

Preliminary communication

Vinyliden-Metallkomplexe aus Norbornadien: Isolierung eines Metallacyclus als Zwischenstufe

Michael Dziallas und Helmut Werner*

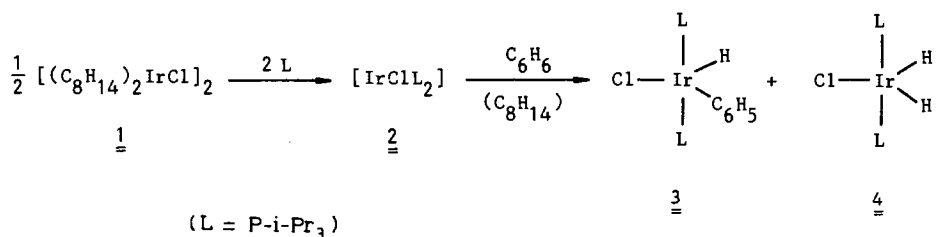
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 11. August 1987)

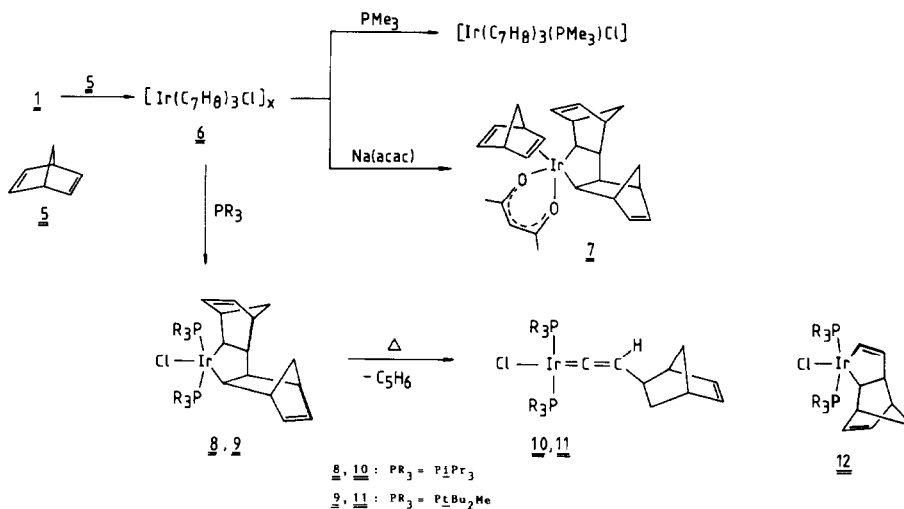
Abstract

The iridium compound $[\text{Ir}(\text{C}_7\text{H}_8)_3\text{Cl}]_x$ (**6**), which is obtained from $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{IrCl}]_2$ and norbornadiene, reacts with triisopropylphosphine in benzene at 50°C to give the square-planar vinylidene complex *trans*- $[\text{IrCl}(\text{C}=\text{C}=\text{CHC}_7\text{H}_9)(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2]$ (**10**) almost quantitatively. At lower temperatures, a polycyclic intermediate **8** can be isolated in which iridium, together with two norbornadiene molecules forms a metallacyclic ring. **8** reacts smoothly at 35°C in chloroform to give **10** and cyclopentadiene. Similar di-*t*-butylmethylphosphine derivatives have been prepared analogously.

Auf der Suche nach neuen Wegen zur intermolekularen Aktivierung von C–H-Bindungen hatten wir kürzlich gefunden, dass der aus **1** und P-*i*-Pr₃ in situ gebildete 14-Elektronen-Komplex **2** thermisch mit Benzol unter oxidativer Addition zu **3** reagiert [1]. Als Nebenprodukt (Ausbeute ca. 30%) entsteht die auch auf anderem Wege (aus **2** und H₂) erhältliche Dihydrido-Verbindung **4** [2], wobei als Quelle für die Hydridliganden wahrscheinlich das noch in Lösung vorhandene Cycloocten fungiert.



In dem Bemühen, die Bildung von **4** zugunsten von **3** zurückzudrängen, versuchten wir, das Cycloocten in **1** zunächst durch ein Diolefin zu verdrängen und aus dem Diolefin-Komplex dann die reaktive Zwischenstufe **2** zu erzeugen. Als Diolefin



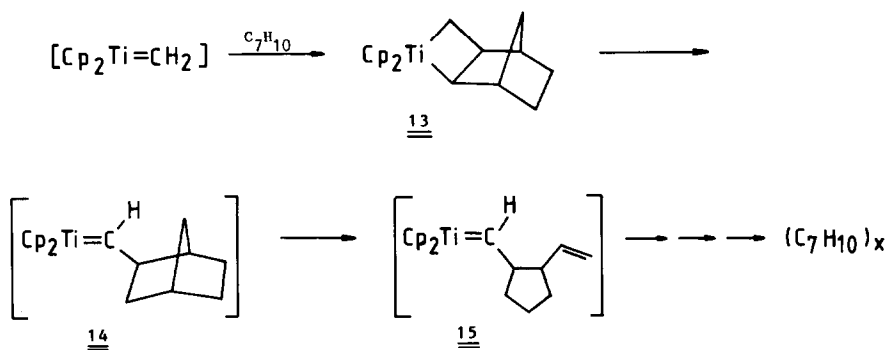
Schema 1

wählten wir Norbornadien (5), da dies mit 2 nicht unter H_2 -Übertragung zu 4 reagieren sollte. Osborn et al. hatten sowohl 1 als auch $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{IrCl}]_2$ mit 5 in siedendem Benzol umgesetzt und ein unlösliches, vermutlich oligo- oder polymeres Produkt der analytischen Zusammensetzung 6 (Schema 1) erhalten [3]. 6 reagiert mit PMe_3 zu $[\text{Ir}(\text{C}_7\text{H}_8)_3(\text{PMe}_3)\text{Cl}]$ und mit $\text{Na}(\text{acac})$ ($\text{acac} = 2,4\text{-Pentandionat}$) zu 7, das durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert ist [3].

Die Reaktion von 6 mit $\text{L} = \text{P-}i\text{-Pr}_3$ ergibt bei 50°C in Benzol überraschenderweise nicht 2 sondern nahezu quantitativ den Vinyliden-Komplex 10. Bei niedrigerer Temperatur in Pentan/THF als Solvens lässt sich ein grüner, luftstabiler Feststoff der analytischen Zusammensetzung $[\text{Ir}(\text{C}_7\text{H}_8)_2\text{L}_2\text{Cl}]$ (8) isolieren, dem aufgrund vergleichender spektroskopischer Daten [4 *] die in Schema 1 gezeigte Struktur zukommt. In Übereinstimmung mit Arbeiten von Osborn [3] nehmen wir an, dass sich durch Einschiebung des Iridiumatoms in eine C-C-Bindung des in 6 vermutlich vorliegenden Norbornadien-Dimers ein gesättigter, fünfgliedriger Metalacyclus bildet, dessen annellierte C_5H_6 -Einheiten ebenso wie in 7 eine *exo-trans-exo*-Stereochemie besitzen. Bereits bei $+5^\circ\text{C}$ in CDCl_3 reagiert 8 langsam zu 10, wobei als weiteres Produkt NMR-spektroskopisch nur Cyclopentadien nachweisbar ist. Bei $+35^\circ\text{C}$ in CDCl_3 ist die Umwandlung von 8 in 10 in ca. 1 Stunde beendet. Als Zwischenstufe tritt dabei wahrscheinlich ein Iridacyclopenten-Derivat 12 auf. Selbst in Festsubstanz (ab 100°C) findet die Reaktion von 8 zu 10 statt, was die hohe Bildungstendenz des C_7H_9 -substituierten Vinyliden-Komplexes noch einmal bestätigt. Auf gleiche Weise wie 8 und 10 sind auch die Bis(di-*t*-butylmethylphosphin)-Verbindungen 9 und 11 erhältlich.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 10 und 11 sind erwartungsgemäss sehr linienreich [5 *], doch ist die Zuordnung der Signale aufgrund von Vergleichsdaten [6,7] gesichert. Charakteristisch ist, wie auch bei den Iridiumkomplexen *trans*-

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



Schema 2

$[IrCl(=C=CHR)(P\text{-}i\text{-}Pr_3)_2]$ mit "einfachen" Vinyliden-Liganden [8], die Lage des 1H -NMR-Signals des Vinylidenprotons bei hohem Feld und diejenige des ^{13}C -NMR-Signals des metallgebundenen C_α -Atoms bei sehr niedrigem Feld, wobei Ähnlichkeiten zu Werten entsprechender Carben-Komplexe auftreten [9].

Die unerwartete Bildung des Vinyliden-Liganden in **10** und **11** aus Norbornadien legt eine Beziehung zu den in jüngster Zeit bekannt gewordenen Arbeiten von Grubbs et al. [10] nahe. In ihnen wurde gezeigt, dass die durch $[(C_5H_5)_2Ti=CH_2]$ initiierte ringöffnende Polymerisation von Norbornen über das Titanacyclobutan-Derivat **13** (siehe Schema 2) verläuft. Als weitere Zwischenstufen werden die Carben-Komplexe **14** und **15** postuliert. Die in **10** und **11** vorliegende Gruppierung $[M]=C=CH(C_7H_9)$ ist das Vinyliden-Analogon der Metall-Carben-Einheit von **14**, die mit Olefinen offensichtlich sehr rasch unter $[2 + 2]$ -Cycloaddition reagiert. Da $[M]$ in beiden Fällen (sowohl für **10**, **11** als auch für **14**) ein 14-Elektronen-Teilchen ist, nehmen wir an, dass die grössere kinetische Stabilität von **10** und **11** auf die bessere Abschirmung des Zentralatoms durch die raumerfüllenden $P\text{-}i\text{-}Pr_3$ -Liganden zurückzuführen ist. Die daraus resultierende Erwartung, dass Verbindungen des Typs $trans\text{-}[MCl(=C=CHR)(PR_3)_2]$ ($M = Rh, Ir$) mit kleineren Phosphanen reaktiver sind und möglicherweise ebenso wie **13** als Polymerisationskatalysatoren wirken können, wird zur Zeit von uns überprüft.

Arbeitsvorschriften

8, 9: Eine Suspension von 0.5 mmol **6** [3] in 10 ml Pentan und 1 ml THF wird bei $-15^\circ C$ mit 1.0 mmol PR_3 versetzt. Nach Erwärmen auf $+20^\circ C$ wird solange gerührt, bis eine dunkelgrüne Lösung entstanden ist. Die Lösung wird rasch filtriert, das Lösungsmittel am Hochvakuum (Temperatur nicht über $+20^\circ C!$) entfernt und der Rückstand mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen. Ausbeute 85%.

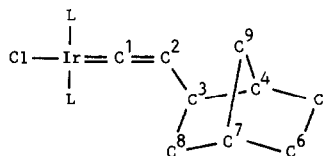
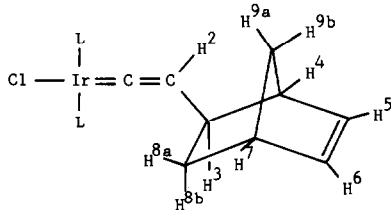
10, 11: Eine Suspension von 0.5 mmol **6** in 5 ml Benzol wird mit 1.0 mmol PR_3 versetzt und 30 min auf $50^\circ C$ erwärmt. Nach Abkühlen wird das Solvens am Hochvakuum entfernt und der Rückstand durch Umkristallisation aus Pentan bei $-78^\circ C$ (**10**) bzw. durch Chromatographie an Al_2O_3 (basisch, Akt.stufe III) mit Benzol gereinigt. Ausbeute 95%. **10:** Violette Kristalle, Smp. $117^\circ C$ (Zers.); **11:** violettes Öl.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für fortwährende Förderung, der Degussa AG für grosszügige

Chemikalienspenden und Frau Dipl.-Chem. M. Treiber für zahlreiche NMR-Messungen.

Literatur

- 1 H. Werner, A. Höhn und M. Dziallas, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 1112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 1090.
- 2 H. Werner, J. Wolf und A. Höhn, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 395.
- 3 (a) A.R. Fraser, P.H. Bird, S.A. Bezman, J.R. Shapley, R. White und J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 597; (b) S.A. Bezman, P.H. Bird, A.R. Fraser und J.A. Osborn, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3755.
- 4 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** (CDCl_3 , 0°C , 200 MHz): Typisch sind 4 Signale bei δ 6.32, 6.14, 6.03 und 5.88 ppm (jeweils m) für die 4 Vinylprotonen an den nicht-koodinierten $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen, deren chemische Verschiebung mit der der Signale von **7** (δ 6.32 [1H], 6.02 [1H] und 5.89 [2H] ppm) [3] gut übereinstimmt; die P-i-Pr₃-Gruppen sind chemisch verschieden.
- 5 **10**: $M_r = 666$ (MS); IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1660 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ (ppm) 6.22(dd), $J(\text{H}^5\text{H}^6)$ 5.7, $J(\text{H}^6\text{H}^7)$ 2.8 Hz [H^6]; 6.13(dd), $J(\text{H}^5\text{H}^6)$ 5.7, $J(\text{H}^4\text{H}^5)$ 3.0 Hz [H^5]; 3.12(m) [PCHCH_3]; 2.91(dt), $J(\text{H}^2\text{H}^3)$ 10.7, $J(\text{H}^3\text{H}^{8b})$ 3.7 Hz [H^3]; 2.77(br) [H^4]; 2.54(br) [H^7]; 1.55 [H^{8a} , teilweise von PCHCH_3 -Signal verdeckt]; 1.42(dvt), $J(\text{HH})$ 7.2, N 13.6 Hz [PCHCH_3]; 1.28(d,br), $J(\text{H}^{9a}\text{H}^{9b})$ 7.2 Hz [H^{9a}]; 1.15 (ddd), $J(\text{H}^{8a}\text{H}^{8b})$ 11.4, $J(\text{H}^3\text{H}^{8b})$ 3.7, $J(\text{H}^7\text{H}^{8b})$ 3.7 Hz [H^{8b}]; -3.64(dt), $J(\text{PH})$ 2.8, $J(\text{H}^2\text{H}^3)$ 10.7 Hz [H^2]; Signal von H^{9b} wahrscheinlich von P-i-Pr₃-Signalen verdeckt; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ (ppm) 258.76(t), $J(\text{PC})$ 12.4 Hz [C^1]; 136.80(s) [C^5]; 136.33(s) [C^6]; 128.28(s) [C^2]; 51.38(s) [C^3]; 45.14(s) [C^9]; 42.15(s) [C^7]; 37.26(s) [C^8]; 22.66(vt), N 12.7 Hz [PCH]; 19.98(s) [PCHCH_3]; 18.90(s) [C^4]; Signale für C^2 - C^7 sind im off-resonance-Spektrum Doublets, Signale für C^8 und C^9 Triplets. Zuordnung gemäss:



- 6 $^1\text{H-NMR}$: (a) P. Laszlo und P.v.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1984) 1171; (b) R. Gassend, Y. Limouzin und J.C. Maire, *Org. Magn. Res.*, 6 (1974) 259.
- 7 $^{13}\text{C-NMR}$: (a) K. Tori, T. Tsushima, H. Tanida, K. Kushida und S. Satoh, *Org. Magn. Res.*, 6 (1974) 324; (b) R. Bicker, H. Kessler und G. Zimmermann, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3200.
- 8 F.J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto und H. Werner, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 406.
- 9 G.M. Bodner, S.B. Kahl, K. Bork, B.N. Storhoff, J.E. Wuller und L.J. Todd, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1071.
- 10 (a) L.R. Gilliom und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 733; (b) *Chem. Eng. News*, 27, April 1987, S. 41.