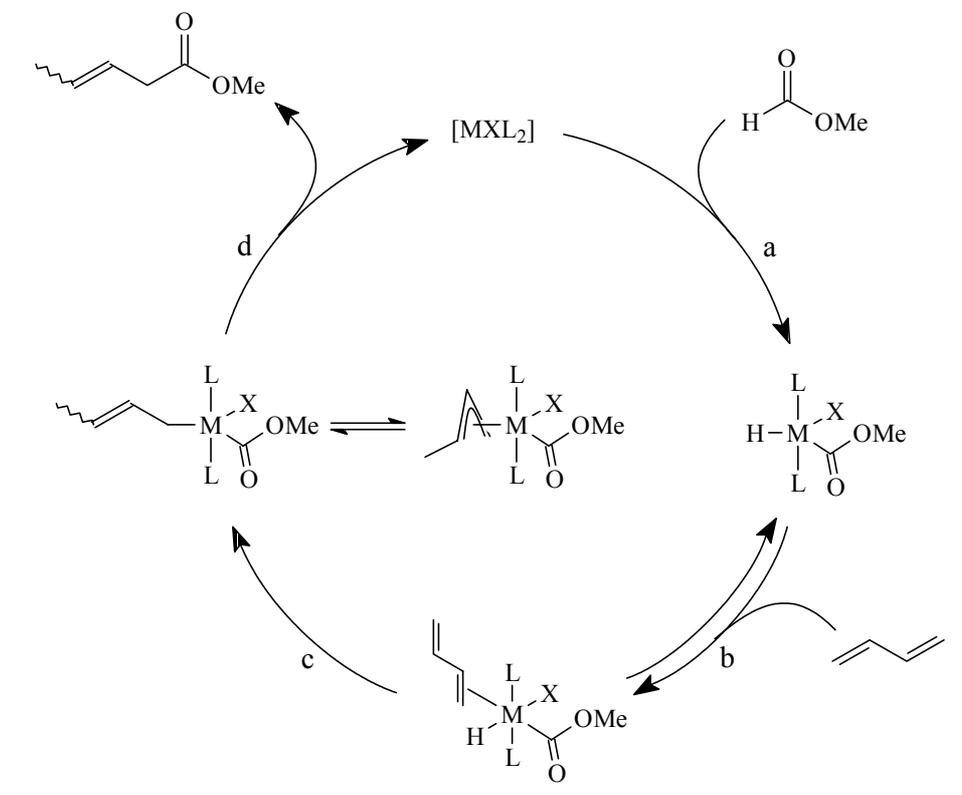
1. Untersuchungen zu Iridium- und Rhodium-Komplexen, Teil I: Verbindungen mit einzähligen Donorliganden

Betrachtet man die angestrebte Reaktion, die Hydroesterifizierung von Butadien mit Methylformiat, so findet formal eine C-H-Addition des Ameisensäureesters an die olefinische Doppelbindung statt (Gl. 1-1).



Es scheint daher aussichtsreich, eine metallassistierte *Aktivierung der C-H-Bindung* von Methylformiat und anschließende Verknüpfung mit Butadien zu versuchen. Nach Erfahrungen im eigenen Arbeitskreis^[56 - 58] - und in Übereinstimmung mit den frühen Arbeiten von R. G. Bergman,^[59] R. H. Crabtree,^[60] R. Eisenberg,^[61] W. A. G. Graham,^[62] W. D. Jones^[63] und M. Tanaka^[10e-h, 64] - bieten sich vorzugsweise Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe, nach jüngeren Ergebnissen auch kationische Iridium(III)-Komplexe,^[65] als Katalysatoren

Schema 6: Möglicher Katalysekreislauf zur Hydroesterifizierung von Butadien über C–H-Aktivierung von Methylformiat (M = Ir, Rh; X = anionischer Ligand; L = PR₃)



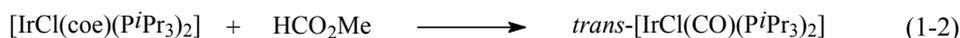
beziehungsweise Katalysatorvorstufen für den C–H-Aktivierungsschritt selbst von reaktions-trägen Alkanen wie Methan an.^[10c, 66]

Ein denkbarer Katalysekreislauf der Hydroesterifizierung ist in Schema 6 gezeigt.^[67] Die oxidative Addition von Methylformiat an ein Übergangsmetall-Fragment *via* C–H-Addition (Schema 6, Schritt **a**) stellt den essentiellen Reaktionsschritt dar. Sie findet in den Reaktionen von [Ir(PMe₃)₄]⁺ mit CH₂O^[68] und von [MCl(PMe₃)₃] mit Methylformiat ihr klassisches Vorbild, wobei im letzteren Fall die Hydrido(methoxycarbonyl)-Komplexe [MCl(H)(CO₂Me)(PMe₃)₃] (M = Ir, Rh) entstehen.^[69, 70] Für die postulierten Dien-Komplexe^[71] beziehungsweise im speziellen Hydrido(dien)-Komplexe sind schon seit einigen Jahren etliche Beispiele bekannt (vgl. Schritt **b**).^[72, 73] Auch die Bildung von Allyl-Verbindungen aus der Umsetzung von Hydrido-Komplexen mit Dienen (Schritt **b/c**) beziehungsweise deren π–σ–π-Umlagerung ist in der Literatur eingehend beschrieben.^[74, 75]

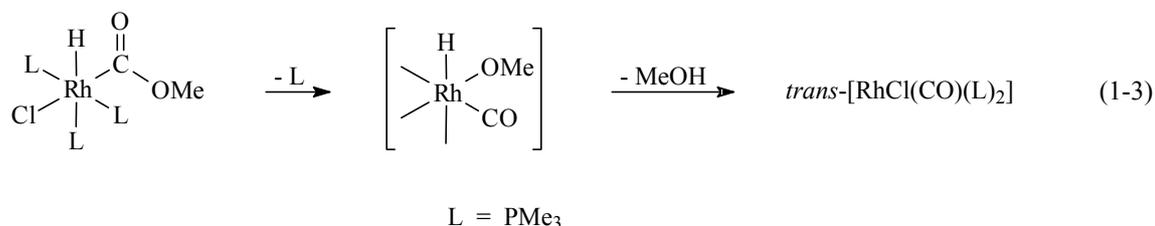
Aufgrund der bereits erwähnten Erfahrungen im eigenen Arbeitskreis mit Übergangsmetall-Verbindungen des Rhodiums und Iridiums sollten zunächst Versuche mit Komplexen durchgeführt werden, die Fragmente des Typs $[\text{MCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$) enthalten. Hervorzuheben ist dabei, daß die im eigenen Arbeitskreis untersuchten Aktivierungen von C–H-Bindungen häufig *thermisch* induziert sind. Im Gegensatz zu vielen anderen Systemen, deren C–H-Aktivierung überwiegend durch Bestrahlung erzielt wird,^[76] sollte dies - wie bereits in der Einleitung erwähnt - im Zusammenhang mit der erwünschten Hydroesterifizierung von Vorteil sein.

1.1. Umsetzungen von Iridium- und Rhodium-Komplexen mit Methylformiat

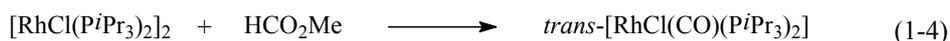
Bei der Umsetzung des *in situ* darstellbaren Chlorobis(phosphan)iridium-Komplexes $[\text{IrCl}(\text{coe})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{coe} = \text{Cycloocten}, \text{C}_8\text{H}_{14}$)^[77, 78] mit Methylformiat gelangt man nicht zu einem isolierbaren C–H-Additionsprodukt der Form $[\text{IrCl}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$. Stattdessen wird nach Aufarbeitung der Vaska-analoge Carbonyl-Komplex *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ ^[79] erhalten (Gl. 1-2). Die ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopische Kontrolle der Reaktionen selbst bei tiefen Temperaturen zeigt keinerlei Hinweise auf die intermediäre Bildung einer definierten Hydrido(methoxycarbonyl)-Spezies.



Die Bildung des Carbonyl-Komplexes steht im Einklang mit einem Beispiel aus der Literatur, das zeigt, daß sich der Hydrido(methoxycarbonyl)rhodium-Komplex $[\text{RhCl}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})(\text{PMe}_3)_3]$ unter Spaltung des Methoxycarbonyl-Liganden und Bildung des thermodynamisch stabilen Carbonyl-Komplexes *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ zersetzt (Gl. 1-3).^[70b]

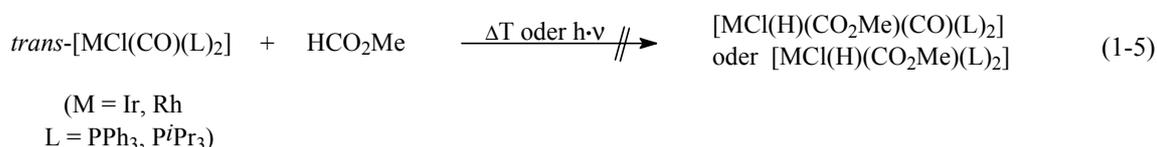


Bestrebungen, durch Umsetzung von $[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ ^[78, 80] mit Methylformiat zu Methoxycarbonyl-Verbindungen zu gelangen, schlugen ebenso fehl. Auch in diesem Fall kann lediglich die Bildung von *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ nachgewiesen werden (Gl. 1-4).^[81]



Die Fähigkeit der erhaltenen d^8 -Übergangsmetall-Verbindungen zu *oxidativen Additionsreaktionen*^[82, 83] war Anlaß zur weiteren Umsetzung mit Methylformiat. Doch konnten sowohl in stöchiometrischen Reaktionen der Carbonyl-Komplexe *trans*- $[\text{MCl}(\text{CO})(\text{L})_2]$ (M = Ir, Rh; L = PPh_3 , P^iPr_3) mit Methylformiat als auch bei Verwendung überschüssigen Ameisensäuremethylesters keine Additionsprodukte beobachtet werden. Selbst unter drastischen Bedingungen (Erhitzen auf 150 °C) wurden nur die Edukte zurückerhalten. Hinweise auf die zwischenzeitige Bildung von gewünschten Produkten der Form $[\text{MCl}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})(\text{CO})(\text{L})_2]$ konnten durch NMR-spektroskopische Reaktionskontrollen nicht erhalten werden.

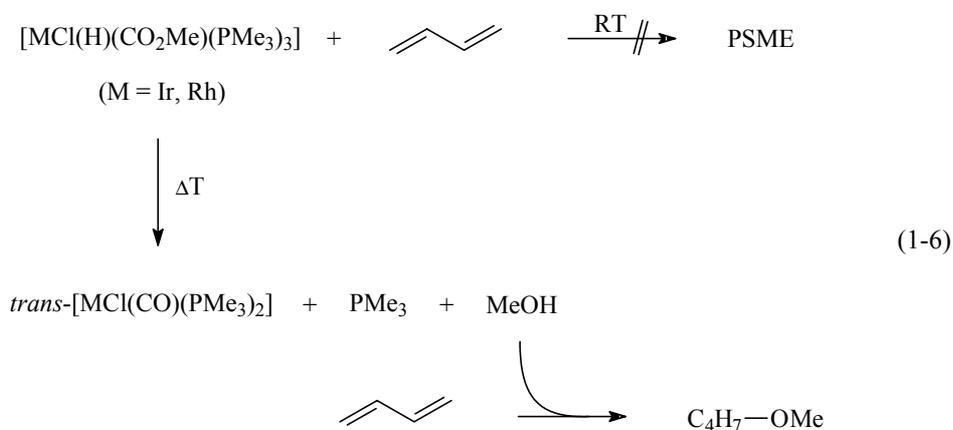
Nachdem eine direkte Addition von Methylformiat unter Ausbildung von sechsfach koordinierten Komplexen nicht gelingt, lag die Überlegung nahe, ausgehend von den Carbonyl-Komplexen *trans*- $[\text{MCl}(\text{CO})(\text{L})_2]$ (M = Ir, Rh; L = PPh_3 , P^iPr_3) unter Substitution und nachfolgender oxidativer Addition zu fünffach koordinierten Verbindungen zu gelangen. Thermische Umsetzungen führen - wie bereits geschildert - nicht zum Erfolg. Versuche unter *Bestrahlung* stellen neben dem für einen Ligandenaustausch an quadratisch-planaren Komplexen üblichen *assoziativen* Mechanismus^[83, 84] auch die Reaktion (Substitution) über einen *dissoziativen* Mechanismus in Aussicht. Gerade CO-Liganden neigen unter photochemischer Anregung zur Dissoziation,^[85 - 87] wie mittels Blitzphotolyse durchgeführte Experimente an *trans*- $[\text{MCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (M = Ir, Rh) unter Erzeugung von $[\text{MCl}(\text{PPh}_3)_2]$ belegen.^{[88]3)} Ausgehend von *trans*- $[\text{MCl}(\text{CO})(\text{L})_2]$ (M = Ir, Rh; L = PPh_3 , P^iPr_3) könnten in Gegenwart von Methylformiat folglich Produkte der Zusammensetzung $[\text{MCl}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})(\text{L})_2]$ entstehen. Diesbezüglich durchgeführte Bestrahlungen führten jedoch ebensowenig zu gewünschten Produkten wie die Experimente unter thermischer Belastung (Gl. 1-5). Lediglich eine mit zunehmender Reaktionsdauer wachsende Menge Methanol kann beobachtet werden.



³⁾ Auch bei der Liganden-Neuverteilung, die aus Mischungen von *trans*- $[\text{IrX}(\text{CO})(\text{L})_2]$ oder mit *trans*- $[\text{IrMe}(\text{CO})(\text{L}')_2]$ zu der jeweils möglichen Palette der Ligand-Kombinationen *trans*- $[\text{IrY}(\text{CO})\text{D}_2]$ (X = Halogenid; Y = Halogenid, Me; $\text{D}_2 = \text{LL}, \text{LL}', \text{L'L}'$; L, L' = Alkyl/Arylphosphane) führt, wird ein dissoziativer Mechanismus propagiert.^[89] Desweiteren ähnelt das Verhalten von Phosphan-Komplexen - beispielsweise des Wilkinson-Katalysators $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ - dem von Metallcarbonylen, da sie photochemisch unter Abspaltung eines Phosphan-Liganden reagieren können.^[87]

1.2. Umsetzungen von Hydrido(methoxycarbonyl)-Komplexen mit Butadien

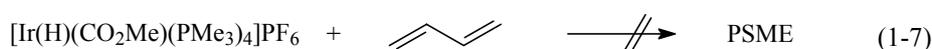
Wie bereits einleitend erwähnt, sind in der Literatur sowohl für Iridium als auch für Rhodium *Hydrido(methoxycarbonyl)-Komplexe* beschrieben. Diese werden durch C–H-Addition von Methylformiat an die Verbindungen $[\text{MCl}(\text{PMe}_3)_3]$ erhalten und führen zu den oktaedrischen Komplexen $[\text{MCl}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})(\text{PMe}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$).^[69, 70] Es erschien aussichtsreich, ausgehend von diesen Verbindungen die (stöchiometrische) Verknüpfung des Methoxycarbonylrestes mit Butadien zu Pentensäureestern zu versuchen. Entsprechende Reaktionen mit stöchiometrischen Mengen Butadien bei tiefen Temperaturen führen zu keiner beobachtbaren Reaktion. Erwärmen auf Raumtemperatur oder auch einstündiges Erhitzen auf 60 °C liefert ebenfalls keine Hinweise auf die Bildung von Pentensäureestern. Längeres Erhitzen resultiert schließlich in der Bildung von *trans*- $[\text{MCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$, PMe_3 und Methanol (siehe Gl. 1-6).^[70] Pentensäureester können nicht nachgewiesen werden. Entsprechende Signale im ¹H-NMR-Spektrum deuten eher auf die Bildung von Methoxybutenen hin, welche durch Reaktion von Butadien mit gebildetem Methanol entstehen können.



Daß keine gewünschte Reaktion zwischen den Methoxycarbonylresten der Verbindungen $[\text{MCl}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})(\text{PMe}_3)_3]$ und Butadien eintritt, kann auf die koordinativ abgesättigten Metallkomplexe zurückgeführt werden. Diese verhindern eine (Prä-)Koordination des Butadiens (vgl. Schema 6) und dadurch dessen Reaktion mit der jeweiligen Methoxycarbonyl-Einheit. Die Dissoziation eines Phosphanliganden, wie sie bei Hydrierungen und Hydroformylierungen mit dem Wilkinson-Katalysator $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ auftritt,^[4, 90] erscheint bei den hier verwendeten Komplexen wegen der höheren Basizität^[91, 92] und deswegen festeren Bindung von PMe_3 unwahrscheinlich. Andererseits sind analoge Hydrido(methoxycarbonyl)-

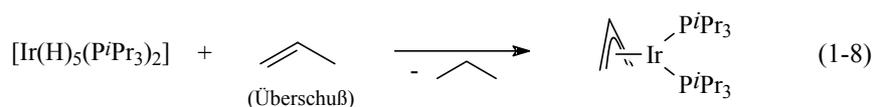
Komplexe mit PPh_3 als Liganden nicht bekannt⁴⁾, und Anstrengungen, entsprechende Triphenylphosphan-Komplexe zu erzeugen, blieben erfolglos.^[94]

Ziel weiterer Experimente war die Abstraktion des Chloro-Liganden von $[\text{IrCl}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})(\text{PMe}_3)_3]$ zur Erzeugung einer kationischen, fünffach-koordinierten Spezies. Diese sollte einem olefinischen Substrat (wie Butadien) die Möglichkeit zur Anlagerung bieten. Die Versuche zur Entfernung des Chloro-Liganden führen - in Übereinstimmung mit Berichten aus der Literatur - zu einer Abspaltung von Methanolat MeO^- .^[69] Der schließlich noch getestete kationische Hydrido(methoxycarbonyl)-Komplex $[\text{Ir}(\text{H})(\text{CO}_2\text{Me})(\text{PMe}_3)_4]^+$ liefert wie die analogen Neutralverbindungen bei Umsetzung mit Butadien keinerlei Anhaltspunkte für die Bildung entweder von Allylkomplexen oder Pentensäureester (Gl. 1-7).



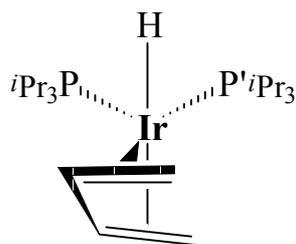
1.3. Umsetzungen von Hydrido-Komplexen mit Butadien

Ein weiterer Ansatzpunkt bestand in dem Versuch, zunächst mit Butadien entsprechende (*1-Methylallyl*)-Verbindungen des Iridiums oder Rhodiums zu erhalten. Als Vorbild in dieser Richtung ist die Reaktion einer Hydridoiridium-Spezies mit Propen zu nennen, die zu einem entsprechenden Allyliridium-Komplex geführt hat (vgl. Gl. 1-8).^[95] Diese Verbindungsklasse sollte hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Methylformiat getestet werden.



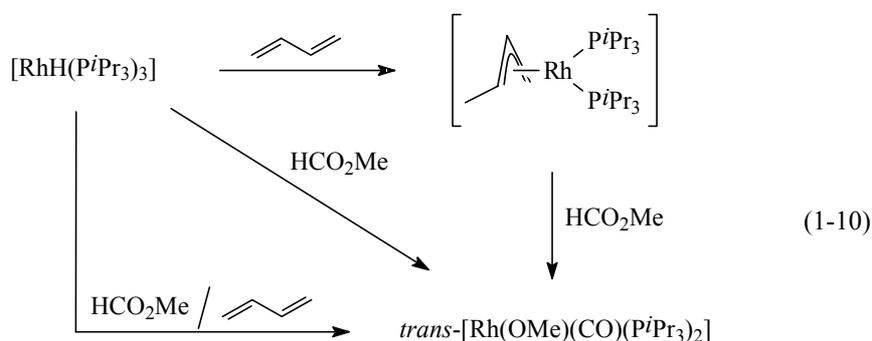
Die Umsetzung von $[\text{Ir}(\text{H})_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ mit Butadien führt allerdings zu keiner Reaktion. Auch bei erhöhten Temperaturen sind - in Übereinstimmung mit analogen Untersuchungen unter Verwendung von Propen^[96] - keine Anzeichen für die bevorzugte Bildung eines Allylkomplexes der Form $[\text{Ir}(\eta^3\text{-1-Me-allyl})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ oder eines analogen Dihydrido-Komplexes

⁴⁾ Es gibt in der Literatur Methoxycarbonylkomplexe mit Triphenylphosphan als Liganden. Diese Vertreter sind beispielsweise von der Form $[\text{M}(\text{CO}_2\text{Me})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$) und tragen keinen Hydrid-Liganden. Ihre Darstellung erfolgt ausgehend von den Methoxy-Komplexen durch Carbonylierung unter CO -Atmosphäre oder durch Einwirkung von MeO^- auf entsprechende Carbonyl-Komplexe, nicht jedoch durch Reaktion mit oder gar durch C-H-Aktivierung von Methylformiat!^[93]



durch die Chelatanordnung des Butadiens bedingte chemische Inäquivalenz der beiden P-Kerne (P, P'; vgl. nebenstehende Zeichnung) resultiert bei ^{31}P -NMR-spektroskopischer Untersuchung in zwei verschiedenen Signalen mit einer P-P-Kopplung, wie sie oben beschrieben ist. Das Signal für das metallgebundene H-Atom erfährt im ^1H -NMR-Spektrum eine zweifache Dublettisierung durch Kopplung mit den beiden P-Kernen (AXX'-Spinsystem), die sich durch zwei betragsgleiche Kopplungskonstanten ($J_{\text{AX}} = J_{\text{AX}'}$) in der Signalform eines Triplets äußert ($^2J_{\text{P-H}} = ^2J_{\text{P'-H}} = 21 \text{ Hz}$).

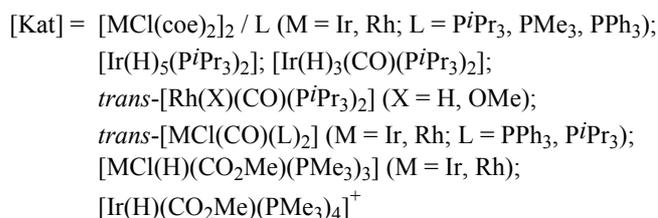
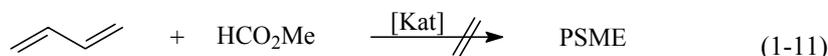
Parallel zu den geschilderten Experimenten mit Iridium-Verbindungen wurden im eigenen Arbeitskreis analoge Untersuchungen mit Rhodium-Komplexen und Butadien durchgeführt. Ausgehend von $[\text{RhH}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_3]$ ^[100, 101] kann die intermediäre Entstehung eines Allylkomplexes vermutet werden; Folgereaktionen mit Methylformiat führen aber zur Bildung von *trans*- $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ ^[100] als nachweisbarem Produkt (Gl. 1-10). Hinweise auf C–C-Verknüpfungsprodukte zwischen dem Allylrest und Methylformiat konnten anhand von spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösungen nicht gefunden werden.^[81]



1.4. Verwendung von Iridium- und Rhodium-Komplexen als Katalysatoren

In Screening-Experimenten wurde untersucht, ob die gebildeten oder eingesetzten Verbindungen eine katalytische Aktivität hinsichtlich der Hydroesterifizierung von Butadien zeigen. Unter den verschiedenen getesteten Reaktionsbedingungen können Pentensäureester bestenfalls in Spuren nachgewiesen werden (Gl. 1-11). Überwiegende Reaktionsprodukte sind Dimere und Oligomere des Butadiens sowie in untergeordneten Mengen Nebenprodukte

wie Methoxybutene. Dabei erweist sich eine Variation von Reaktionsparametern wie Temperatur, Katalysatorkonzentration, Substratkonzentration oder Stützdruck als unerheblich für die erwartete Produktbildung.



1.5. Zusammenfassung

Die hier vorgestellten Experimente zeigen, daß Komplexe mit monodentaten Phosphanen in der Hydroesterifizierung von Butadien nicht geeignet erscheinen. Ein Grund mag in der Bildung der thermodynamisch begünstigten, quadratisch-planaren *trans*-Chloro(carbonyl)bis(phosphan)-Komplexe liegen. Deshalb sollten im folgenden Verbindungen mit Chelatphosphanen untersucht werden, die eine *trans*-Anordnung der Phosphan-Donoratome nicht zulassen. Ausgehend von diesen Überlegungen zur Erhöhung der Reaktivität von Komplexen mit Fragmenten des Typs $[\text{MCl}(\text{P})_2]$ beziehungsweise $[\text{MCl}(\text{P}_2)]$ ($\text{P}, \text{P}_2 =$ Phosphor-Donorligand, -Chelatligand) wurden zunächst entsprechende chelatisierende Donorliganden synthetisiert.