

Journal of Organometallic Chemistry, 377 (1989) C27–C30
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20384PC

Preliminary communication

π -Olefin-Iridium-Komplexe

XVI * . Bis(η^4 -cyclohexa-1,3-dien)iridium-2-furyl-, -2-thienyl- und -2-*N*-methylpyrrolyl-Verbindungen

Jörn Müller * und Christian Friedrich

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
 Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 28. August, 1989)

Abstract

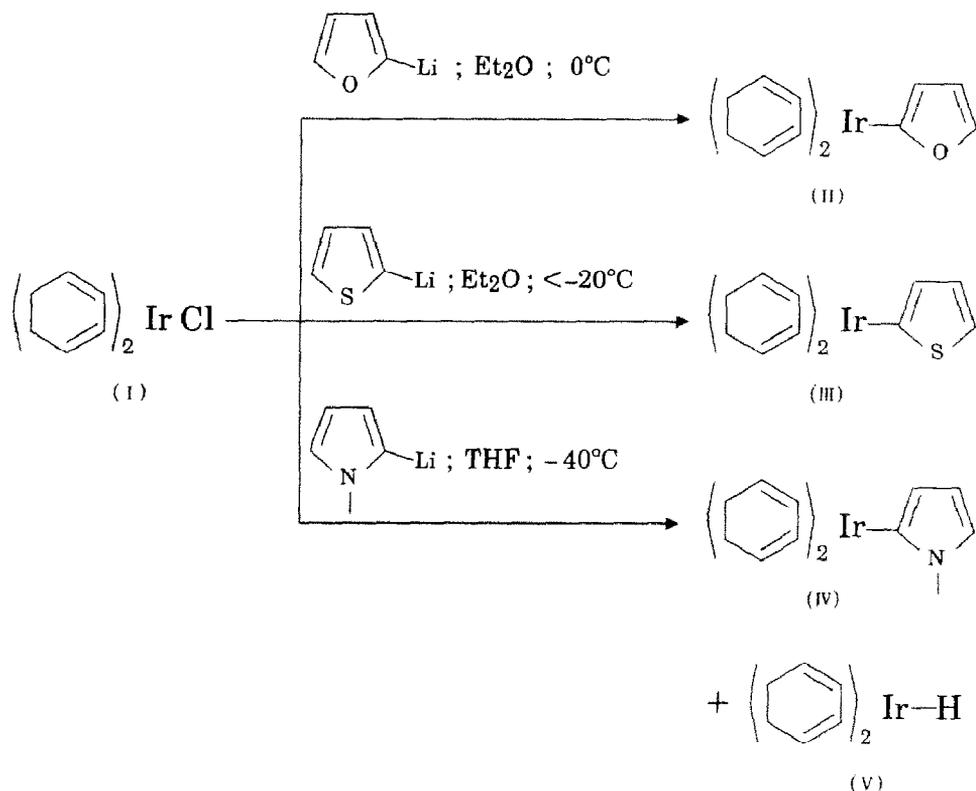
The reactions of $(\text{chd})_2\text{IrCl}$ ($\text{chd} = \eta^4$ -cyclohexa-1,3-diene) with the 2-lithio derivatives of furane, thiophene, and *N*-methylpyrrole in ether give the corresponding $(\text{chd})_2\text{Ir}$ -2-furyl-, -2-thienyl-, and -2-*N*-methylpyrrolyl complexes, respectively. The new compounds have been characterized by elemental analysis, mass and NMR spectroscopy.

Im Vergleich zur grossen Zahl von Übergangsmetall- σ -phenyl-Verbindungen sind bisher nur wenige entsprechende Komplexe mit einfachen Heteroarylgruppen bekannt geworden, obwohl gerade die π -elektronenreichen Fünfringheterocyclen günstige Ligandeneigenschaften erwarten lassen. Als Beispiele seien $(\text{cod})\text{PtClR}$ - und $(\text{cod})\text{PtR}_2$ -Spezies ($\text{cod} = \eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien) mit $\text{R} = 2$ -Furyl und 2-Thienyl erwähnt, die durch Umsetzung von $(\text{cod})\text{PtCl}_2$ mit Me_3SnR erhalten wurden [2].

In vorangegangenen Arbeiten [3] hatten wir über Reaktionen von Chlorobis(dien)-iridium-Komplexen mit Lithium- und Magnesiumorganen berichtet, die zur Bildung stabiler $(\text{dien})_2\text{IrR}$ -Verbindungen mit $\text{R} = \text{Alkyl}$ und Phenyl führten. Ausgehend von $(\text{chd})_2\text{IrCl}$ (I) [4] ($\text{chd} = \eta^4$ -Cyclohexa-1,3-dien) konnten wir nun durch Umsetzung mit den 2-Lithioderivaten von Furan, Thiophen und *N*-Methylpyrrol gemäss Schema 1 die neuen σ -Heteroarylkomplexe II–IV synthetisieren.

Die Verbindungen II–IV gehören zu den wenigen Übergangsmetallkomplexen, die neben dem über ein C-Atom gebundenen Heterocyclen nur noch Olefinliganden tragen. Die beigefarbenen bis hellbraunen kristallinen Substanzen sind an Luft längere Zeit stabil und zersetzen sich im Bereich zwischen 122 und 132°C ohne zu schmelzen.

* XV. Mitteilung: siehe Ref. 1.



Schema 1

Bei der Synthese von IV als Nebenprodukt anfallendes Bis(η^4 -cyclohexa-1,3-dien)hydridoiridium (V) [5] entsteht höchstwahrscheinlich durch Einwirkung von *n*-Butyllithium aus der Metallierung des *N*-Methylpyrrols auf I mit nachfolgender β -Eliminierung von Buten. Die ebenfalls denkbare Bildung des Hydrids aus IV über C-H-Aktivierung der *N*-Methylgruppe kann aufgrund eines Markierungsexperiments unter Verwendung von (*N*-Methyl- d_3)pyrrol ausgeschlossen werden.

Die Konstitutionsermittlung der Komplexe stützt sich auf spektroskopische Daten. So zeigen die EI-Massenspektren (70 eV) von II–IV relativ schwache Molekül-Ionen im Intensitätsbereich zwischen 13 und 19%. Der wichtigste Fragmentierungsschritt besteht alternativ im Verlust von Cyclohexadien bzw. von $\text{C}_4\text{H}_4\text{X}$ (X = O, S, NCH₃), jeweils gefolgt von schrittweisen H₂-Eliminierungen. Dabei nimmt die Tendenz zur $\text{C}_4\text{H}_4\text{X}$ -Abspaltung in der Reihe Furan > Thiophen > *N*-Methylpyrrol stark ab.

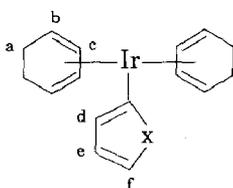
Die ¹H-NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Zuordnung der Signale für die Cyclohexadien-Liganden gründet sich auf Literaturangaben für verwandte Verbindungen [6]. Für die Deutung der Heteroaryl-Protonenresonanzen erwiesen sich die Kopplungskonstanten als hilfreich, die denen der freien Heterocyclen weitgehend gleichen.

Aufgrund der Zahl der Signale für die olefinischen Liganden kann auf annähernd quadratisch-pyramidale Koordination am Iridium und im Falle von II und III auf C_{2v}-Symmetrie und damit auf freie Rotation der Furyl- bzw. Thierylgruppe bei

Tabelle 1

¹H-NMR-Daten^a der Komplexe II–IV (δ in ppm; J in Hz)

Komplex	
II ^b	1.43 (m, 4H ^a); 1.73 (m, 4H ^a); 3.68 (m, 4H ^b); 4.48 (m, 4H ^c); 6.52 (dd, H ^d); 6.69 (dd, H ^e); 7.96 (dd, H ^f). ³ J(H ^d H ^e), 3; ⁴ J(H ^d H ^f), 0.9; ³ J(H ^e H ^f), 1.9
III ^c	1.26 (m, 8H ^a); 3.67 (m, 4H ^b); 5.13 (m, 4H ^c); 6.99 (dd, H ^e); 7.03 (dd, H ^d); 7.42 (dd, H ^f). ³ J(H ^d H ^e), 3.2; ⁴ J(H ^d H ^f), 1; ³ J(H ^e H ^f), 5.
IV ^c	0.85–1.58 (m, 8H ^a); 3.53 (m, 2H ^b); 3.58 (s, NCH ₃); 3.66 (m, 2H ^b); 5.04 (m, 2H ^c); 5.17 (m, 2H ^c); 5.98 (dd, H ^d); 6.16 (dd, H ^e); 6.80 (dd, H ^f). ³ J(H ^d H ^e), 3.2; ⁴ J(H ^d H ^f), 1.8; ³ J(H ^e H ^f), 2.8

^a Bruker WH 270. ^b C₆D₆. ^c CD₂Cl₂.

Raumtemperatur geschlossen werden. Bei IV liegt dagegen C₃-Symmetrie vor, denn die olefinischen Protonen H^a und H^b spalten jeweils in zwei Multipletts auf, während die chd-CH₂-Gruppen ein sehr komplexes Signalmuster liefern. Erst bei höherer Temperatur (> 80 °C) nähert sich das Erscheinungsbild des Spektrums dem von II bzw. III an. Der N-Methylsubstituent behindert folglich die freie Rotation der Pyrrolylgruppe um die Ir–C-Bindungsachse. Die Röntgenbeugungsanalyse einer der Verbindungen und anschließende Modellrechnungen sollen die unterschiedlichen sterischen Verhältnisse der Komplexe klären helfen.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter Schutzgas durchgeführt werden.

(1) *Bis(η⁴-cyclohexa-1,3-dien)(2-furyl)iridium(I) (II)*. Eine Lösung von 0.26 ml (3.6 mmol) Furan in 10 ml Ether wird mit 3.5 mmol n-Butyllithium in Hexan (c 1.6 mol/l) versetzt und 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene gelbe Lösung wird zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von 694 mg (1.79 mmol) I in 15 ml Ether gegeben und 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend filtriert man über eine 3.5 cm hohe Schicht Al₂O₃ (5% H₂O) und wäscht mit Ether nach. Das kräftig gelbe Filtrat wird im Vakuum zur Trockene eingeeengt, in Hexan aufgenommen und erneut filtriert (7.5 cm hohe Schicht). Man eluiert zunächst mit 60 ml Hexan, dann mit 30 ml Ether. Aus dem auf das halbe Volumen eingeeengten Etherfiltrat scheidet sich II bei Tiefkühlung als hellbrauner, feinkristalliner Niederschlag ab, der mit wenig kaltem Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 374 mg (50%), Zers. ab 122 °C. (Gef.: C, 46.12; H, 4.73; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf ¹⁹³Ir, 420. C₁₆H₁₉IrO ber.: C, 45.81; H, 4.56%; Mol.-Masse, 419.55).

(2) *Bis(η⁴-cyclohexa-1,3-dien)(2-thienyl)iridium(I) (III)*. Eine Lösung von 0.20 ml (2.5 mmol) Thiophen in 10 ml Ether wird mit 2.08 mmol n-Butyllithium in Hexan (c

1.6 mol/l) 1 h bei 5°C gerührt. Die entstandene farblose Lösung wird bei –35°C auf eine Suspension von 483 mg (1.25 mmol) I in 10 ml Ether gegeben. Man lässt 1.5 h rühren, wobei die Temperatur –20°C nicht überschreiten darf. Dann wird über eine 6 cm hohe Schicht Al₂O₃ (5% H₂O) filtriert und mit Ether nachgewaschen. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand nach Aufnahme in Hexan einer zweiten Filtration unterworfen (6.5 cm hohe Schicht), wobei zunächst mit 20 ml Hexan, anschliessend mit 80 ml Ether eluiert wird. Aus der Etherphase erhält man nach Einengen auf die Hälfte unter Tiefkühlung III in Form beigefarbener Kristalle. Ausbeute 126 mg (23%), Zers. ab 132°C. (Gef.: C, 44.21; H, 4.42; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf ¹⁹³Ir, 436. C₁₆H₁₉IrS ber.: C, 44.12; H, 4.40%; Mol.-Masse, 435.61).

(3) *Bis(η⁴-cyclohexa-1,3-dien)(2-N-methylpyrrolyl)iridium(I) (IV)*. Eine Lösung von 0.43 ml (4.84 mmol) *N*-Methylpyrrol in 10 ml THF wird mit 2.42 mmol *n*-Butyllithium in Hexan (*c* 1.6 mol/l) 3 h auf 35°C erwärmt. Dann gibt man die gelbe Lösung bei –40°C auf eine Suspension von 469 mg (1.21 mmol) I in 10 ml THF und rührt 2 h bei dieser Temperatur. Man filtriert über eine 8 cm hohe Schicht Al₂O₃ (5% H₂O) und wäscht mit Ether nach. Nach Abziehen des Solvens und Versetzen des Rückstandes mit Hexan wird erneut filtriert (4.5 cm hohe Schicht) und mit 40 ml Hexan, dann mit 40 ml Ether eluiert. Aus dem Hexanfiltrat erhält man 25 mg (6%) V in Form hellgelber Kristalle. Die etherische Lösung wird eingengt und mit 5 ml Hexan versetzt. Bei Tiefkühlung scheidet sich ein hellbrauner, feinkristalliner Niederschlag von IV ab. Ausbeute 64 mg (12%); Zers. ab 128°C. (Gef.: C, 47.10; H, 5.10; N, 2.81; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf ¹⁹³Ir, 433. C₁₇H₂₂IrN ber.: C, 47.20; H, 5.13; N, 3.24%; Mol.-Masse, 432.59).

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen, der Firma Degussa, Hanau, für wertvolle Sachspenden.

Literatur

- 1 J. Müller, C. Hänsch und J. Pickardt, Z. Naturforsch. B, 44 (1989) 278.
- 2 C. Eaborn, K.J. Odell und A. Pidcock, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1978) 357.
- 3 J. Müller, W. Hähnlein und B. Passon, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1573; dort weitere Zitate.
- 4 G. Winkhaus und H. Singer, Chem. Ber., 99 (1966) 3610.
- 5 J. Müller, H. Menig und P.V. Rinze, J. Organomet. Chem., 181 (1979) 387.
- 6 J. Müller und H. Menig, J. Organomet. Chem., 191 (1980) 303.