

π -Olefin-Iridium-Komplexe, XXII [1]

C–H-Aktivierung von aromatischen und aliphatischen Solvensmolekülen RH bei der Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ mit Butadienmagnesium unter Bildung von $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{R}]$ sowie Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_5]$

π -Olefin Iridium Complexes, XXII [1]

C–H Activation of Aromatic and Aliphatic Solvent Molecules RH in the Reaction of $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ with Butadienemagnesium with Formation of $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{R}]$, and Crystal Structure of $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_5]$

Jörn Müller*, Petra Escarpa Gaede, Ke Qiao

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 1645–1653 (1994); eingegangen am 19. Mai 1994

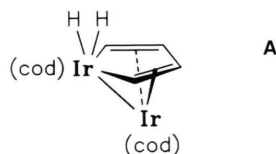
Activation of C–H, (1-Methylallyl)(pentamethylcyclopentadienyl)iridium- σ -organyl Complexes, Synthesis, NMR Spectra, Crystal Structure

Reactions of $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) with $[\text{MgC}_4\text{H}_6 \cdot 2 \text{ THF}]_n$ at low temperature give $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ together with $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{R}]$ compounds, the latter being formed via C–H activation of solvent molecules RH (RH = benzene, toluene, anisole, thiophene, furane, N-methylpyrrole, pentane, cyclohexane, THF). In the case of pyrrole, C–N-activation occurs. The ratio of *syn* and *anti* isomers of the 1-methylallyl complexes as well as the sites of C–H activation of RH were investigated by NMR spectrometry. An enantiomorphous crystal of $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_5]$ was characterized by X-ray diffraction analysis which reveals trigonal planar coordination at the Ir atom and an *exo, syn* conformation of the 1-methylallyl ligand. A mechanism of the reaction which involves 16-electron intermediates is discussed. The corresponding system $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ /butadienemagnesium/RH gives only $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$, and no C–H activation is observed.

Einleitung

Das trotz seines polymeren Charakters und seiner Schwerlöslichkeit hochaktive Butendiylmagnesium oder „Butadienmagnesium“ (**1**), $[\text{MgC}_4\text{H}_6 \cdot 2 \text{ THF}]_n$ [2], setzt sich mit Organometallhalogeniden bereitwillig um, wobei die C_4 -Einheit in unterschiedlicher Weise in die entstehenden Verbindungen eingebaut werden kann. Am verbreitetsten ist die Bildung von Butadienkomplexen, die bevorzugt bei frühen Übergangselementen eintritt [3, 4]. Kürzlich konnten wir diese Reaktionsweise auch beim Ruthenium beobachten [5]; so liefert die Umsetzung von **1** mit $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2 \cdot \text{pyridin}]$ in THF $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Ru}]$. In anderen Fällen er-

folgt Wasserstoffwanderung unter Bildung von Allylkomplexen, etwa bei der Reaktion von **1** mit $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ ($\text{cod} = \eta^4\text{-Cycloocta-1,5-dien}$), bei der als Hauptprodukt $[(\text{cod})\text{Rh}(\eta^3\text{-1-methylallyl})]$ entsteht [6]. H-Transfer auf das Metallatom kann schließlich die Möglichkeit der Bildung von Metallacyclopentadienyl-Systemen eröffnen; so gelang uns unlängst die Synthese von **A** durch Einwirkung von **1** auf $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$ sowie von weiteren Rhoda- und Iridacyclopentadienyl-Komplexen [6].



Die genannten Umsetzungen mit Butendiylmagnesium verlaufen offenbar über koordinativ

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Müller.

und elektronisch ungesättigte Metallacyclopenten-Zwischenstufen, die zu den unterschiedlichen Produkten abreagieren können [4]. Wir berichten hier für den Fall des Iridiums über eine neue Möglichkeit der Folgereaktion, welche die C–H-Aktivierung aromatischer und aliphatischer Kohlenwasserstoffe RH einschließt, wobei die zu postulierende Iridacyclopenten-Zwischenstufe durch nachfolgenden H-Transfer in einen 1-Methylallyl-Komplex übergeht.

C–H-Aktivierungen an löslichen Übergangsmetallverbindungen sind in großer Zahl bekannt [7]. Bevorzugt unterliegen niedervalente, elektronenreiche Organometallfragmente wie z. B. Cp^*Rh - oder Cp^*Ir -Spezies ($\text{Cp}^* = \eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl) einer derartigen oxidativen Addition. Nur in seltenen Fällen tritt nach dem Einschub des Metallatoms in die C–H-Bindung noch ein weiterer Reaktionsschritt auf, etwa Insertion eines Olefins [8]. Während jedoch für die Erzeugung der zur C–H-Aktivierung befähigten Spezies in der Regel höherer Energieaufwand erforderlich ist, verlaufen die im folgenden geschilderten Umsetzungen unter ungewöhnlich milden Bedingungen.

Ergebnisse und Diskussion

Mit dem ursprünglichen Ziel, die zu **A** isoelektronische Verbindung $[\text{Cp}^*\text{IrC}_4\text{H}_4(\text{IrCp}^*)]$ zu synthetisieren, setzten wir $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ (**2**) [9] mit **1** in THF bei Raumtemperatur um. Im Produktgemisch ließ sich jedoch der erwartete zweikernige Iridacyclopentadienyl-Komplex massenspektrometrisch nur in geringer Menge nachweisen, Hauptprodukt war vielmehr $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^4\text{-buta-1,3-dien})]$ (**3**); die unsubstituierte Stammverbindung $[\text{CpIrC}_4\text{H}_6]$ ist bereits bekannt [10]. Bei Variation der Versuchsbedingungen wurde auch Benzol zugesetzt, wobei der Anteil der zweikernigen Verbindung noch weiter zurücktrat; stattdessen entstand nun neben **3** durch C–H-Aktivierung von Benzol eine weitere Spezies der Zusammensetzung $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C}_4\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)]$ als Hauptprodukt, die als $(\eta^3\text{-1-Methylallyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{phenyliridium}$ (**4**) identifiziert wurde.

Verwandte C–H-Aktivierungen von Benzol an Cp^*Ir -Systemen wurden von Bergman *et al.* beschrieben. So entsteht bei der Bestrahlung von $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PR}_3)_2]$ in Gegenwart von C_6H_6 unter

H_2 -Abspaltung $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PR}_3)(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5]$ [11]; die thermische Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^3\text{-allyl})\text{H}]$ mit C_6H_6 und PR_3 liefert dagegen unter H-Transfer auf den Allylliganden $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PR}_3)(n\text{-C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_5]$ [8].

Weitere Untersuchungen ergaben, daß bei der Reaktion von **1** mit **2** auch andere Moleküle RH (RH = Toluol, Anisol, Thiophen, Furan, N-Methylpyrrol, Pyrrol, Pentan, Cyclohexan, THF) einer C–H- bzw. im Falle des Pyrrols einer N–H-Aktivierung unterliegen. Die erhaltenen neuen Verbindungen $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C}_4\text{H}_7)\text{R}]$ mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (**5**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ (**6**), $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ (**7**), $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ (**8**), $\text{C}_4\text{H}_3\text{NCH}_3$ (**9**), $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$ (**10**), C_5H_{11} (**11**) wurden hinsichtlich ihrer Isomerenzusammensetzung und der Ausbeuteverhältnisse gegenüber dem Butadienkomplex **3** untersucht. Die im Falle RH = Cyclohexan und THF entstandenen Verbindungen mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ bzw. $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ konnten allerdings aufgrund der sehr niederen Ausbeuten nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

In Abb. 1 sind die durch den 1-Methylallyl-Liganden bedingten vier Isomeriemöglichkeiten der Komplexe **4–11** zusammengestellt. Aufgrund der Chiralität der Moleküle bildet jede Spezies überdies ein Enantiomerenpaar. Da es sich nicht um stereoselektive Reaktionen handelt, entstehen Racemate; die Lösungen der Verbindungen zeigen demgemäß keine Drehung des polarisierten Lichtes.

Der 1-Methylsubstituent am Allyl-Liganden kann sowohl in der *syn*- als auch in der *anti*-Position, bezogen auf das zentrale H-Atom, gebunden sein. Im allgemeinen tritt beim Erwärmen (bevorzugt in Gegenwart eines Donormoleküls) durch Änderung des Bindungszustandes $\eta^3 \rightarrow \eta^1 \rightarrow \eta^3$

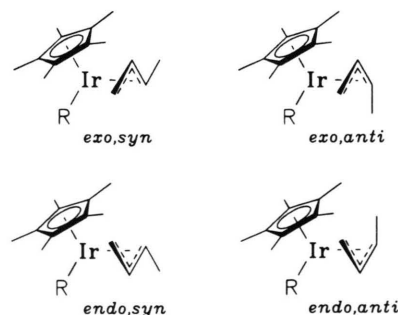
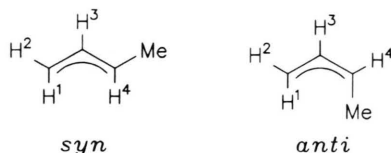


Abb. 1. Mögliche Isomere für die $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{1-methylallyl})\text{R}]$ -Komplexe.



eine Umwandlung des *anti*- in das thermodynamisch stabilere *syn*-Isomer auf [12]. Der umgekehrte Reaktionsweg kann photochemisch erzielt werden. Bei unseren Verbindungen war lediglich die thermische Isomerisierung zum *syn*-Produkt möglich. Da die Rotation um die Allyl-Metall-Bindung durch ihren π -Charakter gehindert ist, unterscheidet man zusätzlich *exo*- und *endo*-Konfiguration. Auch hier kann Energiezufuhr eine Isomerisierung bewirken [12–14]; diese bleibt jedoch bei **4–11** aus, was auf sterische Hinderung durch den σ -gebundenen Rest R schließen läßt, so daß fast ausschließlich die *exo*-Isomeren gefunden wurden.

Das im Falle von **4** erhaltene Produktgemisch setzt sich zu 75% aus dem *syn*- und zu 25% aus dem *anti*-Isomer zusammen. Das Hauptisomer kann mittels Kristallisation aus Hexan isoliert werden; eine dabei zusätzlich auftretende Racematspaltung konnte durch Röntgenbeugungsanalyse (nichtzentrosymmetrische Raumgruppe $P2_12_12_1$) belegt werden. Wichtige Strukturdaten von **4** sind

Tab. I. Atomparameter von **4**.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> _{eq}
Ir	0,09520(5)	0,45192(2)	0,33077(2)	1,52
C1	–0,0343(15)	0,5303(7)	0,4161(5)	2,28
C2	–0,1314(16)	0,4876(8)	0,4802(6)	3,07
C3	–0,2076(19)	0,5407(10)	0,5414(6)	4,34
C4	–0,1932(19)	0,6400(9)	0,5397(7)	2,77
C5	–0,1071(20)	0,6831(8)	0,4772(7)	3,02
C6	–0,0257(16)	0,6301(7)	0,4170(6)	2,34
C7	0,3684(14)	0,4979(7)	0,3603(6)	1,81
C8	0,3213(15)	0,4209(7)	0,4107(6)	2,06
C9	0,3047(15)	0,3395(6)	0,3598(6)	2,33
C10	0,3287(15)	0,3683(7)	0,2803(6)	2,21
C11	0,3744(15)	0,4639(8)	0,2794(5)	2,76
C12	–0,0678(18)	0,5273(8)	0,2447(6)	3,11
C13	–0,1009(17)	0,4285(7)	0,2419(6)	2,27
C14	–0,1665(17)	0,3837(8)	0,3131(7)	2,80
C15	–0,1846(19)	0,2775(8)	0,3168(10)	3,97
C16	0,4291(18)	0,5959(7)	0,3889(7)	2,66
C17	0,3185(19)	0,4202(9)	0,4997(7)	3,50
C18	0,2705(23)	0,2398(8)	0,3900(9)	4,83
C19	0,3306(23)	0,3052(10)	0,2078(8)	4,42
C20	0,4174(23)	0,5240(8)	0,2083(6)	4,52

Tab. II. Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in **4** (Z = Zentrum von Cp*).

Ir–C1	205,0(9)	C1–C2–C3	122,2(10)
Ir–C7	217,2(10)	C2–C3–C4	129,5(11)
Ir–C8	218,5(9)	C3–C4–C5	129,5(10)
Ir–C9	226,8(10)	C4–C5–C6	121,1(11)
Ir–C10	225,3(10)	C5–C6–C1	121,6(11)
Ir–C11	223,7(11)	C6–C1–C2	115,9(9)
Ir–Z	186,5(20)	C7–C8–C9	106,1(8)
Ir–C12	216,2(11)	C8–C9–C10	108,9(8)
Ir–C13	210,6(11)	C9–C10–C11	108,7(9)
Ir–C14	217,5(12)	C10–C11–C7	107,7(9)
C1–C2	142,9(13)	C11–C7–C8	108,4(8)
C2–C3	139,2(15)	C12–C13–C14	117,6(10)
C3–C4	140,9(18)	C13–C14–C15	120,1(11)
C4–C5	137,2(17)	C13–Ir–C12	38,8(4)
C5–C6	139,6(14)	C13–Ir–C14	39,3(4)
C6–C1	141,3(14)	C13–Ir–C1	105,3(4)
C7–C8	142,3(13)	C2–C1–Ir	122,3(7)
C8–C9	144,0(13)	C6–C1–Ir	121,8(7)
C9–C10	141,0(15)	C1–Ir–Z	122,7(20)
C10–C11	139,3(15)	C13–Ir–Z	131,9(20)
C11–C7	144,6(12)		
C12–C13	141,9(15)		
C13–C14	144,0(15)		
C14–C15	150,9(15)		

in Tab. I und II zusammengestellt, Abb. 2 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls.

Das Ir-Atom ist trigonal-planar von drei Liganden umgeben. Der σ -gebundene Phenylring steht annähernd senkrecht zu dieser Ebene. Die Bindungslänge Ir–C1 ist mit 205 pm nur geringfügig kürzer als in anderen $C_6H_5Ir(III)$ -Verbindungen [12, 15]. Das Ir-Atom sitzt aufgrund unterschiedlicher *trans*-Effekte des σ -Aryl- und des π -Allyl-Liganden nicht zentrosymmetrisch am Cp*-Ring. So weisen die dem Allyl-Liganden quasi gegenüberliegenden Ring-C-Atome C7 und C8 einen deutlich kürzeren Metall–C-Abstand auf als die anderen. Zusätzlich besteht ein weiterer, jedoch geringerer sterischer Effekt, der durch die Abstoßung des Cp*-Ringes und des 1-Methyl-Substituenten an der Allylgruppe hervorgerufen wird. Dieser hat zur Folge, daß C9 den größten Abstand zum Iridium besitzt. Der Allyl-Ligand ist so an das Metallatom gebunden, daß seine Spitze (C13), die den kürzesten Abstand zum Ir-Zentrum aufweist, zum Cp*-Liganden hinzeigt (*exo*-Isomer).

Die Strukturermittlung der übrigen Komplexe **5–11** gründet sich auf die NMR-Spektren. So kann von einer *exo*-Konfiguration ausgegangen werden, wenn das zentrale Proton H³ des Allyl-Liganden bei tiefstem Feld erscheint. Die Signal-

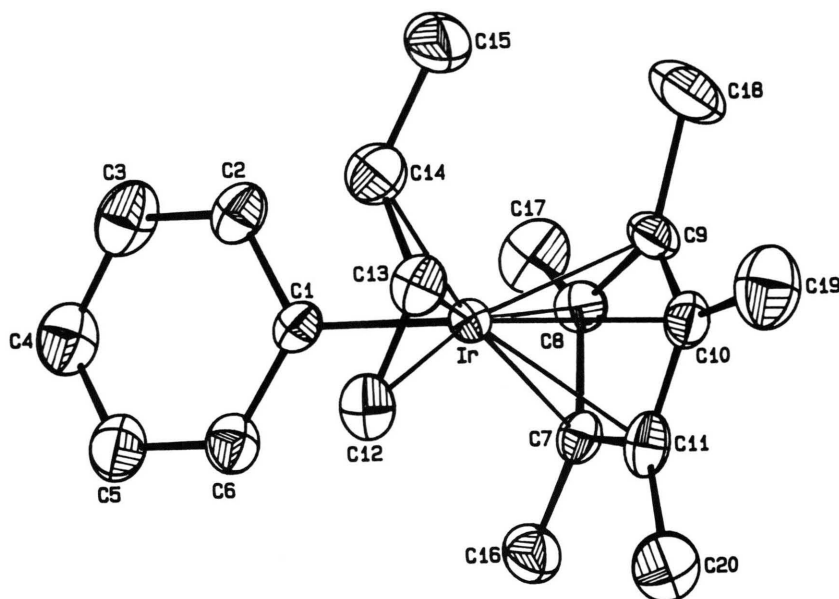


Abb. 2. ORTEP-Ansicht des Moleküls **4** ohne H-Atome.

struktur des benachbarten Protons H^4 gibt über die *syn-anti*-Konformation Auskunft. Anhand der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten wurde das Substitutionsmuster am Liganden R bestimmt. Die Daten sind in Tab. III zusammengefaßt.

NMR-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, daß die C–H-Aktivierung bei Toluol ausschließlich am aromatischen Ring erfolgt, wobei die *meta*- und *para*-Positionen statistisch betroffen sind (Verhältnis 2:1), während die *ortho*-Stellung offensichtlich aus sterischen Gründen nicht angegriffen wird. Wie bei **4** findet man auch bei **5** einen deutlichen Überschuß der *syn*-Form (3:1); eine Auftrennung in die verschiedenen Isomere gelang allerdings nicht.

Ähnliche Beobachtungen wurden im Falle des Anisols gemacht. Auch hier erfolgt der Angriff ausschließlich am Ring in *meta*- und *para*-Position; diesmal ist jedoch die *para*-Stellung durch den +M-Effekt der Methoxygruppe bevorzugt, was zu einem Isomenverhältnis von 1:1 führt. Eine Präkoordination des O-Atoms an das Iridiumzentrum scheidet offenbar aus; sie würde C–H-Aktivierung an der Methylgruppe bzw. der *ortho*-Position begünstigen. Die Reaktivität des Anisols ist etwas geringer als die von Benzol oder Toluol, was sowohl in der gegenüber dem Butadienkomplex **3** geringeren Ausbeute als auch in dem *syn/anti*-Iso-

merenverhältnis von 4:1 bei **6** zum Ausdruck kommt.

C–H-Aktivierungen von Heteroarenen wurden bislang noch kaum beobachtet [16]; wenn überhaupt eine derartige Reaktion erfolgte, so geschah sie in der 2-Stellung. Diese Position wurde in unserem System auch ausschließlich im Falle des Thiophens angegriffen. Die Reaktivität ist der des Anisols vergleichbar, was sich im ähnlichen Anteil von **3** am Produktgemisch und in einem *syn*-Anteil von 80% in **7** niederschlägt.

Überraschenderweise unterliegt Furan nicht nur einer C–H-Aktivierung in 2-Position mit einem in Analogie zum Thiophen deutlichen Überschuß der *syn*-Verbindung, sondern auch einer in 3-Stellung. Im letzten Fall entsteht überwiegend das *endo/anti*-Isomer, dessen Anteil an der Gesamtmenge von **8** allerdings gering ist.

Pyrrol zeichnet sich im Unterschied zu den anderen Fünfring-Heteroarenen durch eine von Organometallfragmenten leicht angreifbare NH-Bindung aus. Die resultierende hohe Reaktionsgeschwindigkeit bedingt eine vorwiegend kinetisch kontrollierte N–H-Aktivierung, was zu einem relativ hohen Anteil des kinetischen *anti*-Isomers in **9** führt (50%). Die Bildung des Konkurrenzproduktes **3** unterbleibt hier bei Raumtemperatur völlig. Senkt man allerdings die Reaktionstemperatur, so tritt letzteres wieder auf, und das Iso-

Tab. III. ^1H -NMR-Daten von **4** bis **11** (270 MHz; C_6D_6 ; δ -Werte).

Komplex	H^1	H^2	H^3	H^4	Me	Cp^*	R
4 <i>syn</i> ^a	1,90	2,85	3,51	2,41	1,40	1,52	7,27 (d, 2 H) 6,73–6,88 (m, 3 H)
5 <i>syn</i>	1,86	2,85	3,50	2,40	1,41	1,55	7,39 (s, 1 H); 7,41 (d, 2 H) 6,90 (d, 1 H); 7,01 (d, 2 H) 7,10 (t, 1 H); 2,40 (s, 3 H) 7,33 (d, 1 H)
6 <i>syn</i>	1,86	2,85 2,84	3,50	2,40	1,41 1,39	1,54 1,53	7,30 (dd, 1 H); 7,37 (d, 2 H) 7,18 (dt, 1 H); 6,88 (d, 2 H) 7,10 (t, 1 H); 3,59 (s, 3 H) 6,63 (ddd, 1 H) 3,56 (s, 3 H)
7 <i>syn</i>	2,12	2,85	3,43	2,70	1,45	1,53	7,12 (d, 1 H; 3 Hz) 6,78 (dd, 1 H; 5 Hz, 3 Hz) 6,52 (d, 1 H; 5 Hz)
8 <i>syn</i> ^b	2,14	2,79	3,35	2,67	1,47	1,63	7,74 (dd, 1 H; 2 Hz, 0,7 Hz) 6,53 (dd, 1 H; 2 Hz, 3 Hz) 6,03 (dd, 1 H; 3 Hz, 0,7 Hz)
8 <i>anti</i> ^{c,d}	2,62	3,05	2,43	3,60	1,00	1,62	7,55 (t, 1 H; 1,7 Hz) 6,27 (dd, 1 H; 1,7 Hz, 0,7 Hz) 6,96 (dd, 1 H; 1,7 Hz, 0,7 Hz)
9 <i>syn</i> ^b	2,12	2,86	3,45	2,65	1,47	1,68	6,58 (t, 1 H; 1,3 Hz) 6,18 (dd, 1 H; 1,3 Hz, 1,5 Hz) 6,08 (t, 1 H; 1,3 Hz) 3,27 (s, 3 H)
9 <i>syn</i> ^c	2,32	2,82	3,35	2,05	1,32	1,55	6,98 (m, 1 H) 5,95 (m, 1 H) 6,69 (m, 1 H) 3,48 (s, 3 H)
10 <i>syn</i>	2,27	3,02	3,86	2,90	1,47	1,35	6,77 (t, 2 H; 2,0 Hz) 6,64 (t, 2 H; 2,0 Hz)
10 <i>anti</i>	2,68	3,22	3,80	3,66	0,90	1,30	6,77 (t, 2 H; 2,0 Hz) 6,64 (t, 2 H; 2,0 Hz)
11 <i>syn</i>	– ^e	2,70	3,35	– ^e	1,40	1,64	

^a *syn*: $J(\text{H}^1, \text{H}^2) = 1 \text{ Hz}$; $J(\text{H}^1, \text{H}^3) = 9 \text{ Hz}$; $J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 6 \text{ Hz}$; $J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 9 \text{ Hz}$; $J(\text{H}^4, \text{HMe}) = 6 \text{ Hz}$; ^b 2-Position;
^c 3-Position; ^d *anti*: $J(\text{H}^1, \text{H}^2) = 1 \text{ Hz}$; $J(\text{H}^1, \text{H}^3) = 9 \text{ Hz}$; $J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 6 \text{ Hz}$; $J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 6 \text{ Hz}$; $J(\text{H}^4, \text{HMe}) = 6 \text{ Hz}$;
^e überlagert von anderen Signalen.

merenverhältnis verschiebt sich zugunsten der *syn*-Form.

Wird die reaktive Position am Stickstoff des Pyrrols durch eine Methylgruppe blockiert, nimmt die Reaktivität stark ab und wird der von gesättigten Verbindungen vergleichbar. Selbst nach drastischer Verlängerung der Reaktionszeit bleibt die Umsetzung unvollständig. Die geringe Bereitschaft von N-Methylpyrrol zur C–H-Aktivierung zeigt sich auch an der Produktverteilung. Der Anteil an **3** hat deutlich zugenommen, die Ausbeute an **10** beträgt nurmehr 4%. Eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur (-5°C) führt aus-

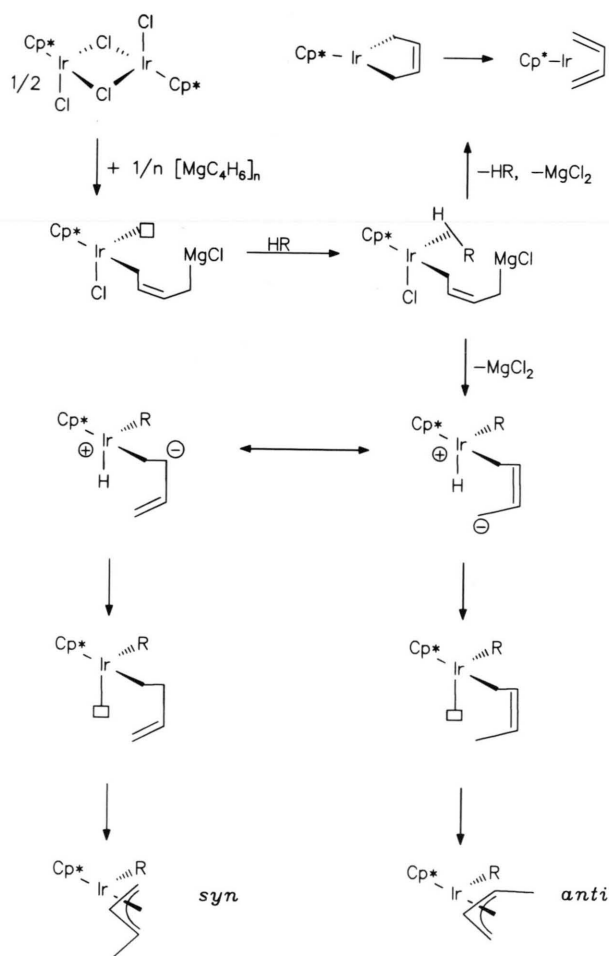
schließlich zum Angriff in 3-Stellung. Bei Raumtemperatur wurde dagegen nur die 2-Position angegriffen, und **10** entstand als *syn/anti*-Isomengemisch in der üblichen Verteilung. Temperaturerhöhung bewirkte Zersetzung. Eine derartige Einflußnahme der Temperatur auf die Reaktion wurde bei keinem anderen Agens beobachtet.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die 2-Position bei den hier behandelten Heteroarenen die bevorzugte Angriffsstelle bildet, diese jedoch im Falle des Methylpyrrols sterisch schwer zugänglich ist, was mit einer klaren Abnahme der Reaktivität einhergeht.

Tab. IV. Ausbeuten [%] der Komplexe **4–11** sowie **3**.

Agens RH	[Cp*Ir(C ₄ H ₇)R]	[Cp*Ir(C ₄ H ₆)] (3)	Quotient
Benzol	(4) 37	7	5,3
Toluol	(5) 36	20	1,8
Anisol	(6) 19	29	0,7
Thiophen	(7) 5	15	0,3
Furan	(8) 9–14	31	0,3–0,5
Pyrrol	(9) 15	0	$\rightarrow \infty$
N-Me-Pyrrol	(10) 4	14	0,3
Pentan	(11) 3	30	0,1

Die gesättigten Verbindungen zeigten gegenüber den aromatischen eine deutlich verringerte Aktivität. Dies drückte sich in der erforderlichen längeren Reaktionszeit ebenso aus wie in der im Vergleich zu **3** geringeren Ausbeute der Allylkomplexe. Wie bereits erwähnt, waren letztere im Falle

Abb. 3. Reaktionsschema für die Bildung von **3** sowie **4–11**.

von Cyclohexan und Tetrahydrofuran nur noch massenspektrometrisch nachweisbar. Die bei der Umsetzung von **1** mit **2** in Pentan neben **3** erhaltene Verbindung **11** erwies sich aufgrund des NMR-Spektrums als kompliziertes Isomerengemisch, da bereits das eingesetzte Pentan ein solches darstellte und der Angriff offenbar nicht gezielt erfolgt. Allerdings wurden nur *syn*-Methylallyl-Komplexe nachgewiesen. Im Falle von Methan schließlich konnte keine C–H-Aktivierung beobachtet werden.

Die Gegenüberstellung der Ausbeuten der Butadienverbindung **3** und der Allylkomplexe **4–11** in Tab. IV zeigt, daß ihre Bildung im Sinne einer Konkurrenzreaktion abläuft. In diesem Zusammenhang ist auch der Befund wichtig, daß sich **3** gegenüber RH inert verhält und sich weder thermisch noch photochemisch in die Allylkomplexe überführen läßt. Damit müssen für **3** und für die Allylspezies gemeinsame Vorstufen in einem früheren Stadium der Reaktion existieren. Die relativen Ausbeuten der Allylverbindungen laufen parallel mit der Reaktivität von RH sowie mit dem Anteil des *anti*-Isomeren im Reaktionsprodukt. Aufgrund dieser Erkenntnisse schlagen wir den in Abb. 3 wiedergegebenen Reaktionsmechanismus vor.

Das im zweiten Reaktionsschritt angelagerte Molekül RH bildet zunächst ein π -gebundenes Intermediat oder im Falle der Alkane (wie in Abb. 3 gezeigt) einen „side-on“- σ -Komplex. Nach Abspaltung von MgCl₂ wird die freie Koordinationsstelle entweder durch das Carbanion der C₄H₆-Einheit oder durch oxidative Addition von RH belegt. Im ersten Fall wird RH wieder abgespalten und über ein Metallacyclopenten-System **3** gebildet. Tritt dagegen H–R-Bindungsspaltung auf, kann entweder der Wasserstoff in einer raschen Reaktion auf das endständige Carbanionzentrum übertragen werden, was zum kinetischen *anti*-Produkt führt, oder es tritt Valenztautomerisierung der C₄-Kette zum stabileren sekundären Carbanion auf, das sich nach anschließender Protonübertragung in bekannter Weise [17] in den *syn*-Methylallyl-Komplex umlagert.

Abschließend sei erwähnt, daß das leichtere Rhodium im analogen System keinerlei Tendenz zur C–H-Aktivierung aufweist. Setzt man etwa [Cp*RhCl₂]₂ [9, 18] mit **1** in Toluol um, so entsteht [Cp*Rh(η^4 -C₄H₆)] (**12**) als Hauptpro-

dukt neben weiteren mehrkernigen Spezies, die bislang nicht näher charakterisiert wurden; dagegen gibt es keine Anzeichen für die Bildung eines zu **5** analogen Rhodiumkomplexes.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten sind unter Schutzgas und unter Verwendung absoluter und luftfreier Lösungsmittel durchzuführen. Als Trennmittel wurde neutrales Al_2O_3 (63–200 μm , 5% Wassergehalt) eingesetzt. Die chromatographischen Trennungen erfolgten bei tiefer Temperatur (-20°C) unter Einsatz eines UV-Detektors ($\lambda = 254\text{ nm}$) am Säulenausgang. Für die Gradientensublimation wurde ein 35 cm langes, 2 cm weites Schlenkrohr verwendet, umgeben von einem abnehmbaren Kupfermantel, der mit dem Schlenkrohr unten zusammen in das Heizbad eintaucht und am oberen Ende mit Wasser gekühlt wird. Da die Komplexe **4–11** als Isomerengemische in öliger Form anfielen, wurde ihre Zusammensetzung nicht durch C–H-Analyse, sondern massenspektrometrisch durch Hochauflösung des Molekül-Ions ermittelt (die angegebenen Werte beziehen sich jeweils auf das ^{193}Ir -Isotop).

1. $(\eta^4\text{-Buta-1,3-dien})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{iridium}$ (**3**) und $(\eta^3\text{-1-Methylallyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{phenyliridium}$ (**4**)

500 mg **1** werden in 60 ml Benzol vorgelegt und unter Rühren mit 400 mg (0,5 mmol) **2** versetzt. Nach 2 h wird das Reaktionsgemisch über Al_2O_3 unter Nachwaschen mit Hexan filtriert. Bei ca. 60°C werden **3** und **4** im Hochvakuum vom Produktgemisch sublimativ abgetrennt und anschließend mit Hexan chromatographiert, wobei **4** kurz vor **3** eluiert.

3: Ausbeute 27 mg (0,07 mmol; 7%); farblose Kristalle, Schmp. 85°C . – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 0,26 (2H), 1,97 (15H), 2,20 (2H), 4,53 ppm (2H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{Ir}$ (381,54)

Ber. C 44,07 H 5,55%,

Gef. C 44,43 H 5,53%.

Mol.-Masse 384 (MS).

4: Ausbeute 170 mg (0,37 mmol; 37%); das reine *syn*-Isomer bildet farblose Nadeln, Schmp. 125°C .

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{Ir}$ (459,65)

Ber. M 460,1742%,

Gef. M 460,1734%.

2. $(\eta^3\text{-1-Methylallyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{tolyliridium}$ (**5**)

Ansatz und Reaktionsführung wie bei 1., jedoch in Toluol. Vom Reaktionsgemisch wird mittels Gradientensublimation im Hochvakuum leichter flüchtiges **3** abgetrennt (Ausbeute 76 mg; 0,2 mmol; 20%). Der Sublimationsrückstand wird mit dem im unteren Teil des Gradientenrohres kondensierten Öl von **5** vereinigt; daraus gewinnt man **5** durch Aufnehmen in etwas Hexan, Filtration über eine 7 cm hohe Al_2O_3 -Schicht und Abziehen des Solvens im Vakuum als farbloses Öl. Ausbeute 170 mg (0,36 mmol; 36%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{Ir}$ (473,68)

Ber. M 474,1899%,

Gef. M 474,1907%.

3. $(\eta^3\text{-1-Methylallyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{methoxyphenyliridium}$ (**6**)

500 mg **1** werden in 60 ml Ether und 2 ml Anisol unter Rühren mit 400 mg (0,5 mmol) **2** versetzt. Nach 2 h wird das Reaktionsgemisch unter Nachwaschen mit Ether über Al_2O_3 filtriert. Das getrocknete Filtrat wird mit Hexan chromatographiert. Mit diesem Laufmittel werden zunächst 110 mg (0,29 mmol; 29%) **3** als breites Band eluiert; danach eluiert man mit einem Hexan-Ether-Gemisch und erhält nach Abziehen des Solvens im Vakuum **6** als gelbes Öl. Ausbeute 92 mg (0,19 mmol; 19%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{IrO}$ (489,68)

Ber. M 490,1848%,

Gef. M 490,1852%.

4. $(\eta^3\text{-1-Methylallyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{thienyliridium}$ (**7**)

500 mg **1** werden in 60 ml Ether und 3 ml frisch destilliertem Thiophen unter Rühren mit 400 mg (0,5 mmol) **2** versetzt. Nach 2 h filtriert man das Reaktionsgemisch unter Nachwaschen mit Hexan über Al_2O_3 . Das getrocknete Filtrat wird chromatographisch aufgetrennt. Mit Hexan eluiert man 57 mg (0,15 mmol; 15%) **3**, bevor mit einem Hexan-Ether-Gemisch **7** von der Säule gewaschen und nach Abziehen des Solvens als gelbes Öl erhalten wird. Ausbeute 23 mg (0,05 mmol; 5%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{IrS}$ (465,68)

Ber. M 466,1306%,

Gef. M 466,1304%.

5. (η^3 -1-Methylallyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)furyliridium (**8**)

Reaktion und Aufarbeitung in Analogie zu 4. Neben 188 mg (0,31 mmol; 31%) **3** erhält man **8** als fast farbloses Öl. Ausbeute 63 mg (0,14 mmol; 14%).

$C_{18}H_{25}IrO$ (449,62)

Ber. M 450,1535%,

Gef. M 450,1508%.

6. (η^3 -1-Methylallyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-1-pyrrolyliridium (**9**)

Reaktion und Aufarbeitung in Analogie zu 4. Man erhält **9** als gelbliches Öl. Ausbeute 68 mg (0,15 mmol; 15%).

$C_{18}H_{26}IrN$ (448,63)

Ber. M 449,1695%,

Gef. M 449,1692%.

7. (η^3 -1-Methylallyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-N-methylpyrrolyliridium (**10**)

Reaktion und Aufarbeitung in Analogie zu 4., lediglich die Reaktionszeit wird auf drei Tage ausgedehnt. Neben 53 mg (0,14 mmol; 14%) **3** erhält man **10** als gelbliches Öl. Ausbeute 18 mg (0,04 mmol; 4%).

$C_{19}H_{28}IrN$ (462,66)

Ber. M 463,1851%,

Gef. M 463,1844%.

8. (η^3 -1-Methylallyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)pentyliridium (**11**)

500 mg **1** werden in 60 ml Pentan vorgelegt und unter Rühren mit 400 mg (0,5 mmol) **2** versetzt. Nach einem Tag wird das Reaktionsgemisch unter Nachwaschen mit Hexan über Al_2O_3 filtriert. Nach Abziehen des Solvens wird **3** durch Sublimation im Hochvakuum abgetrennt (Ausbeute 114 mg; 0,30 mmol; 30%). Der Sublimationsrückstand wird mit Hexan chromatographiert; aus der zuerst eluierten Zone erhält man **11** als farbloses Öl. Ausbeute 14 mg (0,03 mmol; 3%).

$C_{19}H_{33}Ir$ (453,69)

Ber. M 454,2212%,

Gef. M 454,2216%.

9. (η^4 -Buta-1,3-dien)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium (**12**)

Bei $-75^\circ C$ wird unter Rühren zu einer Suspension von 1 g **1** in 50 ml Toluol eine Suspension von

618 mg (1 mmol) $[Cp^*RhCl_2]_2$ in 100 ml Toluol getropft. Man läßt langsam auf R.T. aufwärmen und setzt den Reaktionskolben anschließend 0,5 h einem Ultraschallbad aus. Sodann wird das Reaktionsgemisch unter Nachwaschen mit Ether über eine 4 cm hohe Schicht Al_2O_3 filtriert. Nach Abziehen des Solvens chromatographiert man mit Pentan; aus der ersten gelben Fraktion erhält man 357 mg (1,22 mmol; 61%) **12** in Form gelber Kristalle, Schmp. $86^\circ C$. – 1H -NMR (C_6D_6): 0,67 (2H), 1,93 (2H), 1,96 (15H), 4,5 ppm (2H).

$C_{14}H_{21}Rh$ (292,23)

Ber. C 57,54 H 7,24%,

Gef. C 57,18 H 7,04%.

Mol.-Masse 292 (MS).

10. Röntgenstrukturanalyse von **4**

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle; $a = 7,362(4)$, $b = 14,139(5)$, $c = 16,841(2)$ Å; $V = 1753,08$ Å³, $\rho = 1,741$ g cm⁻³. Die Messung erfolgte mit einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ bei 170 K unter Verwendung von MoK_α -Strahlung (Graphitmonochromator) nach der ω -Scan-Methode. Von 2156 symmetrieunabhängigen Reflexen ($1^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$) wurden 2072 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ für die Verfeinerung verwendet; 198 verfeinerte Parameter, $R = 0,030$; max. Restelektronendichte $0,82$ e Å⁻³. DIFABS-Absorptionskorrektur; Auswerteprogramme: SHELX-76 und SHELXS-86. Die Wasserstoffatome wurden teils lokalisiert, teils dem Strukturmodell auf die berechneten, idealen Positionen ($d_{C-H} = 108$ pm) mit konstantem Temperaturfaktor ($U_{iso} = 0,08$ Å²) hinzugefügt*.

Dank

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

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58282, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] XXI. Mitteilung: J. Müller, P. Escarpa Gaede, K. Qiao, *J. Organomet. Chem.* **480**, 213 (1994).
- [2] K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* **113**, 201 (1976).
- [3] R. L. Harlow, P. J. Krusic, R. J. McKinney, S. S. Wrexford, *Organometallics* **1**, 1506 (1982).
- [4] H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* **99**, 745 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 723 (1987).
- [5] J. Müller, K. Qiao, M. Siewing, B. Westphal, *J. Organomet. Chem.* **458**, 219 (1993).
- [6] J. Müller, T. Akhnoukh, J. Pickardt, M. Siewing, B. Westphal, *J. Organomet. Chem.* **459**, 325 (1993).
- [7] A. E. Shilov: Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes, D. Reidel, Boston 1984; R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **85**, 245 (1985); C. L. Hill, Activation and Functionalization of Alkanes, Wiley, New York (1989); W. D. Jones, F. J. Feher, *Acc. Chem. Res.* **22**, 91 (1989); J. A. Davies, P. L. Watson, J. F. Liebman, A. Greenberg, Selective Hydrocarbon Activation, VCH Publ., New York (1990).
- [8] W. D. McGhee, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 4246 (1988).
- [9] J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5970 (1969).
- [10] L. A. Oro, *Inorg. Chim. Acta* **21**, L6 (1977).
- [11] A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 352 (1982).
- [12] J. B. Wakefield, J. M. Stryker, *Organometallics* **9**, 2428 (1990).
- [13] E. B. Tjaden, J. M. Stryker, *Organometallics* **11**, 16 (1992).
- [14] U. Koelle, B.-S. Kang, T. P. Spaniol, U. Englert, *Organometallics* **11**, 249 (1992).
- [15] J. S. Merola, *Organometallics* **8**, 2975 (1989); J. A. Miguel-Garcia, H. Adams, N. A. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 131.
- [16] H. E. Selnau, J. S. Merola, *Organometallics* **12**, 1538 (1993); dort weitere Zitate.
- [17] M. L. H. Green, P. L. Nagy, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3220; H. Lehmkuhl, J. Grundke, R. Mynott, *Chem. Ber.* **116**, 176 (1983); P. Barabotti, P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, F. Nuti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2517.
- [18] B. L. Booth, R. N. Hazeldine, M. Hill, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1299.