

### 3. Untersuchungen zu Iridium- und Rhodium-Komplexen, Teil II: Verbindungen mit Chelatliganden

Die im Kapitel 1 vorgestellten Untersuchungen zur Reaktion von Methylformiat mit Butadien führten auf metallorganischer Seite häufig zu Carbonylkomplexen des Vaska-Typs. Die hohe - und im Hinblick auf die eigenen Untersuchungen unerwünschte - Bildungstendenz könnte ihre Ursachen in der thermodynamisch stabilen *trans*-Konfiguration der Komplexe *trans*-[MX(CO)(L)<sub>2</sub>] (M = Ir, Rh) haben. Durch die Verwendung zweizähliger Liganden wurde im folgenden versucht, die Ausbildung von stabilen Carbonylkomplexen dieses Typs zu unterdrücken und dadurch die Reaktivität hinsichtlich der Umsetzung mit Butadien und Methylformiat zu erhöhen.

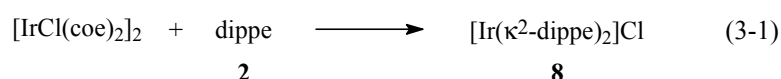
#### 3.1. Komplexe mit dem sterisch anspruchsvollen zweizähligen Phosphanliganden Bis(diisopropylphosphino)ethan (*dippe*, **2**)

Aus den bereits erwähnten Gründen des Raumbedarfs und der Basizität des Liganden (siehe Kap. 2) sollten Iridium-Verbindungen mit *dippe* [= 1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan, <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>, **2**] als chelatisierendem Phosphan synthetisiert und als Katalysatoren für die Reaktion von Butadien mit Methylformiat getestet werden.

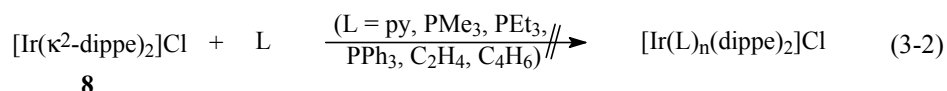
##### 3.1.1. Darstellung von [Ir( $\kappa^2$ -*dippe*)<sub>2</sub>]Cl (**8**) und Reaktivität gegenüber Neutralliganden

Beim zügigen Versetzen einer Lösung von [IrCl(*coe*)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (*coe* = Cycloocten) mit nur zwei Äquivalenten *dippe* (**2**) fällt spontan eine orangefarbene, kristalline Verbindung aus, die nach Isolierung in Ausbeuten von weniger als 40 % erhalten wird. Die spektroskopischen Untersuchungen zeigten, daß nicht - wie erwartet - eine Verbindung des Typs [IrCl(*dippe*)<sub>2</sub>] analog dem seit langem bekannten 1,5-Cyclooctadien(*cod*)-Komplex [IrCl(*cod*)]<sub>2</sub><sup>[145]</sup> entstanden ist. Vielmehr bildet sich - wie in Gleichung 3-1 dargestellt - [Ir( $\kappa^2$ -*dippe*)<sub>2</sub>]Cl (**8**), welches gemäß Leitfähigkeitsmessungen ionisches Verhalten zeigt. Dadurch erklärt sich die spontane

Kristallisation aus der Reaktionslösung. Die spektroskopischen Daten belegen weiterhin die symmetrische Anordnung beider dippe-Liganden um das Metallatom, da beispielsweise im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal für die Phosphoratome erscheint. Eine quadratisch-planare Umgebung des Zentralmetalls analog zu Rhodium-dppe-Derivaten  $[\text{Rh}(\kappa^2\text{-dppe})_2]^+$  [dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan], für die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten zur Verfügung stehen und dessen  $\text{ClO}_4$ -Salz kristallstrukturanalytisch untersucht ist, steht im Einklang mit diesen Befunden.<sup>[146, 147]</sup> Wie zu erwarten läßt sich der Komplex **8** bei der Umsetzung von  $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$  mit vier Äquivalenten dippe (**2**) in nahezu quantitativer Ausbeute herstellen.



Nachfolgende Untersuchungen zeigen eine eingeschränkte Reaktivität zusammen mit einer hohen Bildungstendenz von  $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-dippe})_2]\text{Cl}$ , wobei sich die dippe-Liganden durch eine feste Koordination auszeichnen. So kann bei Umsetzungen von **8** mit Donorverbindungen wie Pyridin, Phosphanen, etc. keinerlei Reaktion beobachtet werden (siehe Gl. 3-2). Die feste Koordination von dippe kann selbst von sehr starken  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor-Liganden wie Kohlenmonoxid<sup>[148]</sup> nicht permanent gelöst werden, wie der nachfolgende Abschnitt zeigen soll.

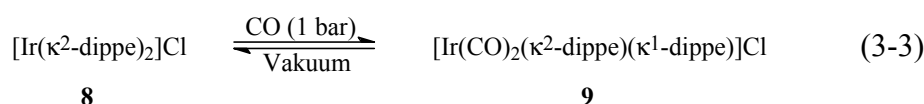


### 3.1.2. Reaktivität von $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-dippe})_2]\text{Cl}$ (**8**) gegenüber CO: Erzeugung von $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dippe})(\kappa^1\text{-dippe})]\text{Cl}$ (**9**)

Leitet man durch eine Lösung von **8** einen CO-Gasstrom, so können mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie neben unreaktiertem Edukt die Signale von wenigstens zwei neuen Verbindungen beobachtet werden, die sich als Mono- oder Bis(carbonyl)-Komplexe unterschiedlicher Geometrie, gegebenenfalls auch unter Bildung von  $\kappa^1$ -dippe-Verbindungen erklären lassen. Bei Versuchen zur Isolierung entsprechender Carbonylbis(dippe)-Komplexe wurde jedoch nur der Eduktkomplex **8** zurückerhalten. Diesbezüglich lassen sich in der Literatur analoge Beispiele finden, bei denen aus  $[\text{M}(\text{P}\sim\text{P})_2]^+$  ( $\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$ ) Verbindungen des Typs  $[\text{M}(\text{CO})_n(\text{P}\sim\text{P})_2]^+$  mit  $\kappa^2$ - und/oder  $\kappa^1$ -Phosphanliganden gebildet werden.<sup>[149, 150]</sup> Die verschiedenen Koordinationsmodi der Phosphane  $\text{P}\sim\text{P}$  beziehungsweise die unterschiedlichen

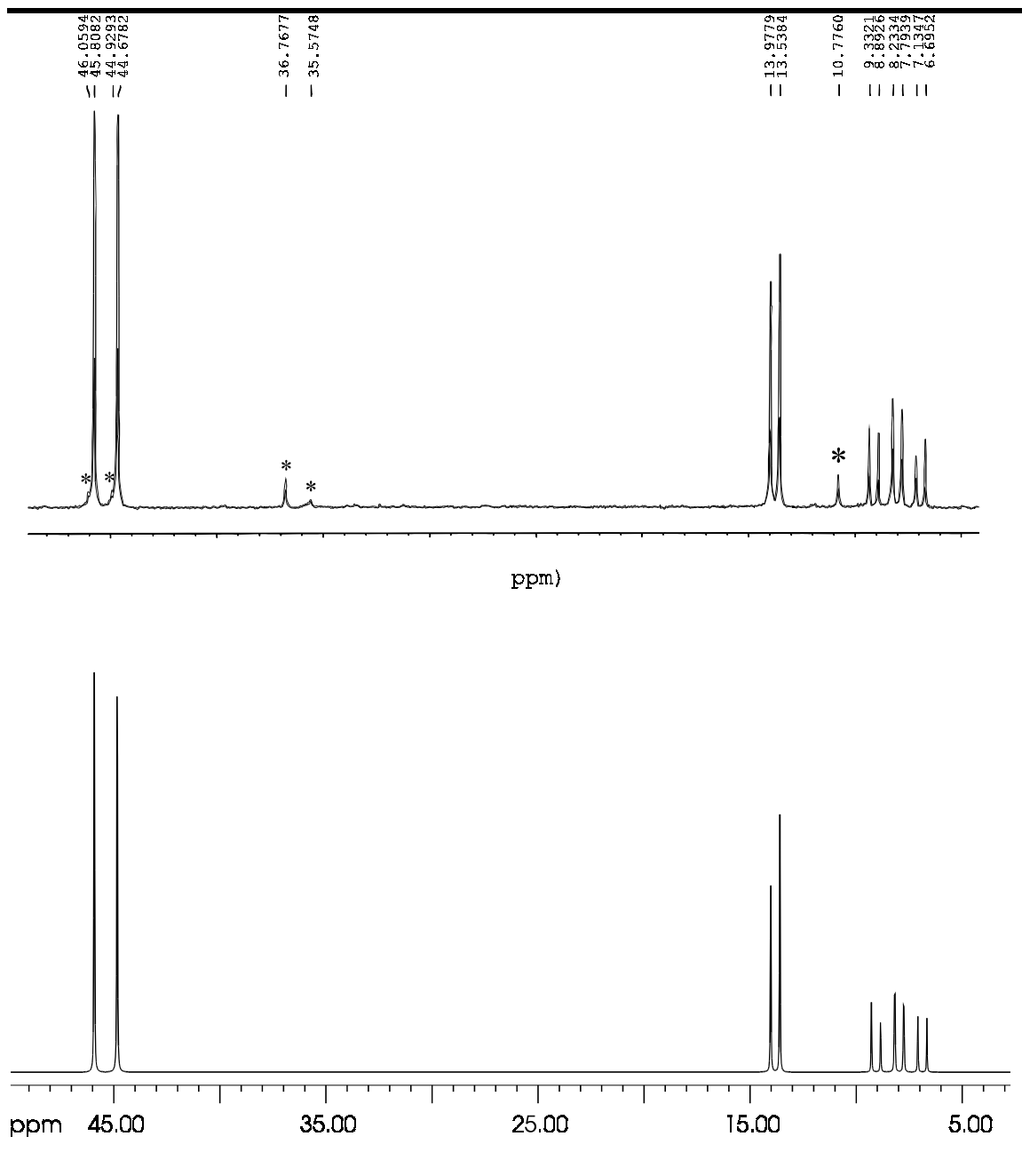
Geometrien, die je nach Zentralmetall, Bisphosphan oder der Anzahl der koordinierten CO-Moleküle variieren, können die im Fall von  $[\text{Ir}(\text{dippe})_2]^+$  beobachteten NMR-Signale erklären.

Läßt man dagegen auf eine Lösung von **8** einige Minuten eine CO-Atmosphäre (1 bar) einwirken, so kann - neben geringen Verunreinigungen - die Bildung *eines* Produktes nachgewiesen werden. Dabei sind im IR-Spektrum zwei Absorptionen im CO-Bereich zu beobachten ( $\nu = 1998, 1942 \text{ cm}^{-1}$ ), woraus auf zwei CO-Liganden im Produktmolekül zu schließen ist. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wird nur ein Signal für die Carbonylgruppen bei  $\delta = 183.9$  (td,  $J_{\text{P-C}} = 3.2, J_{\text{P'-C}} = 15.3$  Hz) erhalten, weshalb die beiden CO-Gruppen eine kernmagnetisch äquivalente Umgebung im Komplex haben sollten. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt drei verschiedene Signalgruppen bei 45.3 (d,  $J_{\text{P''-P}} = 89.0$  Hz, P'), 13.8 (d,  $J_{\text{P'''-P}} = 35.6$  Hz, P'') und 8.0 ppm (dt,  $J_{\text{P-P}} = 89.0, J_{\text{P'-P}} = 35.6$  Hz, P''') mit einer Intensitätsverteilung von 2 : 1 : 1, welches in sehr guter Übereinstimmung simuliert werden konnte (vgl. Abb. 4; bezüglich Bemerkungen zur Simulation und bezüglich Parametersätze siehe Anhang A-3.).<sup>[151]</sup>



Im Einklang mit allen spektroskopischen Daten handelt es sich bei der gebildeten Verbindung um  $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dippe})(\kappa^1\text{-dippe})]\text{Cl}$  (**9**; Gl. 3-3), wobei das Vorliegen ionischen Verhaltens durch Leitfähigkeitsmessungen gestützt wird. Für einen Strukturvorschlag, der den Anforderungen der spektroskopischen Befunde gerecht wird, sind mehrere Möglichkeiten denkbar (vgl. Abb. 5). So sollte bei quadratisch-pyramidaler Geometrie mit dem  $\kappa^1$ -gebundenen dippe-Liganden in apikaler Position (**A**, **B**) oder auch bei trigonal-bipyramidaler Anordnung mit *trans*-ständigen CO-Liganden (**C**) jeweils nur ein Signal für die CO-Gruppen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum auftauchen. Auch alle anderen NMR-spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit diesen Strukturvorschlägen. Allerdings sind **A** und **B** aus elektronischen Gründen unwahrscheinlich, und eine Konfiguration mit *trans*-ständigen CO-Liganden (**C**) ist aufgrund der IR-spektroskopischen Befunde (*zwei* CO-Banden) auszuschließen. Auch die trigonal-bipyramidale Struktur mit je einem CO-Liganden in axialer beziehungsweise äquatorialer Position, wie sie für das CO-Anlagerungsprodukt an  $[\text{Rh}(\text{diop})_2]\text{Cl}$  [diop = (+)-2,3-*O*-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan] angenommen wird (vgl. Abb. 5, **D**), kann ausgeschlossen werden. Überraschenderweise werden für **D** nur drei Signalgruppen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum detektiert. Der Autor A. R. Sanger geht davon aus, daß die Signale der beiden äquatorialen P-Kerne ( $\text{P}_\text{C}$ ,  $\text{P}_\text{D}$ ) bei nahezu gleicher chemischer Verschiebung erscheinen und identische Kopplungskonstanten aufweisen. Die zwei

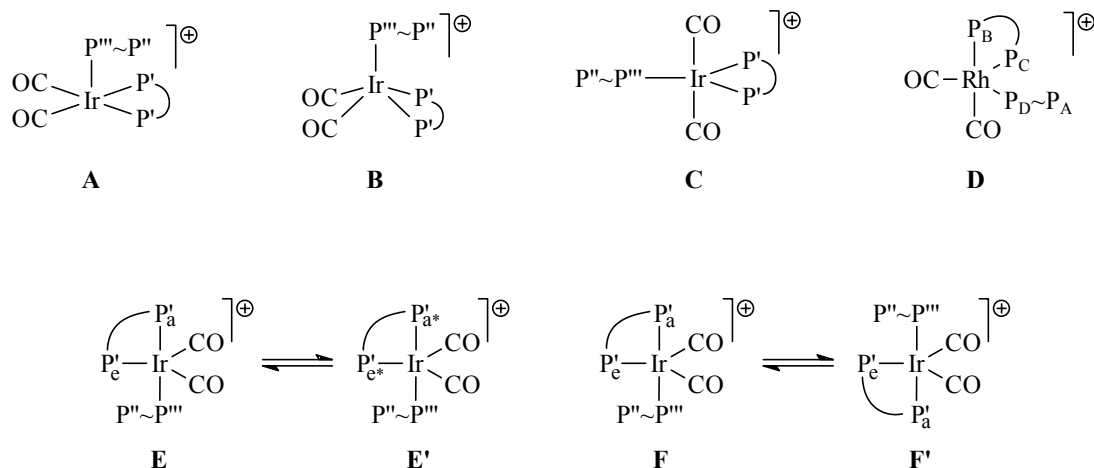
**Abb. 4:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **9** (81.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ; oben; \* Verunreinigungen) und Simulation des Spektrums (unten).



intensiven CO-Banden im IR-Spektrum untermauern den dargelegten Strukturvorschlag.<sup>[150a]7)</sup> Jedoch macht der Autor keine Angaben zum Intensitätsverhältnis der beiden CO-Banden zueinander, woraus nämlich der Winkel, den die beiden CO-Gruppen mit dem Metall einschließen, näherungsweise errechnet werden kann.<sup>[152, 153]</sup> Im Fall von Verbindung **9**

7) Von einer anderen Arbeitsgruppe wird auch eine zweikernige Struktur mit einem verbrückenden diop-Liganden in Erwägung gezogen.<sup>[150b]</sup>

**Abb. 5:** Strukturvorschläge für **9** (**A**, **B**, **C**, **E/E'**, **F/F'**; P~P = dippe; P<sub>a</sub> = axiales, P<sub>e</sub> = äquatoriales P-Donoratom) und angenommene Struktur des Komplexes [Rh(CO)<sub>2</sub>(diop)<sub>2</sub>]Cl (**D**; P~P = diop). Es sind jeweils nur die Kationfragmente dargestellt.



beobachtet man im IR-Spektrum die beiden CO-Banden mit einem Intensitätsverhältnis  $I$  von ca. 2.3, woraus sich ein C–M–C-Winkel von  $113^\circ$  errechnet. Die CO-Gruppen sollten daher *beide* in den äquatorialen Positionen, die im Idealfall einen Winkel von  $120^\circ$  einschließen, angeordnet sein. Eine Ligandenanordnung analog **D**, die einen C–M–C-Winkel in der Größenordnung um  $90^\circ$  aufweisen sollte, erscheint somit nicht plausibel.

Auch fluktuierende Systeme müssen in die Überlegungen zu einer möglichen Struktur von **9** einbezogen werden. Eine trigonal-bipyramidale Geometrie mit den beiden CO-Liganden in äquatorialer Position (**E/E'**, **F/F'**) stimmt mit den Berechnungen für den C–M–C-Winkel überein, sollte im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum jedoch vier verschiedene Signale statt der beobachteten drei Signalgruppen ergeben. Für die Signale der Carbonyl-C-Atome sind dabei drei unterschiedliche  $J_{\text{P-C}}$ -Kopplungen von den Ir-gebundenen P-Atomen zu erwarten, die zu einer Aufspaltung gemäß eines ddd anstelle des beobachteten td führen sollten. Trotz dieser auffälligen Unterschiede zwischen den zu erwartenden und den gemessenen Spektren kann ein dynamisches System - wie in den Formeln **E**  $\rightleftharpoons$  **E'** oder **F**  $\rightleftharpoons$  **F'** dargestellt - nicht ausgeschlossen werden. Schließlich zeigt sich am bekannten Beispiel der trigonal-bipyridalen Verbindung  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,<sup>[154]</sup> daß für die CO-Gruppen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal beobachtet wird.<sup>[155, 156]</sup> Selbst bei  $-170^\circ\text{C}$ <sup>[156]</sup> oder auch in ersten Festkörper-Messungen<sup>[157]</sup> konnte auf NMR-spektroskopischem Weg keine Unterscheidung zwischen den axialen beziehungsweise äquatorialen CO-Gruppen getroffen werden. Erst moderne MAS-NMR-Techniken (MAS = magic angle spinning) haben es erlaubt, zwei verschiedene  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen bei Temperaturen unterhalb von  $-30^\circ\text{C}$  nachzuweisen.<sup>[158, 159]</sup> Es ist somit für

**9** ein dynamisches System mit einer schnellen Umorientierung der Liganden denkbar (vgl. Abb. 5, **E/E'**, **F/F'**), wie im folgenden dargelegt wird.

In diesem Zusammenhang können NMR-Messungen bei variabler Temperatur weitere Hinweise auf die mögliche Struktur von **9** liefern. Einen Beleg für eine fluktuierende Struktur von **9** kann man in den Tieftemperaturspektren, die bei  $-60\text{ °C}$  aufgenommen wurden, sehen. Diese zeigen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum für das ursprüngliche Dublett bei 45.3 ppm lediglich ein sehr breites Signal ( $\delta = 43.9$ ), während die beiden bei höherem Feld auftretenden Resonanzen kaum eine Veränderung in ihrer Signalform erfahren. Diese Tatsache spricht deutlich für das in Abbildung 5 gezeigte dynamische System **E/E'** und gegen **F/F'**. Letzteres sollte nämlich bei tiefen Temperaturen zu einer Äquilibration der Signale von  $\text{P}'_e/\text{P}''$  und  $\text{P}'_a/\text{P}''$  oder von  $\text{P}'_e/\text{P}''$  und  $\text{P}'_a/\text{P}'''$  führen, da für den Haptizitätswechsel der beiden dippe-Liganden ein vierfach koordinierter 16-Elektronen-Übergangszustand des Typs  $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\kappa^1\text{-dippe})_2]^+$  formuliert werden sollte.<sup>8)</sup> Durch die tiefe Temperatur wird jedoch lediglich das Signal der axialen und äquatorialen P-Kerne des  $\kappa^2$ -gebundenen dippe-Liganden ( $\text{P}'_a$ ,  $\text{P}'_e$ ) beeinflusst, was eine Dynamik gemäß der Strukturvorschläge **E/E'** untermauert. Gestützt wird diese Annahme darüber hinaus, weil die Kopplungen zu den beiden anderen P-Resonanzen scheinbar gleich bleiben. Es ist anzunehmen, daß bei entsprechend tiefer Temperatur die beiden Resonanzen von  $\text{P}'_a$  und  $\text{P}'_e$  aufgelöst werden könnten. Im dargelegten Experiment war eine Messung unterhalb von  $-60\text{ °C}$  jedoch nicht möglich. Gleichzeitig zu den Veränderungen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum tritt bei  $-60\text{ °C}$  die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz der CO-Gruppen nur noch als verbreitertes Dublett auf. Ein Hinweis für das Auftreten eines neuen Signals im CO-Bereich kann nicht gefunden werden - ein weiterer Beleg gegen eine Struktur analog dem genannten Rhodium-Komplex mit jeweils einem CO-Liganden in äquatorialer und in apikaler Position (vgl. Abb. 5, **D**).

Aus den dargelegten Überlegungen kann als *wahrscheinlichster Strukturvorschlag* für **9** eine trigonale Bipyramide mit den beiden CO-Gruppen in den äquatorialen Positionen gemäß der Abbildung **E/E'** angenommen werden. Diese Geometrie stimmt - unter Berücksichtigung einer schnellen Ligandrotation mit einem raschen Austausch von  $\text{P}'_a$  und  $\text{P}'_e$  - mit allen beobachteten spektroskopischen Daten überein. Weiterhin wird diese Ligandenkonfiguration gestützt von einigen röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Übergangsmetallkomplexen  $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{P})_3]$  ( $\text{P}$  = Phosphor-Donorligand), die ebenfalls eine trigonal-bipyramidale Geometrie

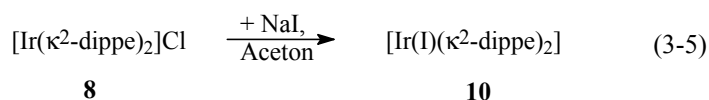
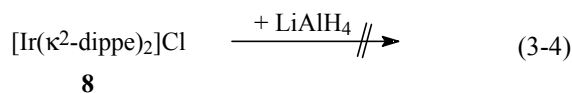
<sup>8)</sup> Ein denkbarer Haptizitätswechsel unter Ausbildung der oktaedrischen Form  $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dippe})_2]^+$  würde einen 20-Elektronen-Übergangszustand repräsentieren. Aus diesem (elektronischen) Grund und wegen der Tatsache, daß die Kopplungen der bei 11.8 und 6.4 ppm detektierten  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen keine signifikanten Veränderungen im Vergleich zur Messung bei Raumtemperatur erfahren, kann ein oktaedrischer Übergangszustand ausgeschlossen werden.

mit den beiden CO-Gruppen in äquatorialen Positionen zeigen.<sup>[160]</sup> Aus einigen der genannten Literaturbeispiele geht dabei hervor, daß die <sup>31</sup>P-NMR-Daten mit den strukturellen Gegebenheiten inkonsistent sind und nur durch eine Äquilibration der axialen und äquatorialen P-Donor-Signale aufgrund einer raschen Ligandenrotation erklärt werden können. So weist beispielsweise der Komplex [Co(CO)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> lediglich ein Singulett im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum auf,<sup>[160d]</sup> und für die Verbindung [Co(CO)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-Ph<sub>2</sub>P-NH-PPh<sub>2</sub>)-{κ<sup>1</sup>-Ph<sub>2</sub>P-N-P(O)Ph<sub>2</sub>}] wird anstelle der erwarteten zwei Signale nur eine <sup>31</sup>P-Resonanz für den Chelatligand, der eine axiale und eine äquatoriale Position besetzt, erhalten<sup>[160f]</sup> - analog den Befunden, die für den hier vorgestellten Komplex **9** erläutert wurden.

Abschließend sei bemerkt, daß die Auswertung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums unter Zuhilfenahme von breitband- und selektiv <sup>31</sup>P-entkoppelten Messungen sowie von H/H-COSY-Spektren erfolgte. Die Auswertung der Kopplungsmuster im Methylprotonenbereich konnte durch eine entsprechende Simulation belegt werden, wie Abbildung 6 zeigt.

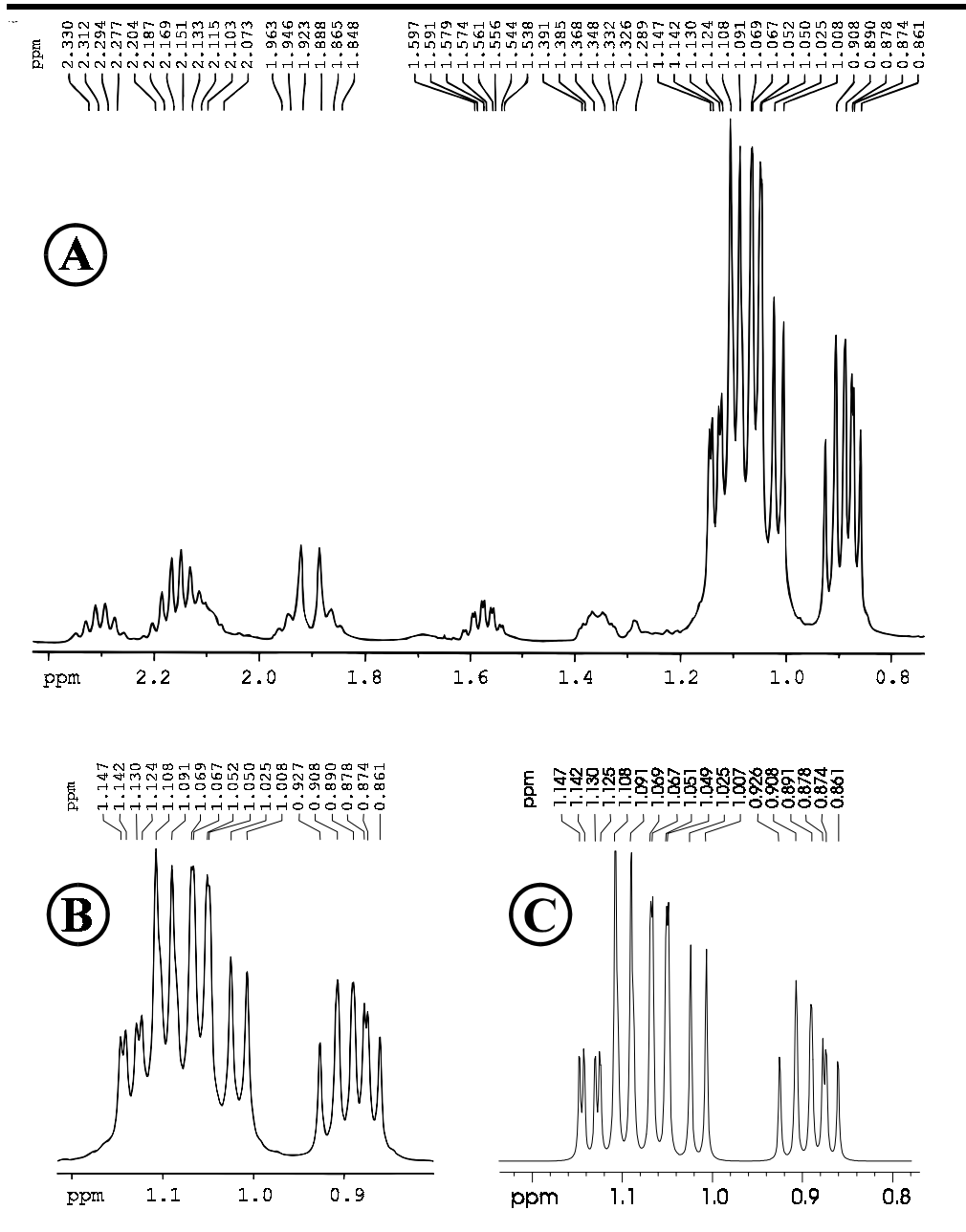
### 3.1.3. Darstellung von [Ir(I)(κ<sup>2</sup>-dippe)<sub>2</sub>] (**10**)

Wie in den vorangegangenen Abschnitten berichtet zeigt sich **8** sehr unreaktiv gegenüber Donorverbindungen. Diese Stabilität setzt sich bei dem Versuch, mit Lithiumaluminiumhydrid eine Hydrido-Verbindung zu ergeben, fort, wobei keine Reaktion erfolgt (Gl. 3-4). Lediglich die Umsetzung mit Natriumiodid in Aceton resultiert gemäß Gleichung 3-5 in der allmählichen Ausbildung der entsprechenden Iodo-Verbindung [Ir(I)(κ<sup>2</sup>-dippe)<sub>2</sub>] (**10**).



Bei der spektroskopischen Untersuchung des Iodo-Komplexes **10** treten interessante Unterschiede im Vergleich zur Chloro-Ausgangsverbindung **8** auf. So liefert **8** im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nur ein Signal bei 63.4 ppm. Die Äquivalenz der vier P-Donoratome läßt auf eine symmetrische Anordnung schließen. Wie oben bereits ausgeführt, ist eine

**Abb. 6:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-dippe})(\kappa^1\text{-dippe})]\text{Cl}$  (**9**) (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ; **A**) und Ausschnitt davon (Abbildung der Signale der Methylgruppen, **B**) sowie Simulation des Methylprotonenbereichs von **9** (**C**)

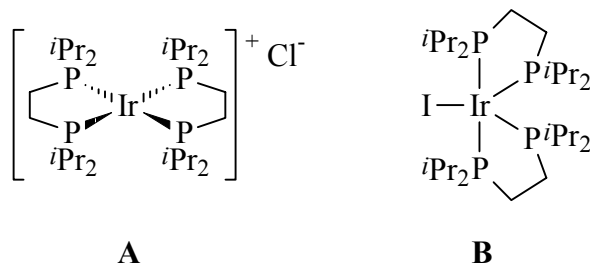


quadratisch-planare Anordnung der dippe-Liganden um das Ir-Zentrum mit separiertem Cl-Gegenion anzunehmen (Abb. 7, Strukturvorschlag A).

Im Falle des Iodo-Derivats werden im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zwei Triplets bei 26.8 beziehungsweise 25.9 ppm ( $J_{\text{P-P}} = 5.7$  Hz) beobachtet, die einen deutlichen Dacheffekt aufweisen. Außerdem werden im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum vier verschiedene Signalgruppen für die



**Abb. 7:** Strukturvorschlag für die Komplexe  $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-dippe})_2]\text{Cl}$  (**8**) bzw.  $[\text{Ir}(\text{I})(\kappa^2\text{-dippe})_2]$  (**10**)



CH-Gruppen gefunden, wovon zwei jeweils zu einem Dublett bei 30.8 und 27.4 ppm mit einer Kopplungskonstante von 23.7 beziehungsweise 30.6 Hz aufgespalten sind. Die beiden anderen Resonanzen erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 33.9$  beziehungsweise 22.8 jeweils als virtuelles Triplet ( $N = 27.7$  bzw. 25.8 Hz), was auf das Vorliegen zweier *trans*-ständiger Phosphorzentren schließen lässt.<sup>[161]</sup> Eine Struktur, die mit allen beobachteten spektroskopischen Befunden im Einklang ist, ist mit einer trigonal-bipyramidalen Anordnung der vier P-Atome und des Iodid-Liganden gegeben. Dabei müssen zwei der vier P-Atome in den apikalen Positionen, d. h. *trans* zueinander angeordnet sein. Die beiden übrigen P-Donoren sowie das Iodid finden sich trigonal in einer Ebene um das Iridium-Zentrum arrangiert, woraus sich die in Abbildung 7 vorgeschlagene Struktur **B** ableiten lässt. Mit der Anordnung von Iodid in einer äquatorialen Position ist auch dem sterischen Anspruch dieses Ions (Ionenradius = 220 pm)<sup>[162]</sup> Genüge getan.<sup>9)</sup>

Durch das Auftreten von zwei *trans*-ständigen P-Donoratomen sollten im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die zugehörigen Methylgruppen der Isopropylreste zu Dubletts virtueller Triplets (dvt)<sup>10)</sup> aufgespalten sein, während die Methylgruppen, die den Isopropylresten der äquatorialen, *cis* zueinander angeordneten P-Donoren zuzuweisen sind, als Dubletts von Dubletts ( $^3J_{\text{H-H}}$  und  $^3J_{\text{P-H}}$ ) auftreten. Diese Vorhersage wird durch eine eingehende, exemplarisch für Verbindung **10** durchgeführte Analyse der  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten gestützt: Es

<sup>9)</sup> Nimmt man im Vergleich dazu für die P-Donorzentren einen entsprechenden kovalenten Radius an, so beträgt dieser lediglich 110 pm!<sup>[162]</sup>

<sup>10)</sup> Das Aufspaltungsmuster der Reste in *trans*-ständigen Phosphanliganden kann in speziellen Fällen einen Sonderfall der von R. K. Harris berechneten  $X_nX'_nAA'$ -Spinsysteme darstellen.<sup>[161]</sup> So erfahren die Methylprotonen der Isopropylreste die Kopplungen zu den beiden P-Kernen nicht unabhängig voneinander, sondern als identische Spins, woraus ein virtuelles Triplet (*vt*) resultiert. Die hier beobachtete Aufspaltung des virtuellen Triplets zu einem dvt ergibt sich durch H-H-Kopplung mit dem Kern des Methin-H-Atoms der Isopropylgruppe.

können vier Dubletts virtueller Tripletts und vier Dubletts von Dubletts für die Methylgruppen zugeordnet werden, die durch gegenseitige Überlagerung als komplexe Signalgruppen erscheinen. Eine endgültige Bestätigung wird durch die Simulation<sup>[151]</sup> der entsprechenden Signalgruppen erzielt (Abb. 8). Dabei muß allerdings von einigen Vereinfachungen ausgegangen werden, die in den Übersichten zur Wahl der Parameter erläutert sind (vgl. Anhang A-3.).

### 3.1.4. Umsetzung von $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-dippe})_2]\text{Cl}$ (**8**) mit Trifluoressigsäure: Darstellung von $[\text{IrCl}(\text{H})(\kappa^2\text{-dippe})_2]\text{O}_2\text{CCF}_3$ (**11**) und $[\text{IrCl}(\text{H})(\kappa^2\text{-dippe})_2][\text{H}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]$ (**12**)

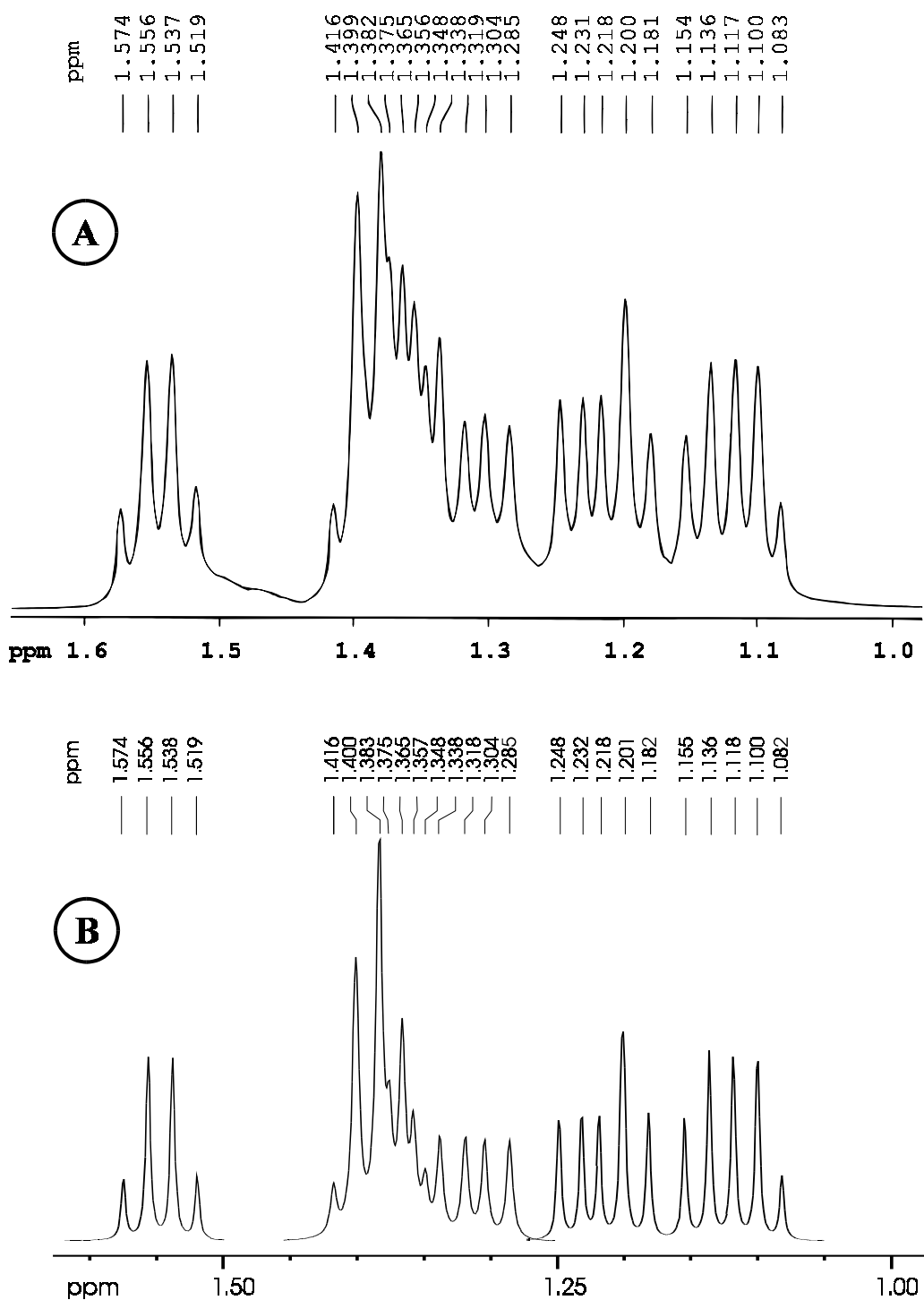
Im Rahmen weiterer Untersuchungen zur Reaktivität von **8** wurden Umsetzungen mit Trifluoressigsäure ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ), einer starken Carbonsäure, durchgeführt. Da es sich bei dem Zentralatom in Verbindung **8** um ein  $d^8$ -Übergangsmetall mit quadratisch-planarer Umgebung handelt, sollte mit Trifluoressigsäure eine oxidative Addition<sup>[82, 149d, 150b]</sup> (vgl. hierzu auch Kap. 1) zu einem entsprechenden Hydrido-Komplex erfolgen.

Versetzt man eine Lösung von **8** mit einem Äquivalent Trifluoressigsäure, so beobachtet man eine spontane Entfärbung der Lösung. Nach Isolierung erhält man ein pastellorangefarbenes Pulver, das keine außergewöhnlichen spektroskopischen Befunde zeigt. Ein Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 36.3$ ), das im *off-resonance*-Modus durch Kopplung mit dem metallgebundenen Wasserstoffatom zu einem Dublett aufgespalten ist, zeigt die Äquivalenz aller vier P-Donoratome. Analog zu diesem Befund findet sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Hydrid-Signal bei  $\delta = -23.13$ , das durch Kopplung mit den vier äquivalenten P-Atomen zu einem Quintett aufgespalten ist ( $^2J_{\text{P-H}} = 11.4$  Hz).

Klarheit über die Art und Weise, wie der Trifluoressigsäurerest im Produkt vorliegt, sollte durch Interpretation der IR-Daten erfolgen. Mit Hilfe der Absorptionsbanden des Trifluoressigsäurerests (oder allgemein eines Carboxylats) im IR-Bereich kann dessen Bindungsmodus in Übergangsmetallkomplexen ermittelt werden. Aus der Lage der Absorptionsbanden der asymmetrischen ( $\nu_{\text{as}}$ ) und der symmetrischen OCO-Schwingung ( $\nu_{\text{sym}}$ ) beziehungsweise aus der Differenz der entsprechenden Wellenzahlen können Rückschlüsse auf das Vorliegen einer  $\kappa^1$ -,  $\kappa^2$ -, ionischen oder verbrückenden Anordnung gezogen werden (vgl. Tab. 2). Im vorliegenden Fall beträgt die Differenz  $\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{sym}} = 237$   $\text{cm}^{-1}$ , was zusammen mit der Lage der beiden Absorptionsbanden<sup>11)</sup> bei 1695 bzw. 1458  $\text{cm}^{-1}$  auf einen ionischen Bindungsmodus

<sup>11)</sup> Es muß an dieser Stelle betont werden, daß eine  $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppierung im IR-Spektrum ein "Dublett" mittlerer Intensität um 1380  $\text{cm}^{-1}$  liefert.<sup>[163]</sup> Diese Absorption taucht folglich in Phosphanen, die wenigstens einen  $^i\text{Pr}$ -Rest tragen, sowie deren Komplexen auf. Sie

**Abb. 8:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Ir}(\text{I})(\text{dippe})_2]$  (**10**) [400 MHz; **A**] und Simulation der entsprechenden Spektrenbereiche (**B**; für Bemerkungen vgl. Text; Parametersätze siehe Anhang A-3.)

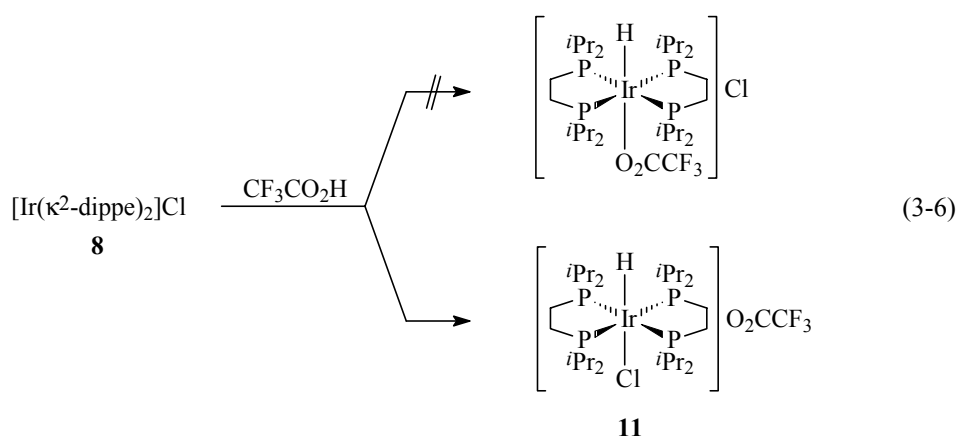


findet sich (neben einer weiteren, charakteristischen Absorption bei ca.  $1460\text{ cm}^{-1}$  durch C–H-Deformationsschwingungen) bei Wellenzahlen von etwa 1340 - 1395 und kann in entsprechenden Carboxylato(phosphan)-Verbindungen zu Verwechslungen mit der symmetrischen OCO-Streckschwingung führen!

schließen läßt.<sup>[164 - 166]</sup> Demzufolge handelt es sich bei der isolierten Verbindung **11** um  $[\text{IrCl}(\text{H})(\kappa^2\text{-dippe})_2]\text{O}_2\text{CCF}_3$  und nicht um den Trifluoracetato-Komplex  $[\text{IrH}(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\kappa^2\text{-dippe})_2]^+$  mit Chlorid als Gegenion (siehe Gl. 3-6).

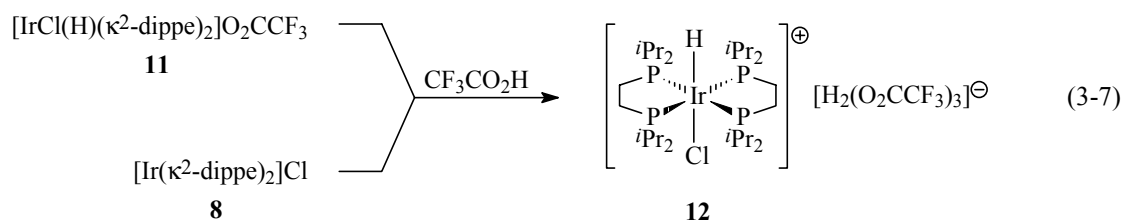
**Tabelle 2:** Vergleich charakteristischer Absorptionsbereiche von  $\nu_{\text{as}}$  und  $\nu_{\text{sym}}$  in Carboxylato-Komplexen des Iridiums und Rhodiums in Abhängigkeit von den jeweiligen Bindungsverhältnissen

Carboxylat	$\nu_{\text{as}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{sym}} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{cm}^{-1}$	Bind.-modus	Lit.
Fluoralkyl	1540 - 1660	1414 - 1460	110 - 230	$\mu$	[139a, 164, 165, 167]
	1610 - 1660	1430 - 1440	175 - 215	$\kappa^2$	[166]
	1650 - 1710	1390 - 1440	240 - 315	$\kappa^1$	[164 - 168]
	1667 - 1792	1420 - 1465	202 - 372	ionisch	[164, 164]
Alkyl/Aryl	1490 - 1540	1400 - 1470	40 - 120	$\kappa^2$	[164, 165, 169]
	1580 - 1603	1410 - 1441	120 - 185	$\mu$	[164, 167, 169]
	1578	1414	164	ionisch	[170]
	1580 - 1725	1248 - 1390	> 210	$\kappa^1$	[164, 166 - 168, 171]



Bemerkenswert ist, daß der orangefarbene Hydrido-Komplex **11** mit einem Überschuß Trifluoressigsäure *nicht* unter Abspaltung von Wasserstoff zum analogen Trifluoracetato-Komplex reagiert. Vielmehr wird nach Aufarbeitung ein farbloses Pulver erhalten, das sich

zunächst NMR-spektroskopisch kaum von Verbindung **11** unterscheiden läßt (vgl. Tab. 3, 4). Lediglich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum taucht zusätzlich zu den auch für Verbindung **11** beobachteten Signalen noch ein verbreitertes Singulett bei 10.92 ppm (Intensität: 2H, vgl. Abb. 9) auf. Eine Entfernung dieser scheinbar "überschüssigen" Trifluoressigsäure durch mehrstündiges Anlegen von Hochvakuum oder mehrfaches Waschen oder Ausfällen der farblosen Verbindung gelingt nicht. Auch CH-analytische Messungen belegen das Vorhandensein von zwei Äquivalenten  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  pro Mol der eingesetzten Verbindung **11**. Dies führt schließlich zu der Annahme, daß die "überschüssige" Trifluoressigsäure eine Addukt-Verbindung mit Komplex **11** eingeht. Da aus den spektroskopischen Daten ( $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^{19}\text{F}$ -NMR, IR) keine Unterschiede zwischen dem anionischen  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$  und den beiden  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ -Molekülen ersichtlich sind, scheint, wie in Gleichung 3-7 dargestellt, die Iridium-Verbindung **12** mit dem komplexen Anion  $[\text{H}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]^-$  vorzuliegen.

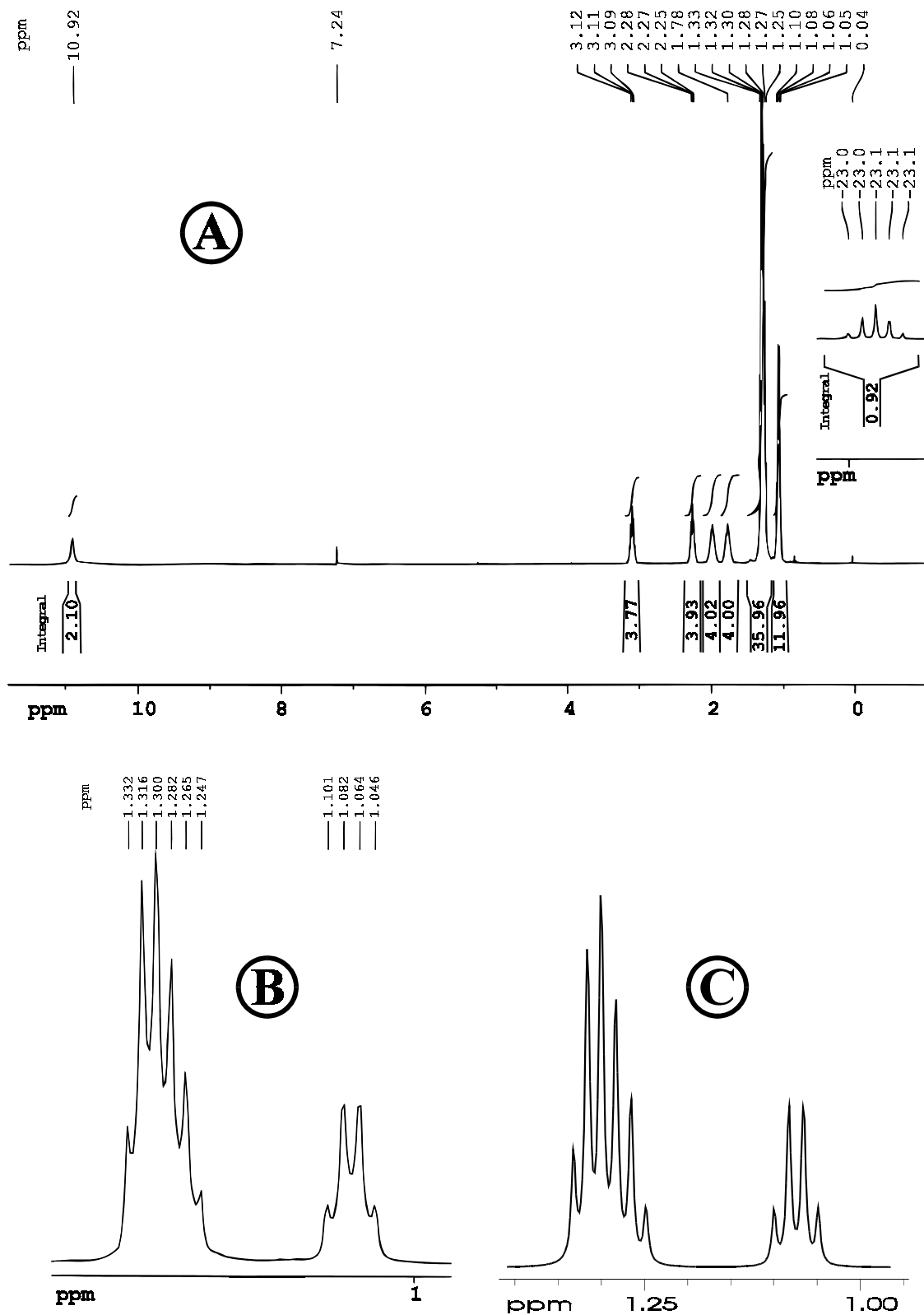


Daß anionisches Trifluoracetat mit freier Essigsäure sehr stabile H-Brückenbindungen eingehen kann, ist von einigen Alkalimetallsalzen der Form  $\text{M}[\text{H}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) bekannt.<sup>[165, 172]<sup>12)</sup></sup> Im Fall des Kaliumsalzes belegt eine Neutronenbeugungsanalyse das Vorliegen des Anions  $[\text{H}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]^-$ .<sup>[173]</sup> Auch in der Übergangsmetallchemie sind Verbindungen mit  $[\text{H}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]^-$  als Anionfragment bekannt,<sup>[174]</sup> und die in jüngerer Zeit publizierte Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{H}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[175]</sup> belegt weiterhin die Möglichkeit der Bildung eines komplexen Trifluoracetat-Trifluoressigsäure-Anions. Für das anionische Fragment von Verbindung **12**, welches formal aus Trifluoracetat und zwei Äquivalenten Trifluoressigsäure zu bestehen scheint, konnten dagegen trotz intensiver Recherchen (CAS<sup>[176]</sup>, CSD<sup>[177]</sup>) keine vergleichbaren Verbindungen in der Literatur gefunden werden.

Letztendlich wird diese Annahme eines komplexen  $[\text{H}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]^-$ -Anions durch das IR-Spektrum untermauert, in dem die Absorptionsbanden des nichtkoordinierten  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ -Anions im Vergleich zum Spektrum von Verbindung **11** fehlen. Stattdessen können

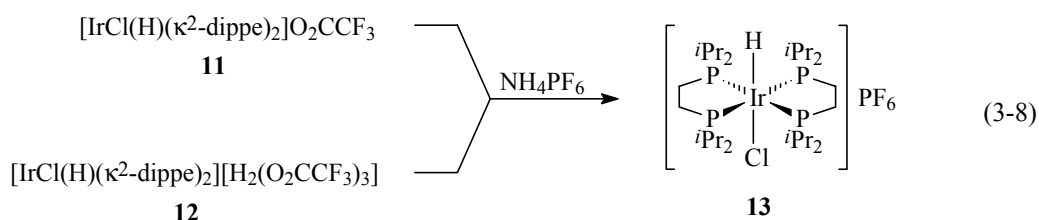
<sup>12)</sup> Diese sind zu unterscheiden von Trifluoracetato-Verbindungen, die Addukte mit Trifluoressigsäure eingehen, wie beispielsweise  $3 \text{TiO}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2 \cdot 2 \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{CO}) \cdot \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ .<sup>[165]</sup>

**Abb. 9:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{IrCl}(\text{H})(\kappa^2\text{-dippe})_2]^+[\text{H}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3]^-$  (**12**) (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ; **A**) und Ausschnitt davon (Abbildung der Signale der Methylgruppen, **B**) sowie Simulation des Methylprotonenbereichs von **12** (**C**)



nur Werte für OCO-Streckschwingungen zugeordnet werden, die sehr gut mit Werten freier Trifluoressigsäure<sup>[178]</sup> korrelieren (vgl. Tab. 3 - 5).

Es wurde bereits angemerkt, daß für die identischen Kationfragmente der Verbindungen **11** und **12** nahezu identische spektroskopische Datensätze erhalten werden. Erwartungsgemäß liefert das analoge PF<sub>6</sub>-Salz **13**, das mit einer Lösung von NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in Methanol durch Anionenaustausch aus **11** oder **12** gebildet wird (siehe Gl. 3-8), vergleichbare Werte (vgl. Tab. 3 - 5). Dabei konnte unter Zuhilfenahme <sup>31</sup>P-entkoppelter Spektren sowie von H/H-COSY-Messungen genaue Zuordnung der Signale für die Verbindungen **11**, **12** und **13** in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erfolgen. Eine Auswertung der Kopplungsmuster der Methylprotonenbereiche gelungen, die exemplarisch für Verbindung **12** durch eine entsprechende Simulation belegt werden (siehe Abb. 9; zu den zugehörigen Parametersätzen der Simulation siehe Anhang A-3.).



**Tabelle 3:** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten der Komplexe **11**, **12** und **13** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>; *N* und *J* in Hz)

	P-CH	P-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	Ir-H <sup>2)</sup>
<b>11</b>	3.06, 2.23 (je m)	1.96, 1.77 (je m)	1.22 - 1.30 (m) 1.04 (dvt, <i>N</i> = 14.2, <i>J</i> = 7.1)	-23.13 ( <i>J</i> = 11.8)
<b>12</b> <sup>3)</sup>	3.11, 2.27 (je m)	1.97, 1.78 (je m)	1.24 - 1.34 (m) 1.07 (dvt, <i>N</i> = 13.8, <i>J</i> = 7.0)	-23.06 ( <i>J</i> = 12.1)
<b>13</b>	3.10, 2.29 (je m)	2.00, 1.83 (je m)	1.24 - 1.36 (m) 1.09 (dvt, <i>N</i> = 14.8, <i>J</i> = 7.2)	-23.10 ( <i>J</i> = 12.1)

<sup>1)</sup> *J* = <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> (für eine exakte Auswertung der Methylprotonenbereiche siehe Experimentanteil); <sup>2)</sup> je Quintett; *J* = <sup>2</sup>*J*<sub>P-H</sub>; <sup>3)</sup> [H<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>: 10.92 (br s)

**Tabelle 4:**  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **11**, **12**, **13** und von Trifluoressigsäure (100.6, 376.5 bzw. 162.0 MHz;  $\text{CDCl}_3$ )

	$\text{CO}_2^*$	$\text{CF}_3^*$	P-CH	$\text{CH}_3$	P- $\text{CH}_2$	$\text{CF}_3$	$^{31}\text{P}$
<b>11</b>	160.34 (33.2)	117.27 (297)	26.67, 24.22	21.22, 20.43, 19.37, 18.97	19.11	-74.51	36.32
<b>12</b>	159.78 (38.7)	115.66 (288)	26.77, 24.30	21.23, 20.47, 19.41, 18.95	19.12	-75.71	36.26
$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	162.56 (43.5)	114.43 (284)	-	-	-	-76.70	-
<b>13</b>	-	-	26.78, 24.31	21.28, 20.55, 19.49, 19.03	19.19	-**)	36.38***)

\*) q; in Klammer:  $J_{\text{F-C}}$ ; \*\*)  $\text{PF}_6^-$ :  $\delta = -73.36$  (d,  $^1J_{\text{P-F}} = 713$  Hz); \*\*\*) dippe;  $\text{PF}_6^-$ :  $-144.23$  (sept,  $^1J_{\text{P-P}} = 713$  Hz).

**Tabelle 5:** IR-Daten der Komplexe **11** (KBr), **12** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), **13** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und von Trifluoressigsäure (Film)<sup>[178]</sup> (in  $\text{cm}^{-1}$ )

	Ir-H	$\nu_{\text{as}}$	$\nu_{\text{sym}}$	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$
<b>11</b>	2250	1695	1458*)	1394, 1385, 1365
<b>12</b>	2245	1783	1450*)	1394, 1386, 1369
$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	-	1785	1448	-
<b>13</b>	2245	-	-	1392, 1386, 1369

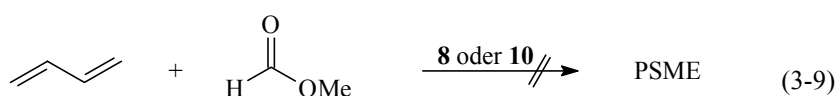
\*) überlagert mit einer CH-Deformationsschwingung.

Mit der Darstellung von **13** kann endgültig eine Koordination von Trifluoressigsäure anstelle von Chlorid an das Übergangsmetall ausgeschlossen werden, da dieses nach einem Anionenaustausch weiterhin im Komplex vorliegen müsste. In den spektroskopischen Daten von **13** lassen sich allerdings keinerlei Hinweise auf das Vorhandensein von Trifluoressigsäure finden. Darüberhinaus kann in allen drei Komplexen **11**, **12** und **13** nach Aufschluß in konzentrierter Salpetersäure qualitativ Chlorid nachgewiesen werden.



### 3.1.5. Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-dippe})_2]\text{Cl}$ (**8**) und $[\text{Ir}(\text{I})(\kappa^2\text{-dippe})_2]$ (**10**)

Nachdem unter moderaten Bedingungen weder mit Butadien noch mit Methylformiat eine Reaktion von  $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-dippe})_2]\text{Cl}$  (**8**) eintritt, wurden Tests zur katalytischen Aktivität von **8** oder auch  $[\text{Ir}(\text{I})(\kappa^2\text{-dippe})_2]$  (**10**) vorgenommen. Es wurden allerdings in keinem Experiment Hinweise auf die Bildung von Pentensäuremethylestern gefunden (Gl. 3-9). Im Falle von **8** tritt bei hoher Temperatur (190 °C) lediglich Zersetzung von Methylformiat zu Methanol und Kohlenmonoxid ein, die sich in einem Druckanstieg äußert. Als metallorganische Komponente kann dabei lediglich die Eduktverbindung **8** identifiziert werden.

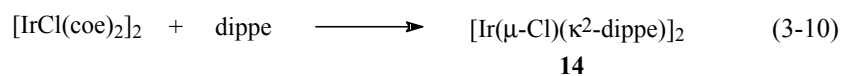


Insgesamt zeichnet sich  $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-dippe})_2]\text{Cl}$  durch eine ausgeprägte thermische Stabilität und chemische Inertheit aus. Es wurde daher angestrebt, nur ein Chelatphosphan an das Iridium-Zentrum zu binden.

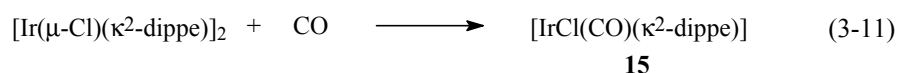
### 3.1.6. Darstellung und Reaktivität von $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\kappa^2\text{-dippe})_2]_2$ (**14**)

Der Komplex  $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  (cod = 1,5-Cyclooctadien) ist - ebenso wie sein Rhodium-Analogon<sup>[179]</sup> - eine verbreitete Ausgangsverbindung in der metallorganischen Chemie des Iridiums.<sup>[145]</sup> Es sollte daher ein analoger Komplex synthetisiert werden, der anstelle des chelatisierend koordinierten cod-Liganden das zweizählige dippe enthält. Von der gewünschten Verbindung des Typs  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\kappa^2\text{-dippe})_2]_2$  ist eine hohe Reaktivität zu erwarten, besonders im Vergleich zum zuvor beschriebenen Bis(dippe)-Komplex  $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-dippe})_2]\text{Cl}$  (**8**).

Erste Versuche bei der Umsetzung von  $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$  selbst mit einem Überschuss dippe führten stets zur Bildung von  $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-dippe})_2]\text{Cl}$  (**8**) sowie nicht umgesetztem Edukt, was die hohe Bildungstendenz des Bis(chelatphosphan)-Komplexes unterstreicht. Eine Komproportionierung tritt selbst nach mehrtägigem Rühren bei erhöhten Temperaturen nicht ein. Erst nach Arbeiten in hoher Verdünnung läßt sich eine Verbindung isolieren, die nach spektroskopischer Untersuchung als  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\kappa^2\text{-dippe})_2]_2$  (**14**) identifiziert wird (Gl. 3-10).



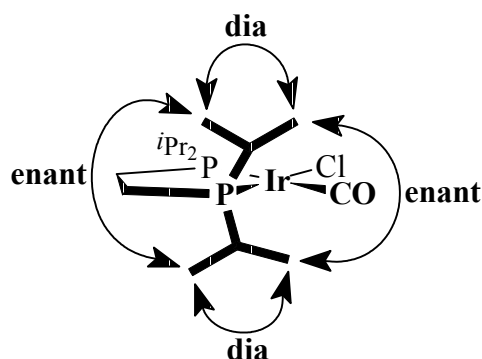
Es handelt sich dabei um einen sehr luftempfindlichen, gelben Feststoff. Mit Luftsauerstoff tritt spontan eine Grünfärbung ein. Dagegen gelingt es auch bei stöchiometrischem Einsatz von Sauerstoff nicht, einen definierten O<sub>2</sub>-Komplex zu erhalten. Mit Kohlenmonoxid bildet sich gemäß Gleichung 3-11 der entsprechende monomere Carbonylkomplex [IrCl(CO)(κ<sup>2</sup>-dippe)] (**15**).



Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **15** liefert wegen der verschiedenen *trans*-Liganden Cl und CO zwei Signale, die durch gegenseitige Kopplung (9.4 Hz) zu Dubletts aufgespalten sind. Entsprechend der Inäquivalenz der P-Atome erhält man auch für die P-gebundenen Kohlenstoffatome verschiedene Resonanzen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum. Die CH-Gruppen der Isopropylreste erscheinen durch Kopplung mit dem jeweiligen Phosphorkern jeweils als Dublett, während die verbrückenden CH<sub>2</sub>-Kohlenstoffatome durch Kopplung mit beiden P-Atomen zu Dubletts-von-Dubletts aufgespalten sind. Betrachtet man die Methylgruppen der Isopropylreste *eines* P-Donors, so sind die Methylgruppen innerhalb eines Isopropylrestes zueinander

diastereotop, während die Isopropylgruppen zueinander (und damit auch die entsprechenden Methylgruppen) enantiotop sind (siehe Abb. 10). Durch Diastereotopie werden insgesamt vier verschiedene Signalgruppen detektiert, wobei zwei davon eine <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub>-Kopplung von 12.2 beziehungsweise 8.5 Hz aufweisen.

**Abb. 10:** Diastereotope ("dia") und enantiotope ("enant") Methylgruppen des dippe-Liganden in dem Komplex [IrCl(CO)(κ<sup>2</sup>-dippe)] (**15**)



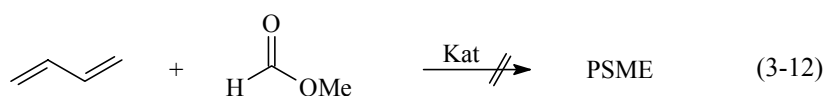
Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden für die Methyl-H-Atome erwartungsgemäß acht Signalgruppen gefunden, die jeweils zu Dubletts mit Kopplungskonstanten (<sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>) von etwa 7 Hz aufgespalten sind. Weiterhin werden vier intensitätsgleiche

Signalgruppen zwischen 1.5 und 2.5 ppm beobachtet. Diese sind durch H/H-COSY-Experimente eindeutig den beiden CH<sub>2</sub>-Gruppen ( $\delta = 1.90, 1.58$ ) sowie den Methin-H-Atomen ( $\delta = 2.43, 2.13$ ) der beiden unterschiedlichen Phosphorylgruppen zuzuordnen.

### 3.1.7. Untersuchungen zur Katalyse in Gegenwart von Ir- und Rh(dippe)-Komplexen

Versuche, in Gegenwart von Mono(dippe)iridium-Verbindungen ausgehend von Butadien und Methylformiat zu Pentensäuremethylestern zu gelangen, blieben ohne Erfolg. Vielmehr fällt im Laufe der Reaktionen meistens [Ir( $\kappa^2$ -dippe)<sub>2</sub>]Cl (**8**) aus; als weitere metallorganische Komponente kann häufig der Bis(butadien)-Komplex [IrCl(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] nachgewiesen werden.

In den von M. D. Fryzuk und Mitarbeitern beschriebenen Arbeiten zu Rhodiumkomplexen mit Chelatphosphanen<sup>[74c, 108, 180, 181]</sup> sind auch Umsetzungen mit Butadien erwähnt. So konnten beispielsweise zweikernige Verbindungen mit einer verbrückenden Butadieneinheit, die allylischen Charakter aufweist, sogar röntgenstrukturanalytisch untersucht werden.<sup>[74c, 181]</sup> Die Verwendung von Rh(dippe)-Komplexen als Katalysatoren dagegen ist nicht bekannt. Es wurden daher einige Komplexe synthetisiert oder *in situ* auf ihre Eignung als Hydroesterifizierungs-Katalysatoren getestet. Doch wie schon bei den Iridiumanaloga führten diese Reaktionen nicht zum Erfolg. Auch unter Verwendung von N<sub>2</sub>- oder CO-Stützdruck oder gegebenenfalls in Gegenwart von Donorliganden wie Phosphanen oder Isonitrilen, die eine stabilisierende Funktion auf die jeweiligen Komplexe ausüben sollten, konnten die gewünschten Produkte nicht nachgewiesen werden (Gl. 3-12).



Kat = **14**, **14**/Donorverbindung, **15**, [Rh(X)(P~P)<sub>2</sub>] (X = Cl, H;  
P~P = dippe, dipp), [Rh( $\kappa^2$ -dippe)]<sub>2</sub>( $\mu$ - $\eta^3$ , $\eta^3$ -C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)

Nachdem die beschriebenen Systeme mit Chelatphosphanen in der Hydroesterifizierung von Butadien keine Aktivität aufweisen, sollten erneut Variationen in der Ligandensphäre durchgeführt werden. Ziel der im folgenden Abschnitt beschriebenen Arbeiten war es, Übergangsmetallkomplexe mit *chelatisierenden Anionen* wie Acetylacetonat als Katalysatoren hinsichtlich der Umsetzung von Butadien mit Methylformiat zu testen.

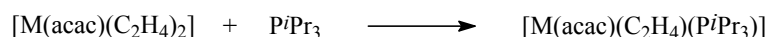
### 3.2. Katalytische Aktivität von Acetylacetonato-Komplexen des Iridiums und Rhodiums

Vor wenigen Jahren wurden im eigenen Institut die Synthesen verschiedener Acetylacetonato-Komplexe des Iridiums und Rhodiums bearbeitet und die erhaltenen Produkte untersucht.<sup>[58, 182, 183]</sup> Diese Komplexe vom Typ  $[M(\text{acac})LL']$ <sup>[184]</sup> ( $M = \text{Ir, Rh}$ ; Hacac = Acetylaceton) zeigen eine Reaktivität, die sich durch die Chelatanordnung des anionischen Liganden deutlich von den analogen Chloro-Komplexen unterscheidet (vgl. Schema 7). So können ausgehend von den Komplexen  $[M(\text{acac})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  ( $M = \text{Ir, Rh}$ ) mit sperrigen Phosphanen wie Triisopropylphosphan unter Substitution eines Ethenliganden nur die *Monophosphan*-Komplexe dargestellt werden,<sup>[182, 183]</sup> während die Chloro(ethen)-Komplexe unter Anlagerung von zwei Phosphanen zu den quadratisch-planaren Chloro(ethen)*bis(phosphan)*-Komplexen reagieren.<sup>[185, 186]</sup> Dieses unterschiedliche Verhalten kann darauf zurückgeführt werden, daß im Falle der Acetylacetonato-Verbindungen keine quadratisch-planaren Komplexe mit einer *trans*-Anordnung der Phosphane möglich sind und der Raumbedarf des  $P^iPr_3$ -Liganden<sup>[105]</sup> zu groß ist, um *beide* Ethenliganden aus  $[M(\text{acac})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  zu substituieren<sup>13)</sup>. Es sollten deshalb einige Acetylacetonato-Vertreter als Katalysatoren in der Umsetzung von Butadien mit Methylformiat eingesetzt werden. Ergebnisse zur verwandten Hydroformylierung in Gegenwart von Rh(acac)-Verbindungen als Katalysatoren<sup>[194, 195]</sup> bestärken die Hoffnung, mit solchen Komplexen eine Hydroesterifizierung von Butadien erzielen zu können.

---

**Schema 7:** Vergleichende Reaktivität von Acetylacetonato- und Chloro(ethen)-Komplexen des Iridiums und Rhodiums bei der Umsetzung mit überschüssigem Phosphan ( $M = \text{Ir, Rh}$ )

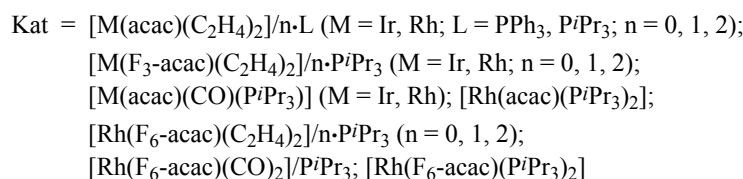
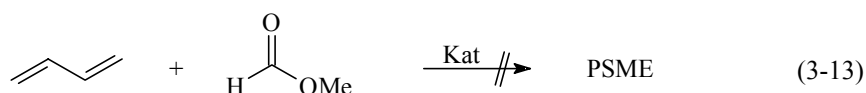
---



<sup>13)</sup> Es muß an dieser Stelle bemerkt werden, daß durchaus Bis(phosphan)-Komplexe des Typs  $[M(\text{acac})(PR_3)_2]$  bekannt sind, deren Darstellung auf anderem Weg gelingt. Beispiele sind die Rhodium-Komplexe mit  $PR_3 = P^iPr_3$ ,<sup>[187]</sup>  $PCy_3$ ,<sup>[188]</sup>  $PEt_3$ ,<sup>[189]</sup>  $PMe_3$ ,<sup>[183]</sup>  $PMePh_2$ ,<sup>[190]</sup>  $PPh_3$ ,<sup>[190, 191]</sup>  $P(OPh)_3$ <sup>[192]</sup> oder die Iridium-Verbindungen mit  $PR_3 = PPh_3$ ,  $PMe_3$ .<sup>[193]</sup>

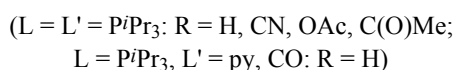
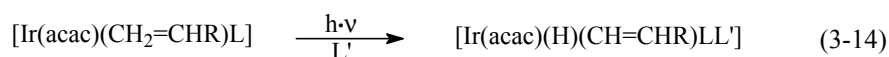
### 3.2.1. Thermische Reaktionen

Im Hinblick auf die zu untersuchende Reaktion von Butadien mit Methylformiat wurde eine Reihe von Acetylacetonato-Komplexen des Iridiums und Rhodiums getestet. Die unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführten Versuche wurden abschließend spektroskopisch auf das Vorhandensein von Hydroesterifizierungsprodukten (PSME) untersucht. Doch keine der als Katalysator eingesetzten Verbindungen lieferte die gewünschten Produkte (Gl. 3-13). Auch Experimente mit 1,1,1-Trifluoracetylacetonato- oder 1,1,1,5,5,5-Hexafluoracetylacetonato-Komplexen (F<sub>3</sub>-acac bzw. F<sub>6</sub>-acac), die wegen ihrer elektronenziehenden Trifluormethylgruppen und der daraus resultierenden schwächeren Chelatisierung<sup>[196]</sup> als "reaktiver" zu betrachten sind, brachten keine Verbesserung hinsichtlich der erwarteten Produkte.



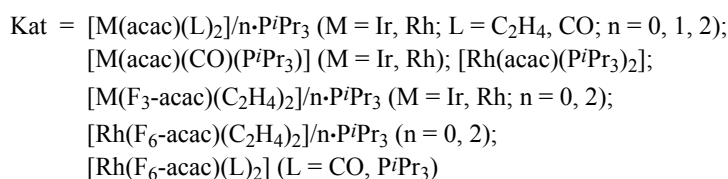
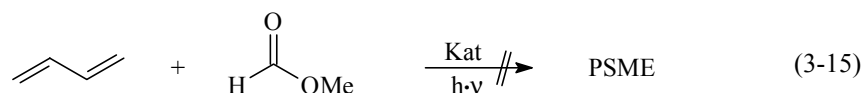
### 3.2.2. Reaktionen unter Bestrahlung

Im Rahmen der Untersuchung der Reaktivität von Acetylacetonato-Verbindungen im eigenen Arbeitskreis war die C–H-Aktivierung koordinierter Olefine ein angestrebtes Ziel. Ergebnisse diesbezüglich zeigen, daß unter Bestrahlung die Erzeugung von Hydrido(vinyl)-Komplexen gemäß Gleichung 3-14 gelingt.<sup>[58, 182, 197]</sup>



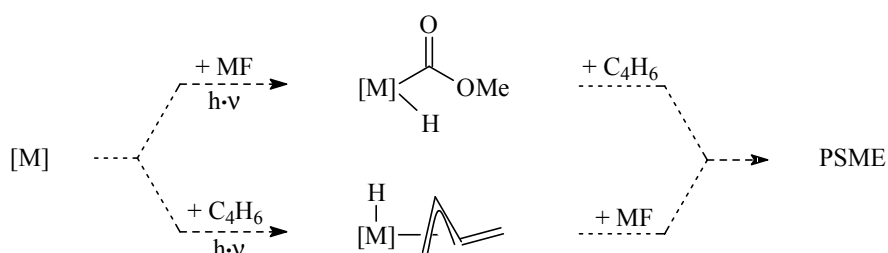
Im Hinblick auf die Verwendung des Substratsystems Butadien/Methylformiat sollten entsprechende Versuche durchgeführt werden. Einerseits wäre ausgehend von Methylformiat

die Erzeugung von Hydrido(methoxycarbonyl)-Verbindungen zu erwarten (vgl. hierzu auch Kap. 1.). Mit Butadien ist andererseits die intermediäre Bildung von  $\eta^3$ -Butadienyl-Komplexen denkbar, wie sie jüngst durch Bestrahlung von  $[\text{Tp}^*\text{Ir}(\text{C}_4\text{H}_6)]$  [ $\text{Tp}^*$  = Tris(1,3-dimethyl-1-pyrazolyl)borat] unter Bildung des entsprechenden Butadienyl(hydrido)iridium-Komplexes nachgewiesen wurde.<sup>[198]</sup> (Derartige Allyl-Komplexe sind bereits 1995 in einer Übersicht beschrieben worden<sup>[199]</sup> und konnten - mit substituierten Butadienyl-Liganden - im eigenen Arbeitskreis ausgehend von Vinyliden-Komplexen erhalten werden.<sup>[106h, 200]</sup>) Beide Verbindungstypen, die im Schema 8 gezeigt sind, stellen eine Weiterreaktion unter Bildung von Pentensäuremethylester in Aussicht. In den Experimenten, die unter Bestrahlung durchgeführt worden sind, konnte jedoch die Bildung von Pentensäuremethylestern nicht nachgewiesen werden (Gl. 3-15).



Dabei wurde in der Regel von den leicht zugänglichen Ethen- oder Carbonylkomplexen  $[\text{M}(\text{acac})(\text{L})_2]$  ( $\text{M} = \text{Ir, Rh}; \text{L} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{CO}$ ) ausgegangen, die in Gegenwart entsprechender Liganden als Katalysatoren eingesetzt wurden. Aus vergleichenden Tests geht hervor, daß

**Schema 8:** Mögliche intermediäre C–H-Aktivierung von Methylformiat (MF) bzw. Butadien in Gegenwart von Acetylacetonato-Komplexfragmenten ( $[\text{M}]$ ) unter Bestrahlung

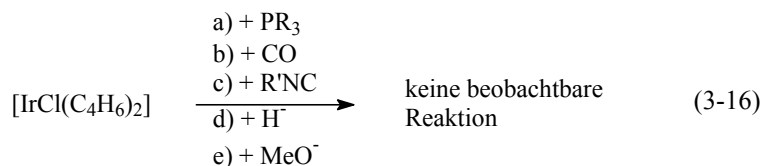


diese Kombination, vorzugsweise von  $[\text{M}(\text{acac})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  mit Phosphanen  $\text{PR}_3$  ( $> 2$  Äquivalente), in den betrachteten Umsetzungen den vergleichbaren Bis(phosphan)-Komplexen  $[\text{M}(\text{acac})(\text{PR}_3)_2]$  gleichzustellen sind. Dasselbe gilt auch für die im vorigen Abschnitt behandelten thermischen Reaktionen sowie für die Verwendung der Kombinationen  $[\text{M}(\text{acac})(\text{C}_2\text{H}_4)_2] / \text{PR}_3$  im Vergleich zu Verbindungen des Typs  $[\text{M}(\text{acac})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)]$ . In diesen Fällen sind hinsichtlich der Katalyseprodukte aus Butadien und Methylformiat kaum Unterschiede festzustellen.

### 3.3. Butadien-Komplexe des Iridiums und Rhodiums als Katalysatoren

#### 3.3.1. Untersuchungen zur Reaktivität von $[\text{IrCl}(\text{C}_4\text{H}_6)_2]$

Seit langem sind die Verbindungen  $[\text{MCl}(\text{C}_4\text{H}_6)_2]$  ( $\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$ ) in der Literatur bekannt,<sup>[201, 202]</sup> doch Berichte zur Reaktivität sind eher spärlich, auch im Vergleich zu Komplexen mit anderen, substituierten konjugierten Dienen.<sup>[203]</sup> Wie aus verschiedenen Versuchen ersichtlich ist, verhält sich der Iridium-Komplex  $[\text{IrCl}(\text{C}_4\text{H}_6)_2]$  inert gegenüber einer Reihe von Neutralliganden oder auch Nucleophilen. So findet mit verschiedenen Phosphanen  $\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}, \textit{i}\text{Pr}$ ) keine Anlagerung oder Substitution statt. Selbst mit Kohlenmonoxid, welches ein ausgeprägtes  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor-Vermögen aufweist und der wohl am meisten verwendete Ligand in der Übergangsmetallchemie ist,<sup>[148]</sup> ist unter Normalbedingungen keine Reaktion zu beobachten. Stets wird nach Aufarbeitung der Eduktkomplex unverändert zurückerhalten (Gl. 3-16).



( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}, \textit{i}\text{Pr}$ ;  $\text{R}' = \text{Me}, \textit{t}\text{Bu}$ )

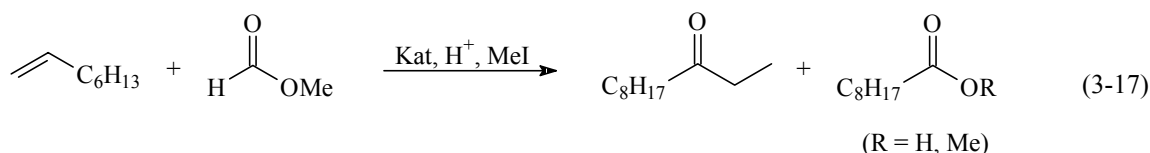
Mit Aluminiumhydrid  $\text{AlH}_4^-$ , das zu einem Austausch des Halogenids gegen ein Hydrid führen sollte, wurde beabsichtigt, reaktive Hydrido(butadien)- oder entsprechende Allyl-Komplexe zu erzeugen (vgl. hierzu auch Bemerkungen in Kap. 1.). Die Versuche, die in Abwesenheit oder auch in Gegenwart gegebenenfalls stabilisierender Liganden durchgeführt wurden, schlugen fehl. Eine Generierung des in Kapitel 1. bereits beschriebenen, auf anderem Weg dargestellten Hydrido(butadien)-Komplexes  $[\text{Ir}(\text{H})(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ <sup>[73, 95a]</sup> (**1**) gelingt ausgehend von  $[\text{IrCl}(\text{C}_4\text{H}_6)_2]$  nicht. Auch mit Methanolat ( $\text{MeO}^-$ ) als Nucleophil wurde keinerlei Reaktion beobachtet.

### 3.3.2. Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von $[\text{MCl}(\text{C}_4\text{H}_6)_2]$ sowie von $\text{MCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (M = Ir, Rh)

Es sollten somit Experimente unternommen werden, in denen  $[\text{IrCl}(\text{C}_4\text{H}_6)_2]$  als Katalysator Verwendung findet. So könnte man annehmen, daß sich unter entsprechenden Bedingungen *in situ* eine katalytisch aktive Spezies erzeugen läßt. Immerhin zeigen die Patentschriften von R. L. Pruett und P. L. Burk<sup>[204]</sup> sowie von D. J. Drury und P. S. Williams,<sup>[205]</sup> daß einfache Iridium-Verbindungen wie  $\text{IrCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  als Katalysatoren in Hydroalkoxycarbonylierungen von Olefinen fungieren können. Die darin beschriebenen Experimente erfordern die Anwesenheit von Säuren und anderen Promotern, wodurch bisweilen korrosive und dadurch unattraktive Mischungen resultieren.<sup>[206]</sup>

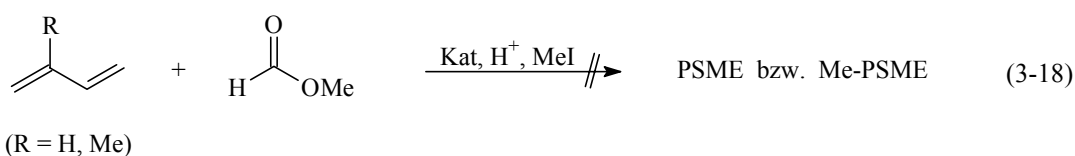
In den eigenen Experimenten zur Verifizierung der Angaben wurde untersucht, ob sich 1-Octen mit Methylformiat umsetzen läßt. Als überwiegende Reaktionsprodukte unter  $\text{IrCl}_3$ -Katalyse wurden jedoch Ethyloctylketone identifiziert, die aus der Kupplung von Octen mit der als Promoter eingesetzten Propionsäure (Propansäure) entstanden sind. Hydroesterifizierungsprodukte werden nur in Spuren, die entsprechenden freien Säuren ( $\text{C}_9$ -Säuren) in geringen Mengen gebildet (Gl. 3-17). In Gegenwart der Ir(I)-Verbindung  $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$  (coe = Cycloocten) als Katalysator nimmt der Anteil an freien Carbonsäuren ( $\text{C}_9$ -Säuren) zu. Bedeutende Anteile in den Produktgemischen kommt auch in diesen Umsetzungen den bereits erwähnten Ethyloctylketonen zu (siehe Gl. 3-17).





Kat	H <sup>+</sup>	CO / N <sub>2</sub>	T, h	Umsatz (Carbonsäure)
IrCl <sub>3</sub>	<i>p</i> -TosOH, EtCO <sub>2</sub> H	-	180 °C, 5 h	76 % (22 %)
[IrCl(coe) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	HCO <sub>2</sub> H, EtCO <sub>2</sub> H	-	160 °C, 5 h	93 % (63 %)
IrCl <sub>3</sub>	<i>p</i> -TosOH, EtCO <sub>2</sub> H	10 bar CO	180 °C, 5 h	78 % (7 %)
IrCl <sub>3</sub>	MeSO <sub>3</sub> H, EtCO <sub>2</sub> H	27 bar N <sub>2</sub>	150 °C, 5 h	88 % (-)

Obwohl die Produktselektivität sehr niedrig ist und die Ergebnisse der eigenen Experimente wesentlich schlechtere Resultate liefern als in den Patentschriften beschrieben, sollten Versuche mit konjugierten Dienen nicht unversucht bleiben. Schließlich wird Butadien in den zitierten Patenten als olefinisches Substrat genannt. Die eigenen Experimente, die in Gegenwart von IrCl<sub>3</sub> oder [IrCl(coe)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> durchgeführt wurden, lieferten ausgehend von Butadien beziehungsweise Isopren lediglich komplexe Gemische aus Dimeren und Oligomeren des jeweiligen Substrats. In diesen Produktgemischen kann in keinem Fall ein Hinweis auf ein gewünschtes Produkt (Hydroesterifizierung) in Form der freien Carbonsäure (Pentensäure oder Methylpentensäure) oder des Methylesters davon gefunden werden (Gl. 3-18).



R	Kat	H <sup>+</sup>	CO / N <sub>2</sub>	T, h
Me	IrCl <sub>3</sub>	<i>p</i> -TosOH, EtCO <sub>2</sub> H	20 bar CO	180 °C, 12 h
H	IrCl <sub>3</sub>	<i>p</i> -TosOH, EtCO <sub>2</sub> H	22...35 bar CO	180 °C, 12 h
Me, H	[IrCl(coe) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	HCO <sub>2</sub> H, EtCO <sub>2</sub> H	22 - 30 bar CO	160 °C, 12 h
Me, H	IrCl <sub>3</sub>	MeSO <sub>3</sub> H, EtCO <sub>2</sub> H	38 - 45 bar CO	150 °C, 12 h

Variationen einzelner Reaktionsparameter wie CO-Druck, N<sub>2</sub>-Stützdruck, Art der Säure oder des Katalysators hatten dabei keinen Einfluß auf die erhoffte Produktbildung. Scheinbar ist die Reaktion, die für normale Olefine unter den hier getesteten Bedingungen immerhin

markante Mengen an C<sub>9</sub>-Säuren und deren Ester ergibt, nicht oder nur unter schärferen Bedingungen auf konjugierte Diene wie Butadien oder Isopren übertragbar.<sup>14)</sup>

Nachdem bei diesen Reaktionen durch die Anwesenheit von Olefinen, Kohlenmonoxid, Alkoholen etc. reduzierende Bedingungen vorliegen, erscheint die Erzeugung von niedervalenten Iridium-Verbindungen als katalytisch aktive Komplexe durchaus denkbar. Untermauert wird diese Annahme einerseits durch das Verhalten verschiedener Iridium(I)-Komplexe, die in den genannten Patenten ebenfalls als Katalysatoren eingesetzt wurden. Andererseits ist nicht nur die Darstellung von [RhCl(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] ausgehend von RhCl<sub>3</sub> unter reduzierenden Bedingungen eine weitere Bestätigung für die Bildung eines in diesem Fall (Butadien)rhodium(I)-Komplexes ausgehend von einem Rh(III)-Salz.<sup>[202c]</sup> Eine Reihe von Chloro(dien)iridium-Komplexen wird praktischerweise ausgehend von Na<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> • 6 H<sub>2</sub>O durch Umsetzung mit dem Dien in einem Alkohol synthetisiert.<sup>[208]</sup>

Für Umsetzungen von konjugierten Dienen wie Butadien sollte daher Bis(butadien)iridium(I)-chlorid als Katalysator beziehungsweise als Katalysatorvorstufe Verwendung finden.<sup>15)</sup> Zu diesem Zweck wurden katalytische Mengen [IrCl(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] in Methylformiat suspendiert und in Gegenwart von C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> erhitzt. Eine erwartete Reaktion im Sinne einer Hydroesterifizierung von Butadien blieb jedoch aus (Gl. 3-19). Erhöhte oder gar drastische Temperaturen führten lediglich zur vermehrten Bildung unerwünschter Nebenprodukte wie Oligomeren oder Dimeren des Butadiens, beispielsweise Octatrienen, Octadienen oder Vinylcyclohexen.

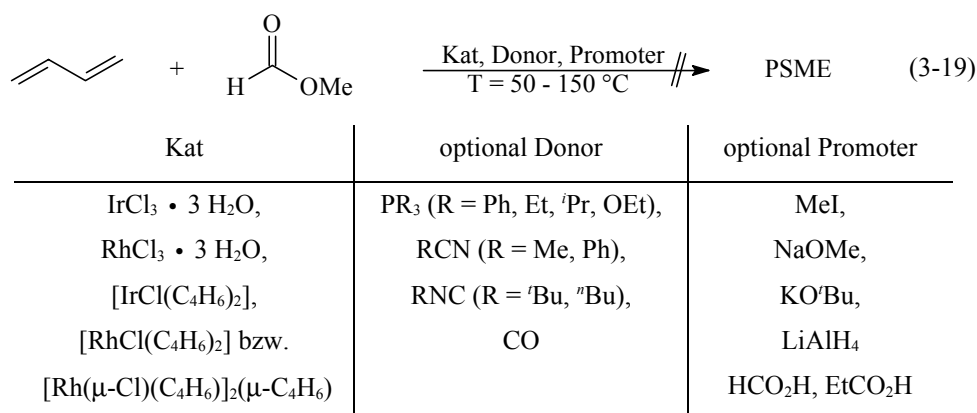
Der Zusatz verschiedener Donorliganden induzierte ebensowenig die Bildung von erwarteten Produkten wie die Anwesenheit verschiedener Promoter-Substanzen (siehe Gl. 3-19). Dabei wurden als Donorverbindungen Phosphane, Phosphite, Nitrile und Isonitrile getestet. Die in diversen anderen Carbonylierungsreaktionen begünstigende Wirkung von Promotern wie Säuren<sup>[10v, 210, 211]</sup> oder Iodid<sup>[211, 212]</sup> führte in der hier untersuchten Reaktion nicht zum Erfolg. Auch bei Anwendung eines Kohlenmonoxid-Stützdrucks konnten anhand der untersuchten Katalyselösungen keine Hinweise auf Hydroesterifizierungsprodukte gefunden werden. Abschließend sei bemerkt, daß in Screening-Versuchen, die mit den

---

<sup>14)</sup> Ein Verfahren zur Herstellung von Adipinsäure aus Butadien, CO und Wasser beschreibt die Verwendung von Rhodiumhalogenid-Katalysatoren. Doch selbst unter drastischen Bedingungen wie 300 bar CO-Druck und 220 °C werden nur Ausbeuten von weniger als 30 % erreicht.<sup>[207]</sup>

<sup>15)</sup> Frühe Beispiele zur Hydroacylierung von Olefinen (Ethen) in Gegenwart von Rhodium-Verbindungen nutzen ebenfalls entsprechende Ethen-Komplexe. Dabei wird eine C-H-Aktivierung des jeweiligen Aldehyds postuliert,<sup>[209]</sup> ähnlich dem in Schema 6 (siehe Kap. 1.) vorgeschlagenen Reaktionsablauf für mögliche Iridium- oder Rhodium-katalysierte Hydroesterifizierungsreaktionen.

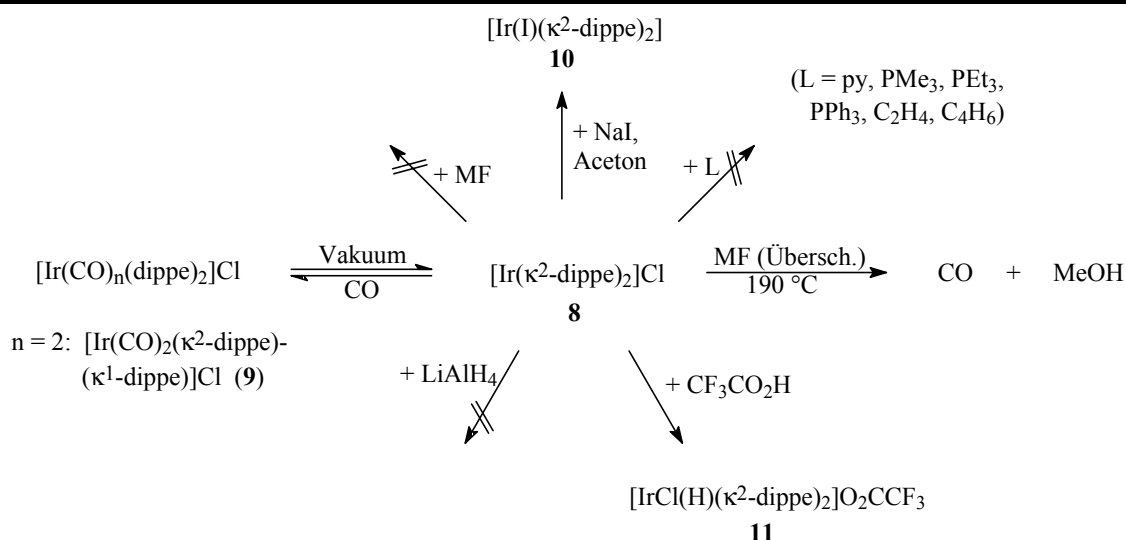
Rhodium-Analoga<sup>[201, 202]</sup> oder unter Bestrahlung durchgeführt wurden, ebenfalls keine gewünschten Produkte nachgewiesen wurden.



### 3.4. Resümee

Im Zuge der Verwendung von zweizähligen Phosphanliganden wurde die Chemie von Iridium(dippe)-Komplexen begründet. Dabei wurde der Komplex [Ir(κ<sup>2</sup>-dippe)<sub>2</sub>]Cl (**8**) synthetisiert, der sich durch eine eingeschränkte Reaktivität (vgl. Schema 9) und hohe Bildungstendenz auszeichnet. Letztere äußert sich besonders in Reaktionen und Katalysen mit dem Mono(dippe)iridium-Komplex [Ir(μ-Cl)(κ<sup>2</sup>-dippe)<sub>2</sub>] (**14**).

**Schema 9:** Beispiele zur Reaktivität von [Ir(κ<sup>2</sup>-dippe)<sub>2</sub>]Cl (**8**)



Die ursprüngliche Intention zur Verwendung von Chelatliganden, eine *trans*-Konfiguration in Bis(phosphan)-Komplexen (vgl. Kap. 1) zu unterdrücken, konnte in den katalytischen Untersuchungen zur Hydroesterifizierung von Butadien jedoch nicht den gewünschten Erfolg erzielen. Dabei wurden neben der Verwendung von dippe als Chelatliganden auch anionische Acetylacetonato-Ligandsysteme sowie Butadien-Komplexe des Iridiums und Rhodiums in die Untersuchungen einbezogen. Wie aus den vorstehenden Abschnitten und auch aus den Resultaten von Kapitel 1 hervorgeht, führten sowohl Experimente, die eine Aktivierung von Methylformiat zum Ziel hatten, als auch solche, die primär über eine Reaktion des Butadiens mit der Übergangsmetall-Verbindung verlaufen sollten, nicht zum Erfolg. Es sind deshalb andere Übergangsmetalle in Betracht zu ziehen, um eine Hydroesterifizierung von Butadien mit Methylformiat zu versuchen. Entsprechende Berichte in der Literatur weisen vor allem Cobalt, Ruthenium und Palladium als potentielle Metalle für Katalysatoren in Carbonylierungen auf.<sup>[4-9]</sup> Die folgenden Kapitel der vorliegenden Arbeit widmen sich daher Untersuchungen, die mit Verbindungen dieser Elemente durchgeführt wurden.