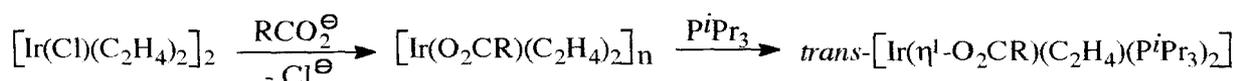


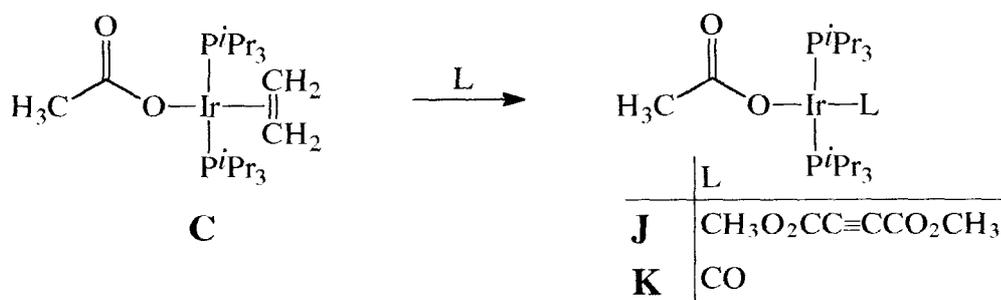
Zusammenfassung

Die Arbeiten von S. Poelsma im eigenen Arbeitskreis^[32] haben gezeigt, daß ausgehend von $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ durch den Austausch von Chlorid gegen Carboxylat die entsprechenden Verbindungen $[\text{Ir}(\text{O}_2\text{CR})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_n$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ **A**, C_6H_5 **B**) erhalten werden können. Die beiden Komplexe **A** und **B** zersetzen sich jedoch in Abwesenheit überschüssiger Carboxylationen rasch. Die Zugabe von Tri-*iso*-propylphosphan führt dagegen zur Bildung der stabilen Verbindungen *trans*- $[\text{Ir}(\eta^1\text{-O}_2\text{CR})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ **C**, C_6H_5 **D**).

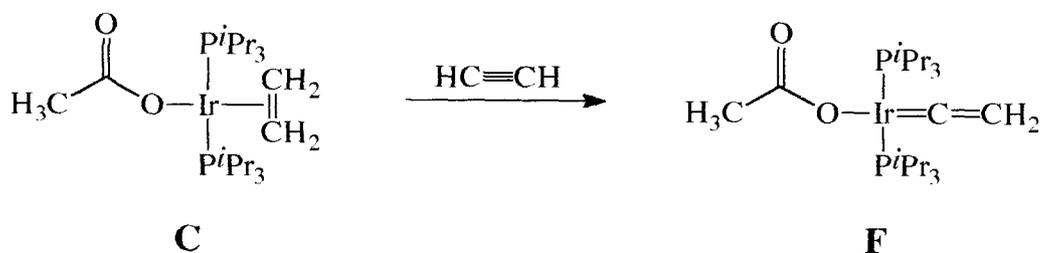


A	R CH ₃	C	R CH ₃
B	C ₆ H ₅	D	C ₆ H ₅

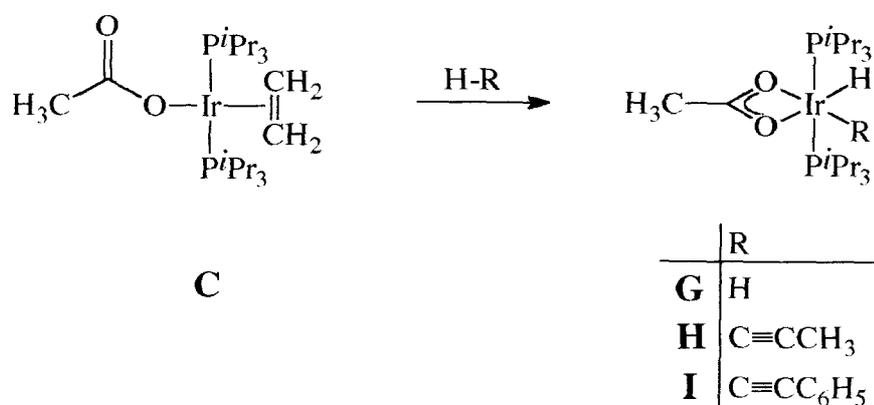
Untersuchungen zur Reaktivität von **C** zeigen, daß Ethen durch CO bzw. $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$ substituiert werden kann. Dabei entstehen der Acetato(carbonyl)-Komplex *trans*- $[\text{Ir}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ **K** und die Acetato(alkin)-Verbindung *trans*- $[\text{Ir}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{CH}_3\text{O}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ **J**.



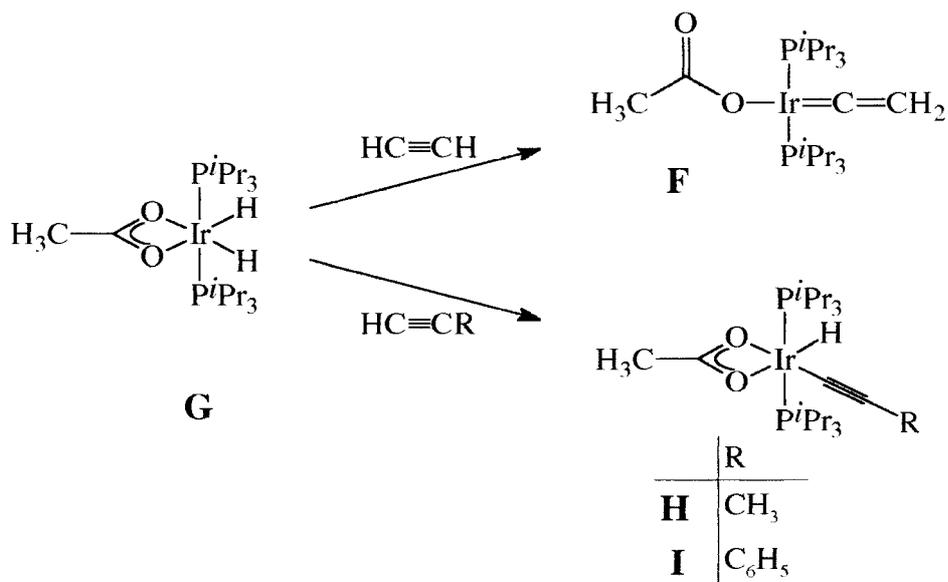
Mit Acetylen reagiert $trans\text{-}[\text{Ir}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ **C** direkt zu dem Vinyliden-Komplex $trans\text{-}[\text{Ir}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(=\text{C}=\text{CH}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ **F**, während Propin



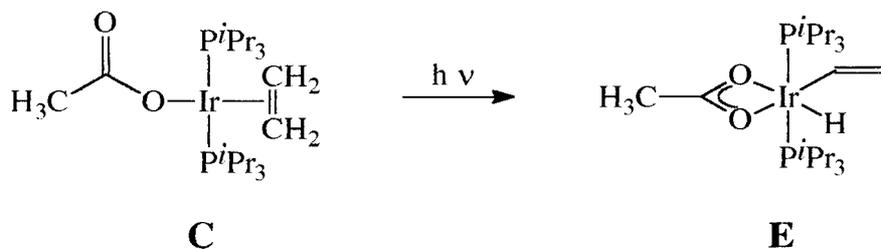
bzw. Phenylacetylen unter denselben Reaktionsbedingungen die Alkynyl(hydrido)-Verbindungen $[\text{Ir}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{H})(\text{R})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{C}\equiv\text{CCH}_3$ **H**, $\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ **I**) ergeben. Die Umsetzung mit Wasserstoff liefert die Acetato(dihydrido)-Spezies



$[\text{Ir}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{H})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ **G**, die ihrerseits auch zur Synthese der Komplexe **F**, **H** und **I** durch Reaktion mit dem entsprechenden Alkin verwendet werden kann.



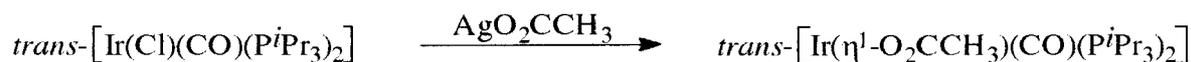
Unter Bestrahlung schließlich erhält man aus *trans*-[Ir(η^1 -O₂CCH₃)(C₂H₄)(P^{*i*}Pr₃)₂] **C** das C-H-Aktivierungsprodukt [Ir(η^2 -O₂CCH₃)(H)(CH=CH₂)(P^{*i*}Pr₃)₂] **E**, in dem das π -koordinierte Ethen in einen Hydrido- und einen Vinyl-Liganden überführt worden ist.



Die Ergebnisse von S. Poelsma^[32] zeigen die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten von *trans*-[Ir(η^1 -O₂CCH₃)(C₂H₄)(P^{*i*}Pr₃)₂] **C**. Bei der Synthese von **C** treten allerdings wegen der raschen Zersetzung der intermediär darzustellenden Verbindung [Ir(O₂CCH₃)(C₂H₄)₂]_n **A** nicht unerhebliche Verluste auf. Deshalb wurden Versuche unternommen, um auf anderem Weg zu Carboxylatobis(tri-*iso*-propylphosphan)-Komplexen des Iridiums zu gelangen.

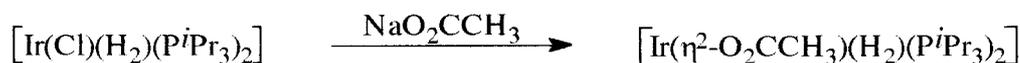
Experimente, die zu einen Chlorid-Austausch an der Verbindung $trans\text{-}[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ oder auch dem *in situ* erhältlichen, labilen Komplex $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ führen sollten, zeigten nicht den gewünschten Erfolg. Ebenso unbefriedigende Resultate wurden bei dem Versuch zur Cl-Substitution an $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]$ mit Carboxylat und nachfolgender Umsetzung mit P^iPr_3 erhalten.

An der Verbindung $trans\text{-}[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ läßt sich dagegen mit AgO_2CCH_3 der Chloro-Ligand gegen Acetat austauschen, und man erhält den Acetato(carbonyl)-Komplex $trans\text{-}[\text{Ir}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ **K**, der - wie bereits erwähnt - auch ausgehend von $trans\text{-}[\text{Ir}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ **C** dargestellt werden kann.



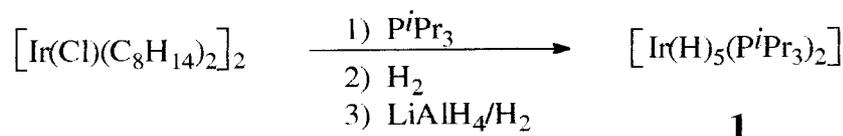
K

Die Dihydrido-Verbindung $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ kann durch Umsetzung mit NaO_2CCH_3 in das entsprechende Acetato-Derivat $[\text{Ir}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{H})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ **G** überführt werden. Auch diese Verbindung ist bereits aus der Reaktion von $trans\text{-}[\text{Ir}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ **C** mit Wasserstoff bekannt.

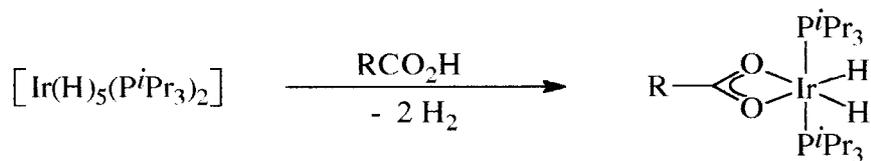


G

Nachdem bei den Chlorid-Austausch-Versuchen oder auch nachfolgenden Umsetzungen die Zielverbindungen oftmals mit Nebenprodukten verunreinigt anfallen und diese Produktgemische schwer zu trennen sind, sollte die Synthese von Carboxylatoiridium-Komplexen ausgehend von Polyhydridoiridium-Verbindungen versucht werden. Bei der Verwendung von P^iPr_3 als Neutralliganden bietet sich $[Ir(H)_5(P^iPr_3)_2]$ als Ausgangskomplex an. In geringfügiger Modifikation einer bekannten Vorschrift aus dem eigenen Arbeitskreis^[63] läßt sich $[Ir(H)_5(P^iPr_3)_2]$ **1** in hohen Ausbeuten darstellen.



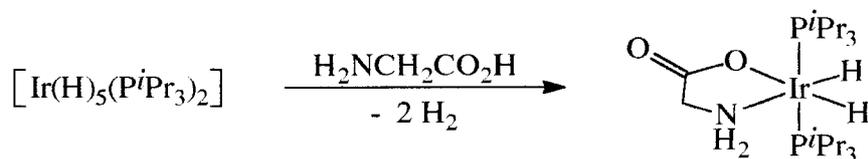
Der Pentahydrido-Komplex **1** reagiert mit einer Reihe von verschiedenen Carbonsäuren zu den Carboxylato(dihydrido)-Komplexen $[Ir(\eta^2-O_2CR)(H)_2(P^iPr_3)_2]$ ($R = CF_3$ **2**, CCl_3 **3**, CH_3 **4**, Mes **5**, $C(CH_3)_3$ **6**, $CH_2CH_2C(O)CH_3$ **7**, CH_2OH **8**, $C_{17}H_{33}$ **9**). Die Reaktion findet mit Carbonsäuren hoher Acidität (Trifluor- oder Trichloressigsäure) bei Raumtemperatur spontan statt, bei Verwendung von Carbonsäuren geringerer Säurestärke dagegen muß sie thermisch unterstützt werden. Die Carboxylato(dihydrido)-Verbindungen werden in sehr guten Ausbeuten erhalten, und in sämtlichen Komplexen liegen die Carboxylato-Liganden chelatisierend vor. Funktionelle Gruppen in den Carbonsäureresten (Keto-Gruppe oder C=C-Doppelbindung) werden durch den bei der Reaktion freiwerdenden Wasserstoff nicht reduziert. Die Darstellung der Verbindungen **5** ($R = Mes$), **6** ($R = C(CH_3)_3$) und **9** ($R = C_{17}H_{33}$) demonstriert, daß weder sperrige noch ungewöhnlich lange Reste am Carboxylat die Reaktion hemmen oder gar verhindern. Bei der Untersuchung der Komplexe **7** ($R = CH_2CH_2C(O)CH_3$) und **8** ($R = CH_2OH$) wird festgestellt, daß keine Konkurrenzkoordination über das Sauerstoffatom der Keto- (**7**) oder der Alkoholfunktion (**8**) anstelle der η^2 -Anordnung des Carboxylates eintritt.



1

	R
2	CF ₃
3	CCl ₃
4	CH ₃
5	Mcs
6	C(CH ₃) ₃
7	CH ₂ CH ₂ C(O)CH ₃
8	CH ₂ OH
9	C ₁₇ H ₃₃

Diese Konkurrenzkoordination findet man allerdings bei der Reaktion von **1** mit Glycin. Im Produktkomplex $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-N,O-O}_2\text{CCH}_2\text{NH}_2)(\text{H})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ **10** ist die Carboxylat-Funktion nur einzähnig an das Iridium gebunden, dafür aber koordiniert die Aminogruppe des Carboxylatrestes. So wird durch Ausbildung eines 5-gliedrigen Chelatringes eine stabile oktaedrische Konfiguration erreicht.

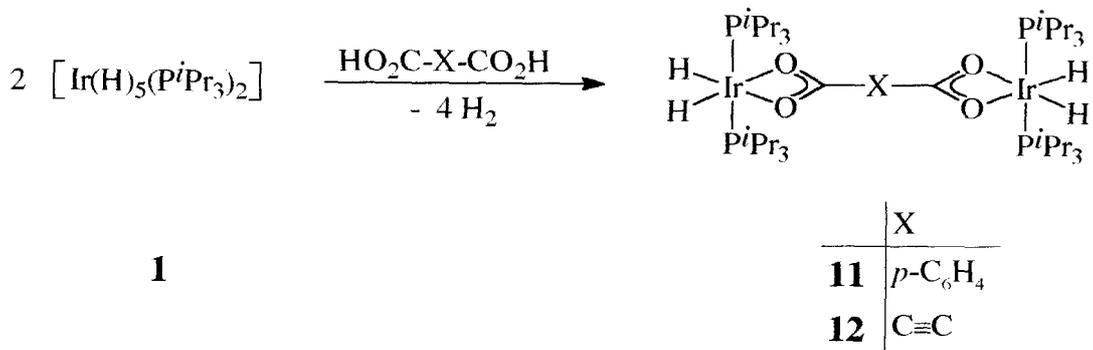


1

10

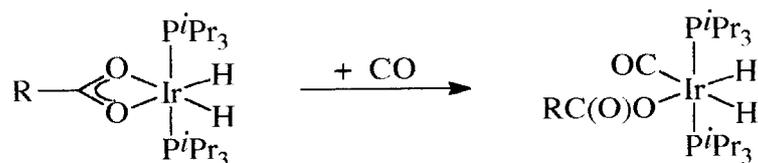
Der Komplex **1** eignet sich auch zum Aufbau zweikerniger Carboxylato(dihydrido)-Verbindungen. Dies geht aus Umsetzungen mit den Dicarbonsäuren

Terephthalsäure ($p\text{-HO}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$) und Acetylendicarbonsäure ($\text{HO}_2\text{CC}\equiv\text{C-CO}_2\text{H}$) hervor, wobei die Komplexe $[(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{H})_2\text{Ir}(\mu\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-O}_2\text{C-X-CO}_2)\text{-Ir}(\text{H})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{X} = p\text{-C}_6\text{H}_4$ **11**, $\text{C}\equiv\text{C}$ **12**) isoliert werden können.



Mit dem Ziel, Bis- oder auch Triscarboxylato-Verbindungen zu erhalten, wurden einige der dargestellten Carboxylato(dihydrido)-Komplexe mit einem weiteren Äquivalent bzw. einem Überschuß der entsprechenden Carbonsäure versetzt. Alternativ wurden Versuche ausgehend von $[\text{Ir}(\text{H})_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ **1** mit einem Überschuß der Carbonsäure durchgeführt. Es konnten jedoch keine Bis- oder Triscarboxylato-Komplexe isoliert werden. Stattdessen wurde jeweils die Monocarboxylato(dihydrido)-Spezies zurückerhalten bzw. synthetisiert.

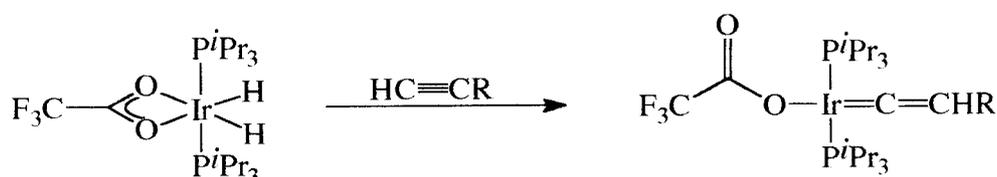
Die Carboxylato(dihydrido)-Komplexe können starke Donor-Liganden anlagern, wobei der Carboxylato-Ligand von der zweizähligen in die einzählige Koordination überführt wird. Versuche, in denen die Komplexe $[\text{Ir}(\eta^2\text{-O}_2\text{CR})(\text{H})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{CF}_3$ **2**, CCl_3 **3**, Mes **5**) mit Kohlenmonoxid umgesetzt werden, ergeben die korrespondierenden Carbonyl(carboxylato)dihydrido-Verbindungen $[\text{Ir}(\eta^1\text{-O}_2\text{CR})(\text{H})_2(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{CF}_3$ **13**, CCl_3 **14**, Mes **15**). Aus den spektroskopischen Daten kann dabei auf eine *cis*-Stellung der beiden Hydrid-Wasserstoffatome in den Produktkomplexen geschlossen werden.



	R
2	CF ₃
3	CCl ₃
5	Mes

	R
13	CF ₃
14	CCl ₃
15	Mes

Die Synthese von Vinyliden-Verbindungen gelingt durch die Reaktion von **2** mit den 1-Alkinen Acetylen bzw. Phenylacetylen. Man erhält die entsprechenden Komplexe *trans*-[Ir(η¹-O₂CCF₃)(=C=CHR)(PⁱPr₃)₂] (R = H **16**, C₆H₅ **17**), in denen der Trifluoracetato-Ligand einzähnig gebunden vorliegt. Die Isolierung der intermediär aufgrund spektroskopischer Hinweise anzunehmenden Alkynyl(hydrido)-Spezies gelingt nicht.

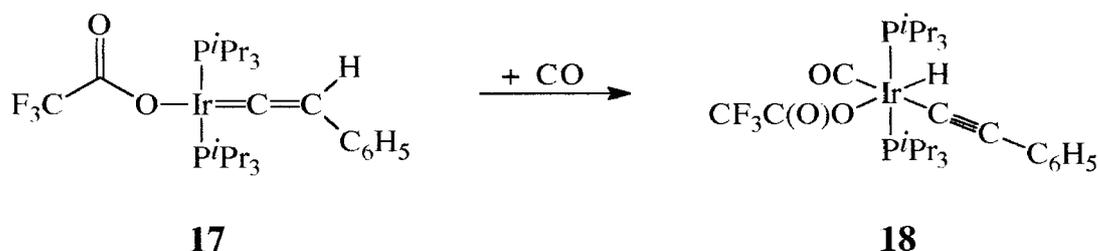


16

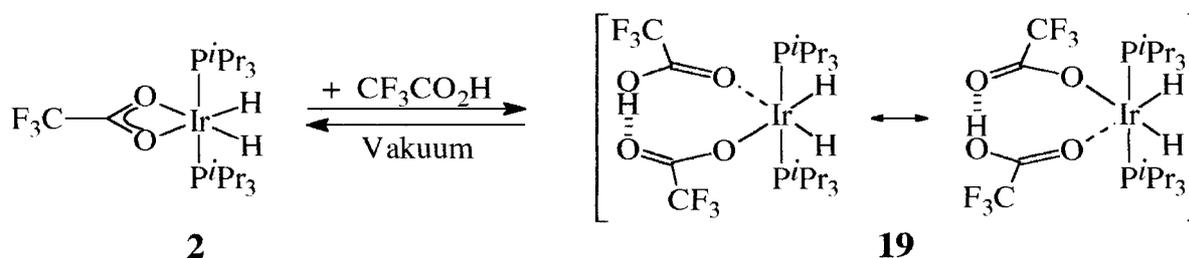
	R
16	H
17	C ₆ H ₅

Bei der Umsetzung von **17** mit Kohlenmonoxid koordiniert CO an das Metallzentrum, wobei die Vinyliden-Einheit in einen Hydrido- und einen Alkynyl-Liganden überführt wird. Die Auswertung der spektroskopischen Daten zeigt, daß in dem gebildeten Komplex **18**, der auch ausgehend von *trans*-[Ir(C≡CC₆H₅)(CO)(PⁱPr₃)₂] durch oxidative Addition von CF₃CO₂H erhalten werden kann^[83], der Carbonyl- und der Hydrido-Ligand *cis*-ständig zueinander angeordnet sind.

Aufgrund von Hinweisen zum Ablauf der oxidativen Addition von HX (X = Anion) an Komplexe vom "Vaska"-Typ aus der Literatur^[85] kann angenommen werden, daß sich in *trans*-Stellung zum CO-Liganden der Alkynyl-Ligand befindet^[83].



NMR-spektroskopische Untersuchungen einer Reaktionsmischung aus dem Trifluoracetato(dihydrido)-Komplex **2** und einem Äquivalent Trifluoressigsäure lassen erkennen, daß eine Adduktbildung von **2** mit Trifluoressigsäure vorliegt. Die Bildung eines Bis(trifluoracetato)hydrido-Produktes kann - wie schon erwähnt - mit Sicherheit ausgeschlossen werden. So verliert der Addukt-Komplex **19**, der nicht isoliert werden konnte, im Hochvakuum ein Äquivalent Trifluoressigsäure und bildet die Ausgangsverbindung **2** zurück. Für **19** können die abgebildeten mesomeren Grenzformeln aufgestellt werden, die mit den spektroskopischen Befunden in Einklang zu bringen sind.



NMR-spektroskopische Untersuchungen der Umsetzung von **19** mit CO zeigen, daß der Komplex $[\text{Ir}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3(\text{H})_2(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2)]$ **13** gebildet und dabei ein Äquivalent Trifluoressigsäure freigesetzt wird. Auch diese Reaktion belegt, daß in der Verbindung **19** ein labil koordiniertes Äquivalent $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ vorliegt.

