

RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT HEIDELBERG
ORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT

Insertionsreaktionen von
Dicarbonylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I)

DIPLOMARBEIT

vorgelegt

von

Volker R. Sporys

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 1996 bis Oktober 1996 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Peter Hofmann am Organisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Peter Hofmann

für die interessante Aufgabenstellung, die Betreuung der Diplomarbeit und die immer freundliche Zusammenarbeit.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne un-erlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

Heidelberg, den 20.11.96

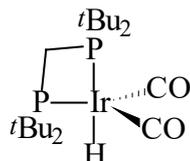
Inhaltsverzeichnis

I Zusammenfassung	1
II Einleitung und Aufgabenstellung	3
1 Hydroformylierung	3
1.1 Zweck und Bedeutung	3
1.2 Historische Entwicklung der Katalysatoren	3
1.3 Mechanismus	5
2 Kontrolle der Regiochemie	8
3 Dicarboxylhydrido[η^2 -bis(di- <i>t</i> -butylphosphino)methan]iridium(I)	12
3.1 Vorbemerkungen	12
3.2 Bis(di- <i>t</i> -butylphosphino)methan als Ligand	12
3.3 Molekülstruktur von Dicarboxylhydrido[η^2 -bis(di- <i>t</i> -butylphosphino)methan]iridium(I)	13
4 Offene Fragen	17
5 Zielsetzung	18
III Allgemeiner Teil	19
1 Syntheseoptimierung von Dicarboxylhydrido[η^2 -bis(di- <i>t</i> -butylphosphino)methan]iridium(I)	19
2 Insertionsversuche mit Ethen	21
2.1 Thermochemische Betrachtungen	21
2.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	25
2.3 Synthese und Eigenschaften von Carbonylethyl[η^2 -bis(di- <i>t</i> -butylphosphino)methan]iridium(I)	27
2.4 Alternative Synthesestrategie zur Darstellung von Carbonylethyl[η^2 -bis(di- <i>t</i> -butylphosphino)methan]iridium(I)	30
2.5 Molekülstruktur von Carbonylethyl[η^2 -bis(di- <i>t</i> -butylphosphino)methan]iridium(I) im Kristall	33
2.6 Umsetzung von Carbonylethyl[η^2 -bis(di- <i>t</i> -butylphosphino)methan]iridium(I) mit Kohlenmonoxid	37
3 Insertionsversuche mit substituierten Alkenen	43
3.1 Vorbemerkungen	43
3.2 Experimentelle Ergebnisse	44
4 Insertionsversuche mit substituierten Alkinen	47
4.1 Vorbemerkungen und Thermochemie	47
4.2 Experimentelle Ergebnisse	50
5 Ausblick	50

IV Experimenteller Teil	52
1 Allgemeine Arbeitstechnik	52
2 Methoden der Charakterisierung	52
2.1 Kernresonanz-Spektroskopie	52
2.2 Infrarot-Spektroskopie	53
2.3 Elementaranalyse	54
2.4 Bestimmung des Schmelzpunkts	54
3 Arbeitsvorschriften	54
3.1 Dicarboxylhydrido[η^2 -bis(di- <i>t</i> -butylphosphino)methan]iridium(I)	55
3.2 Ethyllithium (optimierte Synthese für geringe Mengen)	56
3.3 Insertionen mit Ethen	56
3.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für Reaktionen unter Druck	56
3.3.2 Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung	57
3.3.3 Kernresonanz-Spektren	57
3.4 Carbonylethyl[η^2 -bis(di- <i>t</i> -butylphosphino)methan]iridium(I)	58
3.5 Carbonylhydrido[η^2 -bis(di- <i>t</i> -butylphosphino)methan]iridium(I) neben Carbonylethyl[η^2 -bis(di- <i>t</i> -butylphosphino)methan]iridium(I)	60
3.6 Dicarboxylethyl[η^2 -bis(di- <i>t</i> -butylphosphino)methan]iridium(I)	61
3.6.1 Kernresonanz-Spektren bei -40 °C	61
3.6.2 Kernresonanz-Spektren bei Raumtemperatur	62
3.6.3 Kernresonanz-Spektren bei Raumtemperatur nach 7 d	63
3.7 Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Insertionsversuche	63
3.7.1 Vorversuche im NMR-Rohr	63
3.7.2 Versuche bei erhöhter Temperatur	64
3.8 Insertion von Maleinsäureanhydrid	65
4 Röntgenstrukturanalyse von Carbonylethyl[η^2 -bis(di- <i>t</i> -butylphosphino)methan]iridium(I)	65
V Abkürzungsverzeichnis	69
1 Verwendete Abkürzungen im Text	69
2 Verwendete Abkürzungen in den IR-Spektren	70
3 Verwendete Abkürzungen in den NMR-Spektren	70
VI Dank	71
VII Literaturverzeichnis	72

I Zusammenfassung

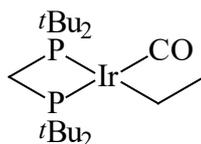
Der Komplex Dicarboxylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I), Ir(dtbpm)(CO)₂H, weist eine Struktur auf, wie sie bei Intermediaten eine Rolle spielt, die bei technischen Hydroformylierungsprozessen mit Rhodiumkatalysatoren zum Einsatz kommen. Er wurde im Rahmen der Dissertation von A. Maier synthetisiert und war Ausgangsverbindung der Untersuchungen dieser Diplomarbeit.



Die Möglichkeiten einer Optimierung der Darstellung von Ir(dtbpm)(CO)₂H im Hinblick auf eine Verbesserung der Ausbeuten werden untersucht und diskutiert.

Die Insertion eines Olefins in die Metall-Wasserstoff-Bindung hat entscheidende Bedeutung für die Produktverteilung bei der Hydroformylierung. Die Festlegung der Regiochemie im Insertionsschritt ist aber bis heute nicht richtig verstanden. Iridium-Komplexe als die schwereren Homologen technisch eingesetzter Rhodium-Katalysatoren sollten geeignet sein, als Modellverbindungen bei Untersuchungen zum Insertionsschritt zu dienen.

Für eine Insertion von Ethen in die Metall-Wasserstoff-Bindung von Ir(dtbpm)(CO)₂H werden die thermodynamischen Voraussetzungen analysiert. Dicarboxylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) wird bei verschiedenen Drücken mit Ethen umgesetzt, wobei stets mehrere Produkte erhalten werden. Die Hauptprodukte können spektroskopisch identifiziert werden. In diesem Rahmen wurde Carbonylethyl[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I), Ir(dtbpm)(CO)Et, auf zwei unabhängigen Wegen synthetisiert, spektroskopisch charakterisiert und durch Elementaranalyse abgesichert. Eine Röntgenstrukturanalyse weist das Molekül als planar-quadratischen Komplex aus, der im Kristall fehlgeordnet ist.



Ir(dtbpm)(CO)Et wurde mit Kohlenmonoxid umgesetzt, um das erwartete Primärprodukt der Insertionsreaktion von Ir(dtbpm)(CO)₂H mit Ethen auf unabhängigem Weg darzustellen.

len. Selbst bei tiefer Temperatur erhält man jedoch wenigstens zwei Produkte im Gemisch. Die NMR- und IR-spektroskopischen Ergebnisse dieses Versuchs werden diskutiert.

$\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ wird bezüglich der Insertion von weiteren substituierten Olefinen untersucht. Ist deren Reaktivität ausreichend für eine Umsetzung, so erhält man stets mehrere Produkte, von denen bisher keines in Substanz isoliert werden konnte. Eine Ausnahme mag vielleicht in der Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid gefunden worden sein. Nach NMR-spektroskopischem Befund erhält man nach quantitativer Umsetzung des eingesetzten $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ nur ein Produkt. Dessen Isolierung und Charakterisierung hätte jedoch den zeitlichen Rahmen dieser Arbeit gesprengt.

Stellvertretend für die Insertion von substituierten Alkinen in die Metall-Wasserstoff-Bindung von $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ werden die thermodynamischen Voraussetzungen für die Insertion von Acetylen abgeschätzt. $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ wird bezüglich der Insertion von verschiedenen Alkinen unter Variation der Reaktionsbedingungen untersucht. In den Fällen in denen eine Reaktion zu beobachten ist, war bisher eine Isolierung oder eindeutige Identifizierung einzelner Insertionsprodukte wegen der erhaltenen Produktvielfalt nicht möglich.

II Einleitung und Aufgabenstellung

1 Hydroformylierung

1.1 Zweck und Bedeutung

Die Reaktion von Alkenen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu einem entsprechenden Aldehyd wird *Hydroformylierung*¹ oder auch *Oxo-Synthese* genannt. Sie wird in der Hauptsache von Cobalt- und Rhodiumverbindungen katalysiert:

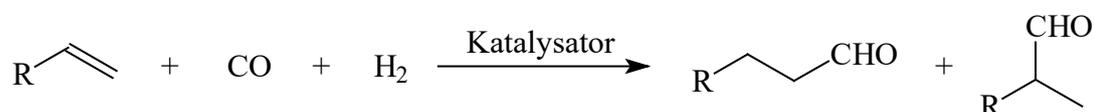


Abbildung 1: Bruttoreaktionsgleichung für die Hydroformylierung.

Diese Reaktion wurde 1938 von O. Roelen entdeckt und ist die älteste und dem Volumen nach bedeutendste katalytische Reaktion mit Alkenen. Am wichtigsten ist die Überführung von Propen in Butyraldehyd, der entweder gleich zu Butanol weiterhydriert oder über eine Aldolkondensation zu 2-Ethylhexanol (2-EH) verarbeitet wird.² Mehr als 6 Millionen Tonnen Aldehyde und Aldehyd-Derivate, hauptsächlich Alkohole, werden auf diese Weise jährlich hergestellt, wodurch die Oxo-Synthese zum wichtigsten industriellen Verfahren wird, bei dem Metallcarbonylkomplexe als Katalysatoren eingesetzt werden.³

Der Name Hydroformylierung kommt daher, daß formal ein Wasserstoffatom und eine Formylgruppe (–CHO) an eine C=C-Doppelbindung addiert werden. Im Ergebnis wird die Kohlenstoffkette um ein Kohlenstoffatom verlängert und es wird ein Sauerstoffatom in das Molekül eingeführt.*¹ Der Vorgang bewirkt gleichzeitig eine Funktionalisierung der vergleichsweise reaktionsträgen Olefine.

1.2 Historische Entwicklung der Katalysatoren

Der 1938 von Roelen entdeckte und von der Ruhrchemie AG eingeführte Prozeß wurde durch Cobaltverbindungen katalysiert. Unter den Reaktionsbedingungen entsteht als aktive Form des Katalysators Cobalttetracarbonylwasserstoff, der mit dem eingesetzten Dicobaltoctacarbonyl im Gleichgewicht steht.⁴

*¹ Der direkte Einbau von molekularem Kohlenmonoxid in organische Substrate gehört zu den wichtigsten Prozessen der organischen Synthese und wird *Carbonylierung* genannt.



Abbildung 2: Vorgelagertes Gleichgewicht beim Cobaltkatalysator.

Nicht zuletzt um die allzu hohen Drücke von 250 bis 450 bar zu vermeiden, die unter anderem nötig waren, um eine dauerhafte Stabilität des Cobalttetracarbonylwasserstoffs⁵ unter den Reaktionsbedingungen zu gewährleisten, wurden später komplexbildende Phosphine und Phospite zugesetzt. Die von Shell verwendeten modifizierten Cobalt-Phosphin-Katalysatoren gehören zum Typ $\text{Co}(\text{PBU}_3)(\text{CO})_3\text{H}$ und finden ihren Einsatz vor allem dort, wo Alkohole die bevorzugten Oxo-Produkte sind.³

Die bedeutendste Katalyse-Variante besteht im Einsatz von Rhodiumcarbonylen allein oder zusammen mit Phosphinen anstelle konventioneller Cobalt-Katalysatoren. 1968 setzte Wilkinson $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{H}$ als Katalysator ein, der 1975 bei Union Carbide erstmals großtechnisch zum Einsatz kam. Durch den Wechsel des Zentralmetalls machte man sich die Vorteile eines niedrigen Reaktionsdruckes zwischen 7 und 25 bar und einer vereinfachten Aufarbeitung der Reaktionsprodukte zunutze.⁴

Eine weitere Verbesserung dieses sogenannten LPO-Verfahrens konnte 1984 durch die Ruhrchemie AG/Rhône-Poulenc dadurch erreicht werden, daß der Triphenylphosphin-Ligand durch *m*-Sulfonierung in der Phenylgruppe modifiziert wurde. Der damit wasserlösliche Katalysator kann durch einfache Phasentrennung vom Reaktionsprodukt entfernt werden.⁴ Nicht zuletzt um diese Technologie weiter auszubauen und variieren zu können, werden derzeit Alternativen untersucht, um die Phosphinliganden in den Katalysatoren gezielt wasserlöslich zu machen.⁶

Der neuste Trend in der Evolution der Katalysatoren geht in Richtung chelatisierender Phosphitliganden. Sie sind einfacher zu synthetisieren, weniger empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und zudem billiger als Phosphine.⁷ Ihre erhöhte Basizität läßt auf gesteigerte *n/i*-Ausbeuten hoffen.^{*)} Van Leeuwen veröffentlichte 1995 die erste Kristallstruktur eines Vertreters dieser Klasse von hochregioselektiven Katalysatoren,⁸ die mittlerweile auch von anderen Autoren intensiv untersucht werden.⁹

*) Man vergegenwärtige sich die geringe Basizität von unsubstituiertem Phosphan mit $\text{pK}_B(\text{PH}_3) = 26$, respektive $\text{pK}_S(\text{PH}_4^+) = -12$, im Vergleich etwa mit Ammoniak mit $\text{pK}_B(\text{NH}_3) = 4.75$, respektive $\text{pK}_S(\text{NH}_4^+) = 9.25$. Die Basizität kann jedoch nur ein grobes Maß für die Metall-Phosphor-Wechselwirkung im Komplex sein, aussagekräftiger wäre z. B. eine synergetische Betrachtung von σ -Hinbindungs- und π -Rückbindungsanteilen. Zu der Problematik der *n/i*-Selektivität siehe Abschnitt 2 in diesem Kapitel (Seite 8).

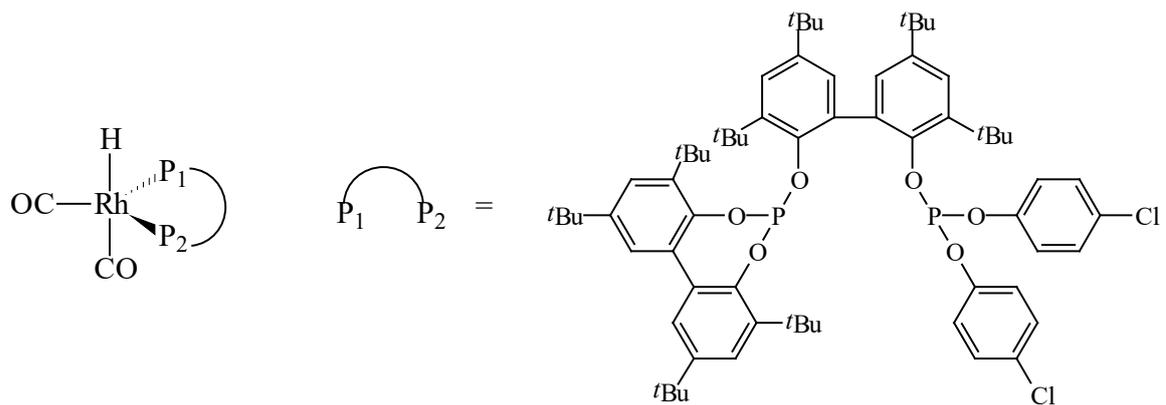


Abbildung 3: Strukturformel des Chelat-Bisphosphit-Katalysators von van Leeuwen. Beide Phosphoratome besetzen äquatoriale Positionen in einer verzerrten trigonalen Bipyramide.

Gemeinsames Strukturmerkmal aller wirtschaftlich bedeutenden Katalysatoren ist also ein Übergangsmetall der 9. Gruppe in der Oxidationsstufe +I, das in seiner Koordinationssphäre mindestens einen Carbonyl- und einen Hydridliganden trägt.

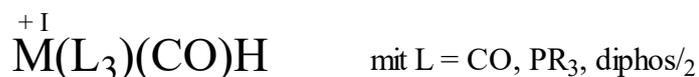


Abbildung 4: Typische Katalysator-/Precursorstruktur.

1.3 Mechanismus

1960 formulierten Heck und Breslow erstmals einen Mechanismus für das unmodifizierte Cobalt-System.¹⁰ Der damals vorgeschlagene katalytische Kreisprozeß ist heutzutage weitgehend akzeptiert und wurde von Wilkinson auf die Rhodium-Systeme übertragen. $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{H}$ wird dabei nur für einen Precursor (Vorstufe) gehalten, der über mehrere Gleichgewichtsreaktionen $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2\text{H}$ als aktive Spezies bildet.^{11, 12} In der folgenden Übersicht wird das koordinierende Phosphin mit P abgekürzt. Werden chelatisierende Diphosphine oder -phosphite eingesetzt, dann müssen die Phosphorzentren („P“) in der Regel im ganzen Schaubild *cis* zueinander stehen.

Erneute Aufnahme von Kohlenmonoxid schafft einen stabilen, koordinativ gesättigten 18-Valenzelektronenkomplex („Sackgassen“-Gleichgewicht); oder er nimmt unter Erhöhung der Oxidationsstufe des Metalls von +I auf +III molekularem Wasserstoff auf (*oxidative Addition*). *Reduktive Eliminierung* *) des Aldehyds und Aufnahme von Kohlenmonoxid schließen den Zyklus.

In der Diskussion steht auch zuweilen ein assoziativer Reaktionsweg, in Abbildung 5 nur durch einen gestrichelten Pfeil angedeutet. Hier koordiniert das angreifende Olefin direkt an den 18-Valenzelektronenkomplex $\text{RhP}_2(\text{CO})_2\text{H}$ und insertiert rasch und irreversibel. Dieser Mechanismus spielt aber, wenn überhaupt, nur eine Rolle bei sehr hohen Konzentrationen von Katalysator und Phosphin.³

Abschließend seien noch einige Bemerkungen zur Insertion in die Metall-Wasserstoff-Bindung gemacht. Die Rückreaktion wird *β-Hydrideliminierung* oder kurz *β-Eliminierung* genannt und ist häufig verantwortlich für die Zersetzung von σ -Alkylkomplexen mit β -ständigem Wasserstoff. Beiden Grundreaktionen gemeinsam ist ihre Reversibilität, in Abbildung 5 durch einen Gleichgewichtspfeil angedeutet, und daß bei ihnen die formale Oxidationsstufe des Metalls erhalten bleibt. Die Reaktion verläuft über eine Übertragung von Wasserstoff auf das Kohlenstoffatom, welches das β -C-Atom des neuen Alkyls wird; man kann darin auch eine 1,2-Hydridverschiebung sehen. Gewöhnlich wird ein Vierzentren-Übergangszustand postuliert:

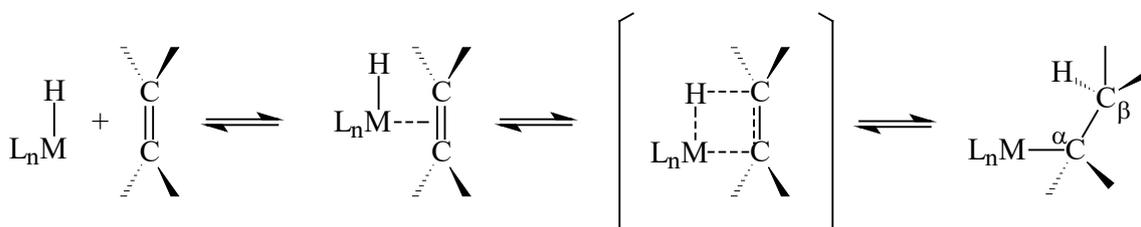


Abbildung 6: Vereinfachte mechanistische Vorstellung der Teilschritte bei der Insertion/ β -Eliminierung.

Selbstverständlich ist der in Abbildung 6 angedeutete Mechanismus nicht der einzig mögliche. Vielmehr werden auch andere Möglichkeiten wie 1,3-Hydridverschiebungen im Zusammenhang mit Allylkomplexen oder in besonderen Fällen radikalische Mechanismen diskutiert.¹⁴ Eine detaillierte theoretische Auseinandersetzung mit verschiedenen mechanistischen Möglichkeiten bei der Insertion von Ethylen in eine Platin-Wasserstoff-Bindung auf der Basis von Extended-Hückel-Rechnungen¹⁷ findet sich bei Thorn und Hoffmann.¹⁸ Betrachtet wird dort Platin(II) mit der Elektronenkonfiguration d^8 . Da es sich bei den in

*) Formal handelt es sich dabei um die Umkehr der oxidativen Addition, wobei sich die Oxidationsstufe des Metalls grundsätzlich um zwei Einheiten vermindert.

dieser Arbeit untersuchten Iridium(I)-verbindungen ebenfalls um d^8 -konfigurierte Metallkomplexe handelt, sollten die Überlegungen von Thorn und Hoffmann qualitativ übertragbar sein.

2 Kontrolle der Regiochemie

Wird nicht Ethylen bei der Hydroformylierung eingesetzt, sondern ein monosubstituiertes endständiges Olefin wie beispielsweise Propen, so erhält man gemäß Abbildung 1 zwei Isomere. Das Verhältnis von linearem (n -) zu verzweigtem (iso -, i -) Produkt ist dabei von entscheidender Bedeutung und wird gemeinhin als n/i -Verhältnis bezeichnet. Aus kinetischen Gründen ist bereits der n -Aldehyd vor dem i -Aldehyd begünstigt.⁴ Das Ziel ist in der Regel, möglichst ausschließlich das wertvollere n -Produkt herzustellen.

Selbstverständlich haben die äußeren Reaktionsbedingungen wie Temperatur und die Partialdrücke von Wasserstoff und vor allem von Kohlenmonoxid einen starken Einfluß auf das n/i -Verhältnis.³ Da den Variationsmöglichkeiten hier aber Grenzen gesetzt sind, ist die Steuerung über den Katalysator weit praktikabler.

Der Einsatz Phosphin-modifizierter Katalysatoren gegenüber den reinen Carbonylwasserstoffspezies bewirkt bereits ein günstigeres n/i -Verhältnis.⁴ Dieses Indiz war Anlaß genug zu versuchen, die Möglichkeiten einer Modifizierung des Phosphor-Ligandsystems weiter auszuschöpfen. Je geringer der Partialdruck von Kohlenmonoxid und je höher die Konzentration von komplexierendem Phosphin ist, desto eher kann das Metallzentrum dem Olefin nur eine sterisch belastete Umgebung anbieten. Unter diesen Umständen scheint es verständlich, wenn man zunehmend das im Komplex sterisch anspruchslosere lineare Produkt erhält.

Offensichtlich kommt es also darauf an, dem insertierenden Olefin eine möglichst maßgeschneiderte Umgebung vorzugeben. In diesem Zusammenhang hat Casey eine ganze Reihe von Diphosphinen (Beispiele in Abbildung 7) mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen untersucht. Er ordnete ihnen einen sogenannten natürlichen Chelatisierungswinkel („*natural bite angle*“) zu. Man versteht darunter denjenigen Winkel β_n am Metall, unter dem sich ein Chelatkomplex ausbilden würde, der nur durch das Gerüst des Liganden und nicht durch Metallvalenzen bestimmt wird. Diese Definition macht β_n unabhängig von elektronischen Vorgaben durch ein Metallzentrum und basiert ausschließlich auf sterischen Überlegungen. Zusätzlich erlauben die Kraftfeldrechnungen durch Konstruktion von Potentialenergie diagrammen (Spannungsenergie versus Winkel), Aussagen über die Flexibilität der untersuchten Chelatliganden zu machen.¹⁹

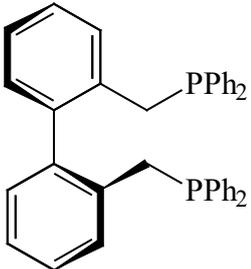
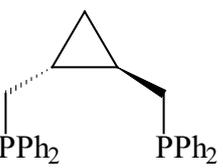
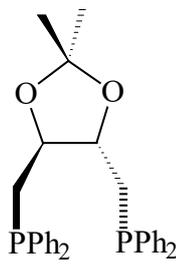
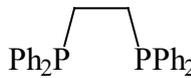
	BISBI (Kodak)	T-BDCP (Rhône-Poulenc)	DIOP	dppe (DIPHOS)
				
β_n	113°	107°	102°	85°
	(92-155°)	(93-131°)	(90-120°)	(70-95°)
n/i	66.5	12.1	8.5	2.1

Abbildung 7: n/i -Verhältnis als Funktion des natürlichen Chelatisierungswinkels β_n . In Klammern angegeben sind diejenigen Winkel, die unter Aufwendung von weniger als 3 kcal/mol (13 kJ/mol) zusätzlicher Spannungsenergie noch erreicht werden können. $n/i = n(\text{Heptanal})/n(2\text{-Methylhexanal})$.¹³

Casey fand 1992 bei der Hydroformylierung von 1-Hexen mit $\text{Rh}(\text{diphos})(\text{CO})_2\text{H}$, welches *in situ* unter 1:1 CO/H_2 generiert wurde, einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen dem prozentualen Anteil von n -Aldehyd und β_n (Abbildung 7). Im Brennpunkt seiner Untersuchungen stand dabei das Verhalten des „heißen“ 16-Valenzelektronenfragments $\text{Rh}(\text{diphos})(\text{CO})\text{H}$. Die Umwandlung des im Katalysezyklus folgenden Rhodium-Hydrid-Alken-Komplexes in einen primären oder einen sekundären Rhodium-Alkyl-Komplex im Insertionsschritt verläuft so schnell, daß eine direkte Beobachtung des Alken-Komplexes bisher unmöglich war. Da selbst die Isolierung des Precursors $\text{Rh}(\text{BISBI})(\text{CO})_2\text{H}$ (18-Valenzelektronen) fehlschlug, wurde dessen Iridium-Analogon synthetisiert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.¹³

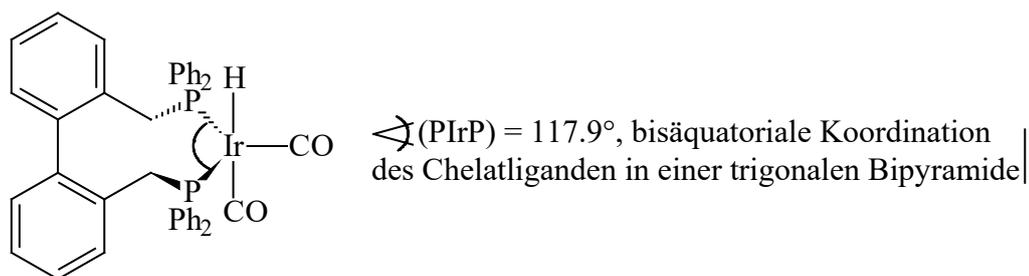


Abbildung 8: Struktur von $\text{Ir}(\text{BISBI})(\text{CO})_2\text{H}$ (schematisch). NMR- und IR-Spektren sprechen für eine fluktuierende Struktur in Lösung.¹³ Im ebenfalls untersuchten $\text{Ir}(\text{dppf})(\text{CO})_2\text{H}$ besetzt der Chelatligand eine apicale^{*)} und eine äquatoriale Koordinationsstelle.^{#)}

1995 gelang es Casey durch Deuterierungsexperimente nachzuweisen, daß zumindest unter milden Bedingungen der Insertionsschritt irreversibel verläuft. Will man nämlich im Insertionsschritt die Ursachen für n/i -Selektivitäten suchen, so muß man sicherstellen, daß die beobachteten n/i -Verhältnisse nicht letztendlich Ergebnisse eines thermodynamischen Gleichgewichts sind, welches sich durch wiederholte Insertion und β -Eliminierung einstellen konnte. Die Regiochemie der Hydroformylierung wäre dann nämlich abhängig von einem Gleichgewichtsverhältnis von Rhodium- n -Alkyl- und - i -Alkylspezies und von deren relativen Carbonylierungsraten, und die Bemühungen um gezielte sterische (oder elektronische) Vorgaben für das koordinierende Olefin, die ja nichts anders sind als der Versuch, eine kinetische Kontrolle im Insertionsschritt auszuüben, wären vergebliche Mühe.²⁰

^{*)} apex (lateinisch) = Spitze, Gipfel.

^{#)} Vergleiche dazu die Molekülstruktur von Dicarboxylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) in Abschnitt 3.3 dieses Kapitels (Seite 14).

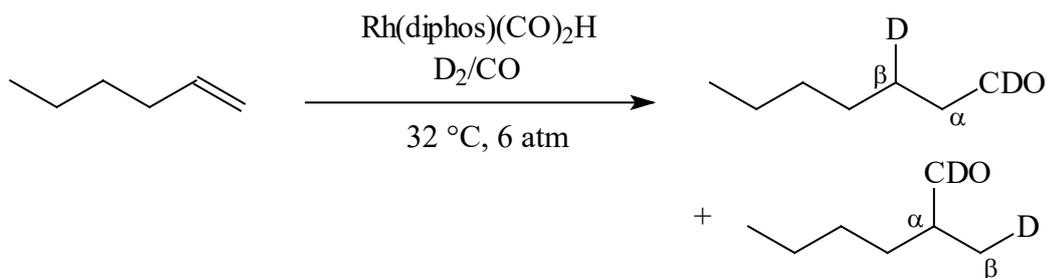


Abbildung 9: Deuterioformylierung von 1-Hexen. Mehr als 90 % des Deuteriums, je nach Chelatligand, findet sich β -ständig zur Aldehydgruppe wieder, bei Reversibilität wäre auch Deuterium in α -Stellung zu erwarten. Ein weiteres Indiz für Irreversibilität lieferte die Untersuchung von nicht umgesetztem 1-Hexen auf Deuteriumeinbau.

Im Zuge mechanistischer Studien zur Hydroformylierung von 1-Octen kamen Gladfelter und Roe zu einem anderen Ergebnis. Sie fanden, daß ihre aktive Spezies $\text{Rh}(\text{bbmb})(\text{CO})_2\text{H}$ zumindest unter den Bedingungen der *in-situ*-Spektroskopie ein effizienter Katalysator für die Alken-Isomerisierung ist. Schon bei $23\text{ }^\circ\text{C}$ verläuft der Alken-Insertionsschritt hier rasch und reversibel. Die Ursache für die hohe Regioselektivität von $n/i = 15/1$ muß demnach laut Gladfelter in einem der nachfolgenden Schritte des Katalysezyklus gesucht werden.⁹

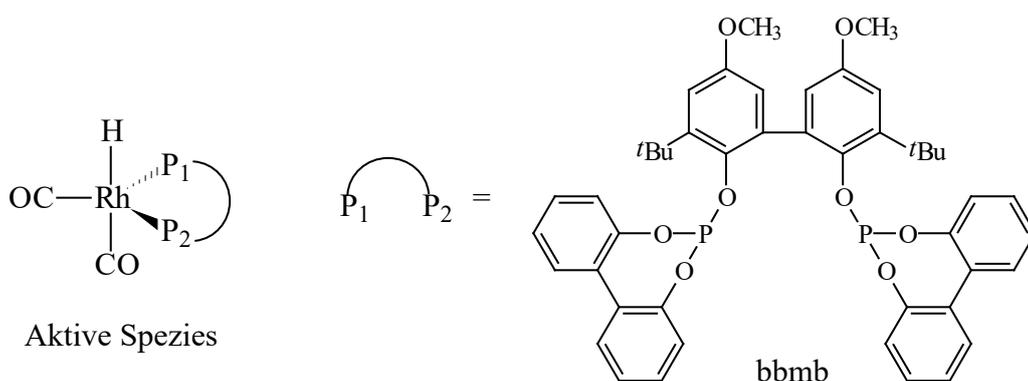


Abbildung 10: Chelat-Bisphosphit-Katalysator in Untersuchungen von Gladfelter und Roe. Er liefert bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ regioselektiv 1-Nonanal vor 2-Methyloctanal, produziert aber gleichzeitig aus eingesetztem 1-Octen interne Doppelbindungsisomere.

Van Leeuwen et al. haben zur selben Zeit verschiedene Chelat-Bisphosphit-Katalysatoren, unter anderem ebenfalls bbmb, bei der Hydroformylierung von 1-Octen und Styrol bei 80 °C untersucht.⁷ Sie kommen dabei zu dem Ergebnis, daß die Regiochemie entweder bei der π -Koordination des angreifenden Olefins oder bei der Hydridverschiebung zum β -Kohlenstoffatom, also in jedem Fall im Insertionsschritt, festgelegt wird. Sie räumen allerdings auch ein, daß die Produktverteilung stark abhängig ist von den Reaktionsbedingungen wie Druck, Temperatur, Durchmischung^{*)} und natürlich den eingesetzten Substraten. Diese Umstände gestalten direkte Vergleiche von Aktivitäten und Selektivitäten aus Literaturdaten sehr schwierig.

3 Dicarbonylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I)

3.1 Vorbemerkungen

Auch Komplexe mit Iridium als Zentralmetall zeigen für die Hydroformylierung katalytische Aktivität.²¹ Sie haben zwar bisher keine technische Bedeutung erlangt, werden aber häufig zu Vergleichszwecken untersucht.^{13, 22, 23} Metalle der dritten Übergangsreihe sind erfahrungsgemäß kinetisch weniger labil, d. h. es findet ein langsamerer Ligandenaustausch statt, zum anderen sind ihre Komplexe thermodynamisch stabiler als die der leichteren Homologen.²⁴ Dieser Trend spiegelt sich prinzipiell auch bei den Übergangsmetallen der 9. Gruppe wider.^{25, 26, 27} Gründe für einen Anstieg der MH- und MC_{Alkyl}-Bindungsenergien innerhalb einer Triade von Übergangsmetallen können in einem Wachsen des Überlappungsintegrals S bei der Bildung der σ -Bindung und in relativistischen Effekten, besonders bei den schweren Elementen Rhenium, Iridium, Platin und Gold gesucht werden.²⁸ Einen Eindruck der Größen der betreffenden Bindungsenthalpien mag ferner die thermochemische Diskussion in Kapitel III.2.1 (Seite 21) vermitteln.

3.2 Bis(di-*t*-butylphosphino)methan als Ligand

Im folgenden sollen kurz die besonderen Eigenschaften des verwendeten Vierring-Chelatliganden Bis(di-*t*-butylphosphino)methan, dtbpm, vorgestellt werden.²⁹

^{*)} Man bedenke, daß die Hydroformylierung, auch wenn sie homogen-katalytisch arbeitet, grundsätzlich ein heterogener Prozeß ist. Selbst wenn das eingesetzte Olefin im Ansatz gelöst werden kann, so muß doch in jedem Fall Kohlenmonoxid und Wasserstoff aus der Gasphase in genügender Menge in die Reaktionslösung eindiffundieren.

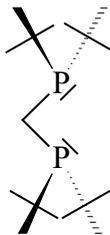


Abbildung 11: Chelat-Bisphosphin Bis(di-*t*-butylphosphino)methan (dtbpm).

- Die Vorgabe eines extrem kleinen Komplexierungswinkels von etwa $73\text{--}76^\circ$ am Metallatom garantiert ausschließliche *cis*-Koordination im Falle monomerer Komplexe. Die Bildung sogenannter *A-Frame-Komplexe*³⁰ oder ähnlicher Oligomere mit μ -Diphosphinomethanliganden wird nur in Ausnahmefällen beobachtet.⁴²
- Raumfüllende Gruppen am Phosphor erniedrigen zudem die Vierringspannung durch den geminalen Dialkyleffekt (*Thorpe-Ingold-Effekt*)³¹ und schirmen andererseits die an der Reaktion nicht beteiligte Rückseite des Komplexes ab. Diese Abschirmung ist deutlich erkennbar in raumfüllenden Moleküldarstellungen wie z. B. im Kalottenmodell in Abbildung 13 (Seite 16).
- Hohe Basizität des Phosphors (Ionisierungsenergie (dtbpm) = 7.6 eV).³² Gemäß der allgemein akzeptierten Faustregel, daß basischere Liganden höhere *n/i*-Selektivitäten bewirken,³ wäre das eine günstige Voraussetzung für die Hydroformylierung.
- Durch das Fehlen von β -Wasserstoffatomen an den endständigen Alkylgruppen des Liganden wird eine intramolekulare C-H-Aktivierung von vornherein ausgeschlossen.³³
- Da sich keine Arylsubstituenten an den Phosphoratomen befinden, ist eine Cyclometalierung durch Aromaten-C-H-Spaltung nicht möglich,³⁴ ebenso wenig ein oxidativer Einschub des Metallfragments in die P-C- sp^2 -Bindung, ein typischer Zersetzungsweg bei Katalysatoren im kommerziellen Einsatz, der Phosphid-verbrückte inaktive Cluster liefert.³
- *t*-Butylreste erhöhen die Löslichkeit der gebildeten Komplexe in unpolaren Solventien.
- Die symmetrische Anordnung der *t*-Butylgruppen sorgt für einfache Kernresonanzspektren.

3.3 Molekülstruktur von Dicarboxylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]-iridium(I)

Im Rahmen der Dissertation von A. Maier³⁵ über dtbpm-Komplexe des Iridiums wurde Dicarboxylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) auf drei unabhängigen

Wegen synthetisiert^{*)} und spektroskopisch charakterisiert. Seine Arbeit enthält auch eine ausführliche Diskussion sowie die vollständigen Daten. Hier sollen nur einige der wichtigsten Eigenschaften kurz vorgestellt werden.

Durch eine Röntgenstrukturanalyse ist die Geometrie des Moleküls im Kristall abgesichert. Man beschreibt die Koordination am Iridiumzentrum am besten durch eine verzerrte trigonale Bipyramide, in der ein Phosphoratom (P2) und der hydridische Wasserstoff die apicalen Positionen besetzen. Das andere Phosphorzentrum (P1) und die beiden Carbonylgruppen sind äquatorial angeordnet. Im Sinne von Casey handelt es sich bei dtbpm also um einen apical-äquatorial koordinierenden Chelatliganden, ähnlich wie dppe, jedoch mit einem noch kleineren Komplexierungswinkel von 73.0° (P-Ir-P) statt 90° .

^{*)} Die Synthesemöglichkeiten werden in Kapitel III.1 (Seite 19) ausführlich diskutiert.

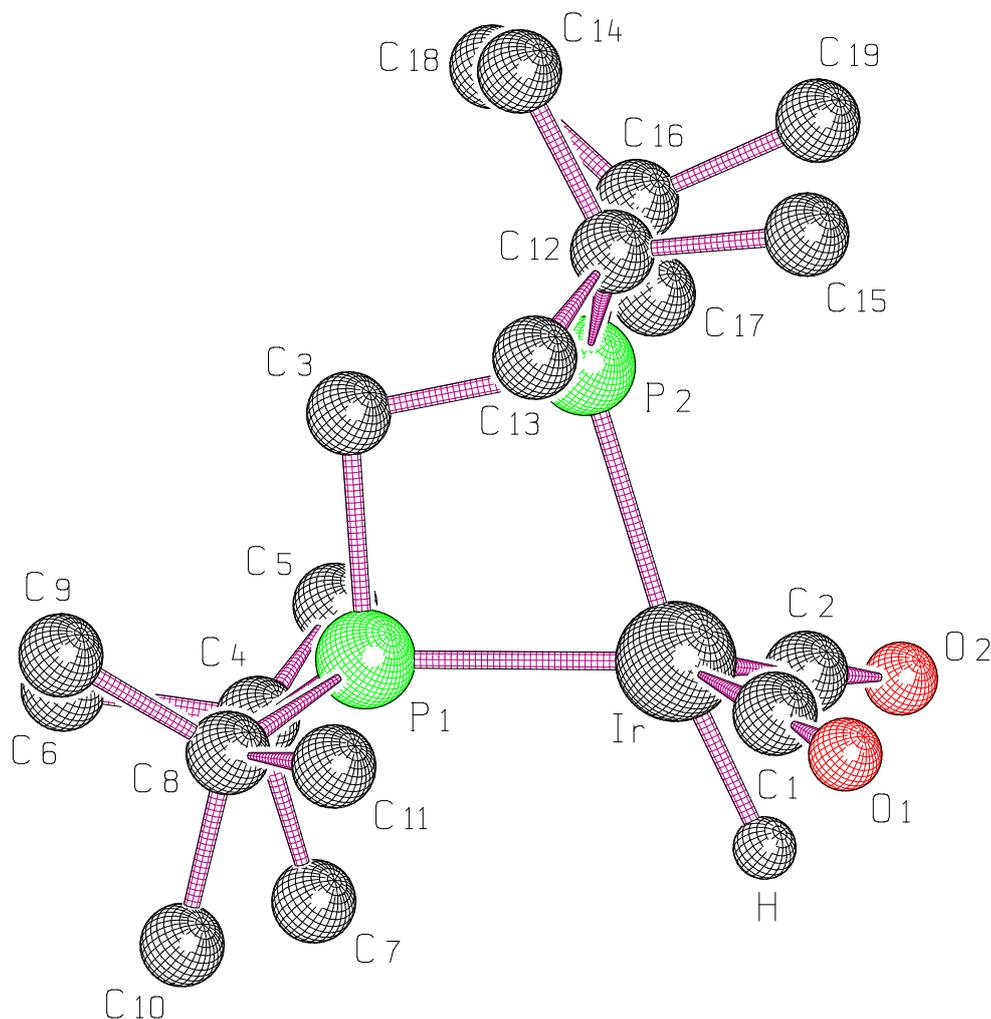


Abbildung 12: Molekülstruktur von $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ im Kristall (Kugel-Stab-Modell, SCHAKAL). Der Übersicht halber ist nur das Wasserstoffatom am Metallzentrum dargestellt.

Die hier vorgestellte Verbindung enthält mit $d_{\text{Ir-H}} = 1.59 \text{ \AA}$ einen normalen M-H-Abstand. Der Hydrid-Ligand ist gewissermaßen zu den beiden Carbonylgruppen hingekippt (Winkel $\text{H-Ir-C1} = 73^\circ$, $\text{H-Ir-C2} = 69^\circ$) und zentrisch zwischen den beiden CO-Liganden unterhalb der C1-Ir-C2-Ebene lokalisiert. Auffallend sind die beiden im Rahmen der Fehlergenauigkeit beobachteten sehr kurzen Carbonylkohlenstoff-Hydrid-Kontakte von jeweils etwa 2 \AA . Diese Strukturverzerrung ist vielleicht bereits als einsetzende Wechselwirkung des Hydridliganden mit den Carbonylgruppen zu werten und kann im Extrem als beginnender nukleophiler Angriff des Hydrids betrachtet werden. Aus dieser Diskussion heraus ergibt sich die alternative Beschreibung der Molekülgeometrie als verzerrter Tetraeder, in dessen

Ecken die Phosphoratome und die Carbonylliganden zeigen; der Wasserstoff säße dann als fünfter Ligand auf einer Tetraederfläche.

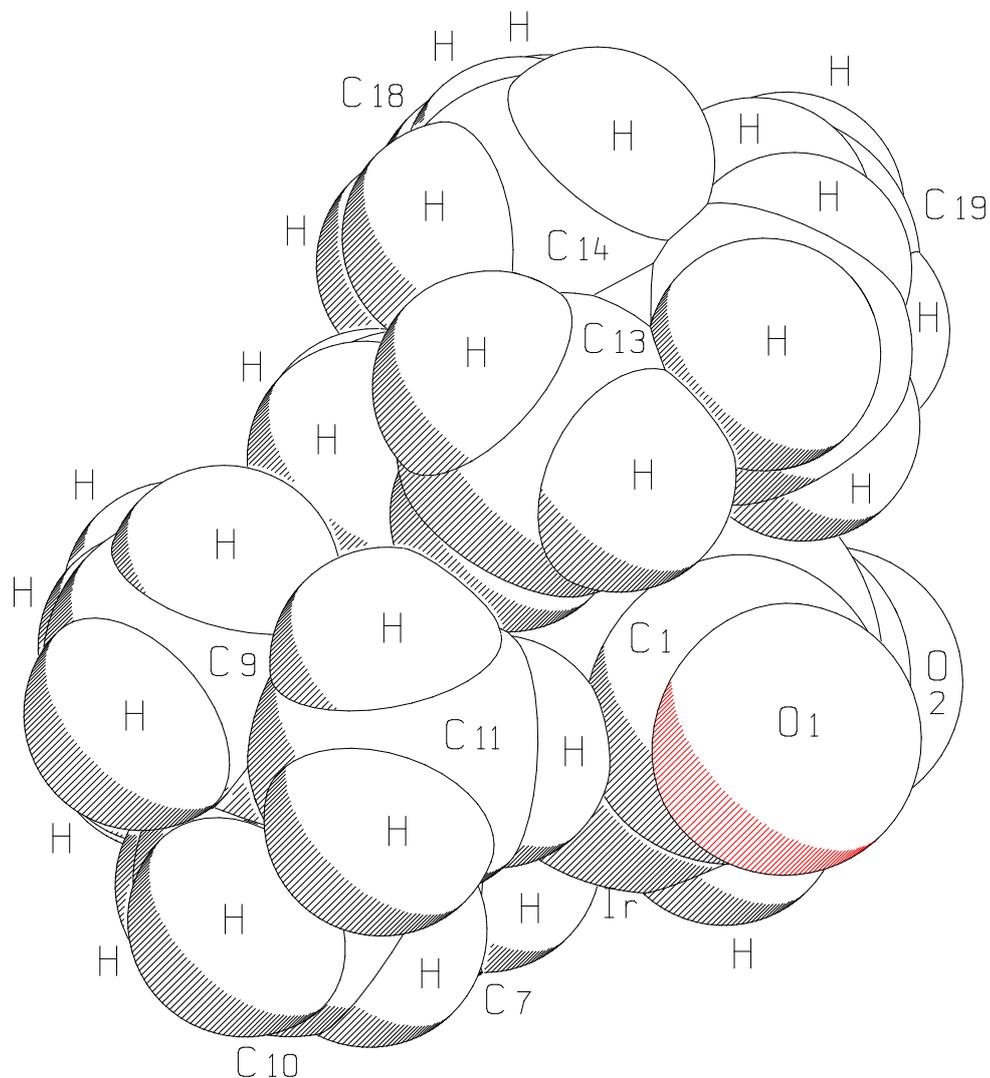


Abbildung 13: Molekülstruktur von $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ im Kristall (Kalottenmodell, SCHAKAL) in der gleichen Ansicht wie in Abbildung 12. Besonders deutlich erkennt man hier die sterische Abschirmung des Moleküls durch die voluminösen *t*-Butylgruppen des Chelatliganden dtbpm.

Starke sterische Abschirmungen, wie sie insbesondere in Komplexen mit dem Chelatliganden dtbpm vorliegen, können zur Stabilisierung reaktiver Intermediate beitragen.³⁶ Sie können aber auch für die Reaktionsträgheit eines intakten Moleküls verantwortlich sein. Ist

die Annäherung eines potentiellen Reaktionspartners erschwert, so hat dies eine Erhöhung der Aktivierungsbarriere auf der Reaktionskoordinate zur Folge.

Bei all diesen Überlegungen bedenke man, daß es sich prinzipiell um einen trigonal-bipyramidal gebauten Komplex handelt. In Lösung liegen diese pentakoordinierten Spezies meist als fluktuierende (nicht-starre) Moleküle vor. Die Umwandlung von Topomeren pentakoordinierter Komplexe wird gewöhnlich durch Berry-Pseudorotation³⁷ erklärt, doch ist der Turnstile-Mechanismus permutativ äquivalent und liefert eine alternative Erklärung.³⁸ Und tatsächlich findet man in den Kernresonanz-Spektren dynamisches Verhalten. So verlieren beispielsweise die beiden Phosphoratome ihre scheinbare Äquivalenz im Zeitmittel*) erst dann, wenn die NMR-Messung bei tiefen Temperaturen durchgeführt wird. So konnte Maier die Koaleszenztemperatur zu -30 °C bestimmen,³⁵ woraus sich die Geschwindigkeitskonstante k_C und daraus die freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G_C^\ddagger = 10.9$ kcal/mol (45.6 kJ/mol) für den Austauschprozeß abschätzen läßt.³⁹

4 Offene Fragen

Ganz offensichtlich besteht besonders in Fragen der Regiochemie der Hydroformylierung noch erheblicher Forschungsbedarf. Wie in Abschnitt 2 (Seite 8) in diesem Kapitel dargelegt, werden die *n/i*-Verhältnisse – je nach Reaktionsbedingungen und Katalysator zumindest in manchen Fällen – im Insertionsschritt festgelegt. Der genaue Mechanismus dabei ist noch unklar bzw. stark abhängig von den Bedingungen und damit nicht einheitlich. Erst wenn man breit einsetzbare und variable Mechanismen im Griff hat, kann man auf eine gezielte Suche nach Katalysatoren durch Molecular-Modeling, Quanten- und Strukturchemie und standardisierte Testsysteme hoffen.³ Schon die in Abschnitt 2 vorgestellten Beispiele werfen einige Fragen auf:

- Sind es wirklich die sterischen Vorgaben im Insertionsschritt, die die Regioselektivität bestimmen oder inwiefern sind elektronische Effekte beim Wechsel von apical-äquatorial zu bisäquatorial-koordinierenden Chelatliganden ausschlaggebend?
- Wann bestimmt eine kinetische Kontrolle im Insertionsschritt und wann eine thermodynamische Kontrolle in den nachfolgenden Reaktionssequenzen die Produktverteilung?
- Wie muß die „Tasche“ am Metall-Ligandsystem beschaffen sein, um substratspezifisch und regioselektiv wirken zu können, ähnlich wie dies bei Enzymen in der Natur der Fall ist?

*) Das NMR-Gerät „sieht“ Isomere, die sich mit Halbwertszeiten größer als etwa 10^{-2} – 10^{-5} s ineinander umwandeln, als unabhängige Individuen. Im Einzelfall kommt es darauf an, daß die Frequenz des Gruppentauschs klein ist verglichen mit der Kopplungskonstanten J zwischen den betreffenden Multipllett-Linien bzw. der Frequenzdifferenz $\Delta\nu$ zwischen den betreffenden Signalen.³⁸

*„... the hydroformylation catalytic cycle is far more complex than anticipated even a few years ago and thus still a large amount of experimental work is needed for the understanding of this fascinating reaction“*⁴⁰

Seit dieser Aussage von Markó, der 1984 jeden Teilschritt der Hydroformylierung mit kinetischen Ansätzen kritisch untersuchte, wurde viel Arbeit geleistet. Trotzdem schreibt Casey 1995:

*„... no detailed understanding of how phosphines control regiochemistry has emerged.“*²⁰

5 Zielsetzung

Die strukturelle Verwandtschaft des in Abschnitt 3.3 (Seite 13) vorgestellten Iridiumhydrids aus unserer Arbeitsgruppe zu gängigen Katalysatorsystemen ist evident. Als potentielle Modellverbindung sollte Dicarboxylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) synthetisiert und bezüglich seines Insertionsverhaltens mit verschiedenen substituierten organischen Doppel- und Dreifachbindungssystemen untersucht werden. Ein besonderes Augenmerk sollte dabei auf Ethen als Substrat gelegt werden, da bei unsubstituierten niederen Olefinen das größte technische Interesse liegt. Zusätzlich bietet Ethen noch zwei Vorteile:

- Ethen ist das sterisch anspruchsloseste Olefin, was wegen der sterisch überladenen Situation im Reaktionspartner Dicarboxylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) von Wichtigkeit sein kann.
- An die Doppelbindung im Ethen sind keine Reste außer Wasserstoff geknüpft, so daß es primär nicht zu einer Bildung konstitutions- oder stereoisomerer Insertionsprodukte kommen kann.

Desweiteren sollte wegen unzufriedenstellender Ausbeuten an reinem Dicarboxylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) die Synthesevorschrift aus der Literatur³⁵ variiert und nach Möglichkeit verbessert werden.

III Allgemeiner Teil

1 Syntheseoptimierung von Dicarboxylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)-methan]iridium(I)

Iridium gehört zur Gruppe der Platinmetalle und ist heute teurer als Rhodium. Bemühungen um gute Ausbeuten sind also nicht nur ökologisch – Iridium ist ein Schwermetall – sondern auch ökonomisch sinnvoll. A priori standen drei Syntheserouten zur Verfügung:³⁵

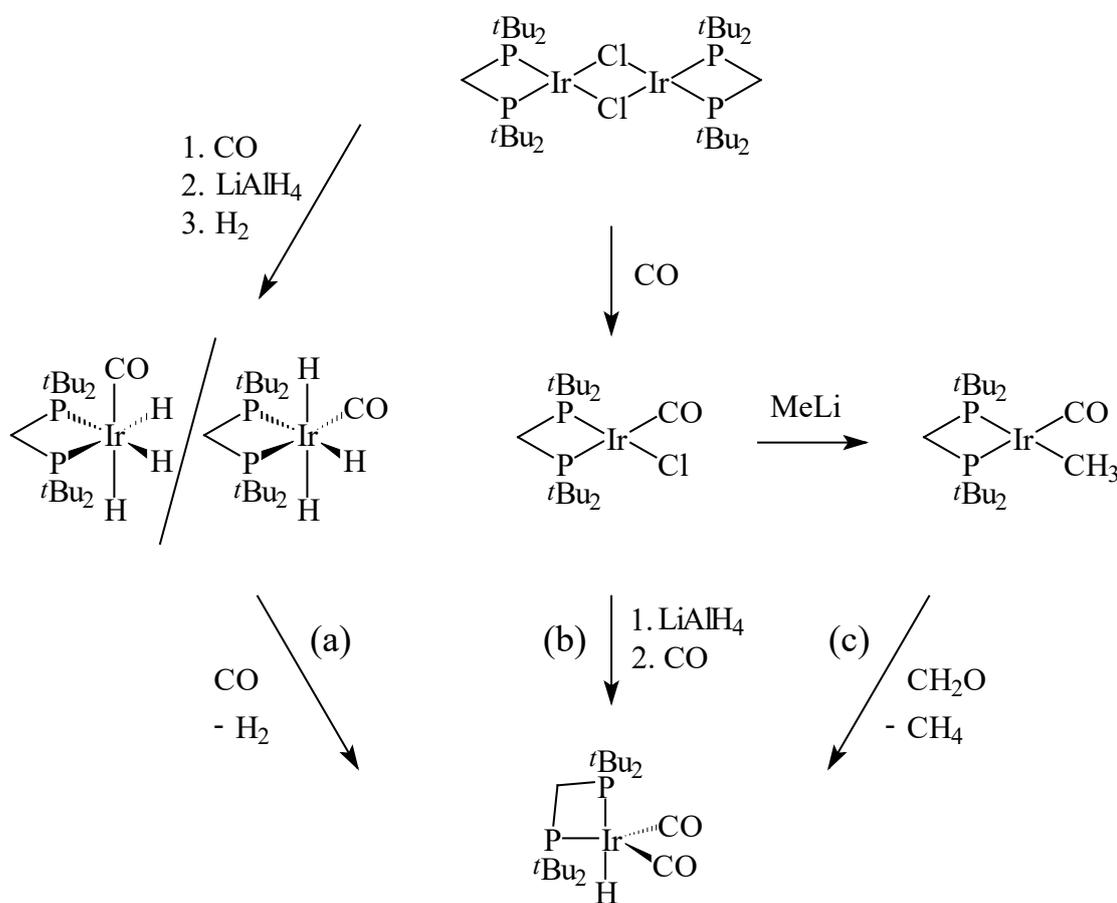


Abbildung 14: Syntheserouten zur Darstellung von Dicarboxylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I).

Als effektivster Weg erwies sich dabei Route (b), nachdem die Alternativen (a) und (c) sowohl mit als auch ohne (*in-situ*-Variante) Isolierung der Zwischenprodukte getestet worden waren. Bei der von A. Maier angegebenen Ausbeute (91 % der Theorie an *gelbem* $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$) handelt es sich eindeutig um eine Rohausbeute. Die gelbe Färbung rührt

von nicht umgesetztem $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})\text{Cl}$ her, da die Umsetzung mit Lithiumalanat und Kohlenmonoxid keinesfalls quantitativ verläuft. Überschüssiges $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})\text{Cl}$ läßt sich durch mehrfaches Umkristallisieren nur mühsam entfernen.

Ein Problem bei der Umsetzung ist die Reaktionsführung in Pentan. Darin ist das Produkt kaum löslich, so daß es gemeinsam mit anorganischen Salzen während der Reaktion ausfällt und unter Umständen okkludiert werden kann. Bei Wechsel des Lösungsmittels zu Diethylether oder THF erwies sich Lithiumalanat jedoch als viel zu reaktiv. Selbst Versuche unter Eiskühlung zu arbeiten und intermediär entstehendes $[\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})\text{H}]^*$,⁴¹ von Anfang an durch eine Kohlenmonoxidatmosphäre abzufangen, ergaben keine besseren Ausbeuten als bei konventionell heterogener Reaktionsführung.

Es wurde eine Abhängigkeit der Ausbeute vom Alter des verwendeten Lithiumalanats und damit von dessen Kristallgröße und Oberflächenbeschaffenheit festgestellt. Methoden wie inniges Verreiben der Feststoffe im Achatmörser vor der Reaktion oder eine Aktivierung der Agenzien im Ultraschallbad während der Reaktion erwiesen sich aber als ungeeignet, diesen Einfluß gänzlich auszuschalten.

Eine weitere Variante der Reaktion (b) bestünde im Wechsel des Hydridüberträgers. So wurden als Alternativen die komplexen Hydride Natriumtrimethoxyborhydrid $\text{Na}[\text{HB}(\text{OCH}_3)_3]$, das sich in der Platin(dtbpM)-Komplexchemie bewährt hat⁴² und in homogener Lösung eine geringere Reaktivität als Lithiumalanat aufweist, sowie das als Superhydrid® bekannte $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ ⁴³ mit größerer Nukleophilie als Lithiumalanat getestet. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen (Reagenz-Substratverhältnis, Lösungsmittel, Temperatur) ist es jedoch nicht gelungen, damit höhere Ausbeuten zu erzielen.

Führt man die Reaktion von Anfang an in Kohlenmonoxidatmosphäre aus, indem zu den eingewogenen Feststoffen das Lösungsmittel zukondensiert und vor dem Auftauen mit Kohlenmonoxid begast wird, so hat dies ebensowenig einen erkennbaren Einfluß auf die Ausbeute wie das Arbeiten unter einem CO-Druck von 10 bar.^{#)}

Die Idee, das Edukt $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})\text{Cl}$ durch ein Extraktionsverfahren in einem Soxhlet-Extraktor mit Keramikfritte stets in einem hohen Überschuß von Lithiumalanat in der Destillationsblase abreagieren zu lassen, scheitert an einem geeigneten Lösungsmittel, das folgende Bedingungen erfüllen müßte:

*) Zu Vorstellungen über den Mechanismus der Synthese siehe A. Maier³⁵ oder Roddick et al.⁴¹.

#) Die Bildung eines stabilen Formyl-Komplexes $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2(\text{COH})$ durch CO-Insertion kann bereits aus thermodynamischen Gründen nahezu ausgeschlossen werden. Wie unter anderem theoretische Arbeiten von Ziegler zeigen, gilt im allgemeinen für die relative Lage der Bindungsenergien $D(\text{L}_n\text{M}-\text{H}) > D(\text{L}_n\text{M}-\text{COR}) > D(\text{L}_n\text{M}-\text{CH}_3) > D(\text{L}_n\text{M}-\text{CH}_2\text{R})$, $\text{R} = \text{Alkyl}$.²⁸ Nach diesem Darstellungsversuch unter 10 bar Druck wurde das erhaltene kristalline Rohprodukt IR-spektroskopisch untersucht. Es konnten keinerlei Banden im Bereich organischer Carbonylverbindungen zwischen 1600 und 1850 cm^{-1} ausgemacht werden. Auch in den ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren wurden keine Anhaltspunkte für einen Formyl-Komplex gefunden.

- Ir(dtbbp)(CO)Cl darf darin nur mäßig löslich sein. (Benzol wäre geeignet, Pentan ist ungeeignet.)
- Lithiumalanat muß darin unlöslich sein. (Pentan wäre geeignet, Benzol ist ungeeignet.)

Versucht man überschüssiges Reagenz (komplexes Hydrid) vor der Aufarbeitung durch Quenchen mit sauerstofffreiem Wasser zu vernichten, so beobachtet man Gasentwicklung. In den Kernresonanz-Spektren detektiert man später das von A. Maier beschriebene Gemisch *fac-/mer*-Ir(dtbbp)(CO)H₃ in 52%iger Ausbeute.³⁵ Durch Hydrolyse freiwerdender Wasserstoff bewirkt offenbar quantitativ eine Reaktion im Sinne der Syntheseroute (a) in Abbildung 14 (Seite 19).

Werden die Ansätze größer als etwa 300 mg gewählt, wobei die Lösungsmittelmengen und Extraktionszeiten entsprechend angepaßt werden, so sinken die Ausbeuten überproportional ab. Eine Erklärung für dieses Problem beim „Scale-up“ steht noch aus. Eine im Rahmen aller genannten Aspekte optimierte Synthesevorschrift findet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.*)

2 Insertionsversuche mit Ethen

2.1 Thermochemische Betrachtungen

Um die Enthalpie (Wärmetönung) der Etheninsertion abzuschätzen, kann man die Reaktionsgleichung zuerst formal in Teilschritte zerlegen. Bei der Homolyse (1) ist die *Bindungsdissoziationsenthalpie* D_{IrH} aufzubringen, bei der Kombination der Radikale in Teilschritt (3) wird die Bindungsdissoziationsenthalpie D_{IrC} frei. Unter „Ir“ ist dabei streng genommen das Fragment [Ir(dtbbp)(CO)₂] zu verstehen.

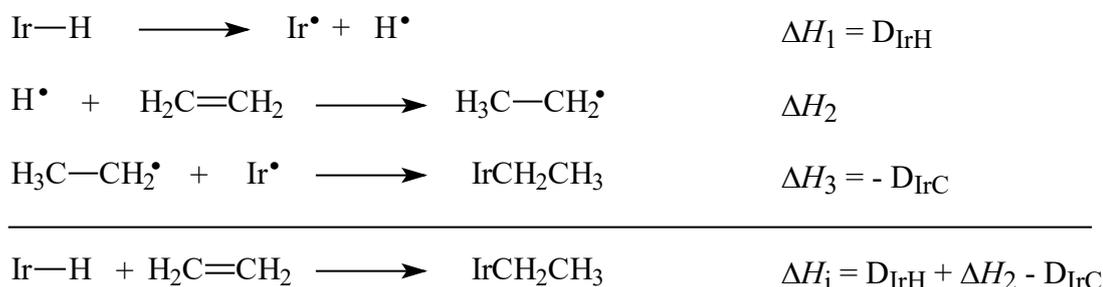


Abbildung 15: Formale Teilschritte der Etheninsertion mit zugehörigen Reaktionsenthalpien ΔH_n .

*) Kapitel IV.3.1 (Seite 56).

Wenn man ein Molekül vollständig in seine Atome zerlegt, spricht man von der zu diesem Prozeß gehörenden *Atomisierungsenthalpie* $\Delta_a H$. Gemäß dem Hess'schen Satz der konstanten Wärmesummen ist die Atomisierungsenthalpie eines Moleküls gleich der Summe aller zu dem Molekül gehörenden Bindungsdissoziationsenthalpien.⁴⁴ In Abbildung 16 ist die Atomisierungsenthalpie von Ethen exemplarisch abgeleitet. Auf analogem Wege läßt sich die Atomisierungsenthalpie von Ethan zu $\Delta_a H(\text{Ethan}) = 676.1 \text{ kcal/mol}$ (2828.8 kJ/mol) berechnen.⁴⁵

		kcal	(kJ)
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g})$	\rightarrow	$2 \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+337.3 (+1411.2)
$2 \text{CO}_2(\text{g})$	\rightarrow	$2 \text{C}_{\text{Graphit}} + 2 \text{O}_2(\text{g})$	-188.1 (-787.0)
$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	\rightarrow	$2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	-136.6 (-571.7)
$2 \text{H}_2(\text{g})$	\rightarrow	$4 \text{H}(\text{g})$	-208.4 (-872.0)
$2 \text{C}_{\text{Graphit}}$	\rightarrow	$2 \text{C}(\text{g})$	-343.4 (-1437.0)
<hr/>			
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	\rightarrow	$4 \text{H}(\text{g}) + 2 \text{C}(\text{g})$	-539.3 kcal (-2256.5 kJ)

Abbildung 16: Berechnung von $\Delta_a H(\text{Ethen})$ aus der *Verbrennungsenthalpie* $\Delta_c H(\text{Ethen})$. Alle Angaben beziehen sich auf Standardbedingungen (298.15 K, 1 bar) und 1 mol.⁴⁶

In Abbildung 15 steht auf der rechten Seite der Gleichung (2) nichts anderes als Ethan, das durch Abstraktion eines Wasserstoffradikals destabilisiert wurde. Subtrahiert man also von $\Delta_a H(\text{Ethan})$ die Bindungsdissoziationsenthalpie einer CH-Bindung in Ethan,⁴⁷ so erhält man die Atomisierungsenthalpie des Ethylradikals. Zusammen mit $\Delta_a H(\text{Ethen})$ läßt sich daraus die *Reaktionsenthalpie* ΔH_2 des Teilschritts (2) abschätzen.

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= \Delta_a H(\text{Ethan}) - D_{\text{CH}}(\text{Ethan}) - \Delta_a H(\text{Ethen}) = \Delta_a H(\text{Ethyl}) - \Delta_a H(\text{Ethen}) \\ &= (-676.1 + 98.2 + 539.3) \text{ kcal/mol} \\ &= -38.6 \text{ kcal/mol} (-161.4 \text{ kJ/mol}) \end{aligned}$$

Dieser Wert stimmt sehr gut mit der von Bergman und Hoff 1988 angegebenen Reaktionsenthalpie von -38.3 kcal/mol (-160.2 kJ/mol) für diesen Teilschritt überein.^{48, (27)} Mit Hilfe von Tabelle 1, die Angaben zu Bindungsdissoziationsenthalpien einer Reihe von Iridiumkomplexen aus der Literatur enthält, läßt sich nun die Gesamtenthalpie für die Etheninsertion in Dicarboxylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) abschätzen. We-

gen der Unzahl denkbarer Kombinationen von Liganden mit Iridium(I) und (III) und dem Einfluß verschiedener Geometrien⁴⁹ kann eine solche Abschätzung nur qualitativen Charakter haben.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungsstärken, repräsentiert durch die entsprechenden Bindungsdissoziationsenthalpien D_{IrH} bzw. D_{IrC} (C = sp^3 -hybridisierter Kohlenstoff). Weitere Beispiele für Iridium(III)-Komplexe finden sich in einem Übersichtsartikel von Simões und Beauchamp.⁵⁰

Verbindung	kcal/mol	kJ/mol	Methode	Literatur
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\text{IrH}_2$	74.2 ± 5.0	310.5 ± 20.9	Abschätzung	51
	72.9 ± 4.3	305.0 ± 18.0	Messung	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	50.8 ± 5.0	212.6 ± 20.9	Abschätzung	51
$\Delta D = D_{\text{IrH}} - D_{\text{IrC}}$	23.4 bzw. 22.1	97.9 bzw. 92.4		
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\text{IrH}_2$	74.2 ± 5.0	310.5 ± 20.9	Abschätzung	51
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{CH}_3)_2$	56 ± 5	234.3 ± 20.9	Abschätzung	48
$\Delta D = D_{\text{IrH}} - D_{\text{IrC}}$	18.2	76.2		
$(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}(\text{CO})(\text{I})\text{IrH}$	60	251.0	Abschätzung	48, 52
$(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}(\text{CO})(\text{I})\text{IrCH}_3$	35.4	148.1	Abschätzung	48, 52
$\Delta D = D_{\text{IrH}} - D_{\text{IrC}}$	24.6	102.9		
$(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}(\text{CO})(\text{I})\text{IrH}$	60	251.0	Abschätzung	52
$(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}(\text{CO})(\text{I})\text{IrCH}(\text{CH}_3)_2$	28.4	118.8	Abschätzung	52
$\Delta D = D_{\text{IrH}} - D_{\text{IrC}}$	31.6	132.2		
$(\text{CO})_4\text{IrH}$	68.4	286	MO-Dichtefunk-	28
	60.0 ^{*)}	251 ^{*)}	tional-Rechnung	
$(\text{CO})_4\text{IrCH}_3$	50.7	212	MO-Dichtefunk-	28
	44.7 ^{*)}	187 ^{*)}	tional-Rechnung	
$\Delta D = D_{\text{IrH}} - D_{\text{IrC}}$	17.7 bzw. 15.3 ^{*)}	74.0 bzw. 64.0 ^{*)}		

Die verschiedenen Vertreter von Komplexen in Tabelle 1 sollten ein breites Spektrum möglicher Bindungsenthalpien abdecken. Die absoluten Werte schwanken beträchtlich,

^{*)} Nicht-relativistische Ergebnisse, siehe Literatur.

von 60 bis 74.2 kcal/mol (251 bis 310.5 kJ/mol) für Ir-H- und von 28.4 bis 56 kcal/mol (118.8 bis 234 kJ/mol) für Ir-C-Bindungen. Aus Tabelle 1 läßt sich aber auch eine *mittlere Differenz* der Bindungsenthalpien zu $\bar{\Delta D} \approx 23 \pm 8$ kcal/mol (96 ± 33 kJ/mol) bestimmen.^{#)} Man wird dadurch unabhängiger von den – speziell im untersuchten Fall unbekannt – absoluten Werten der Bindungsenthalpien. Damit wird die Enthalpie für die Gesamtreaktion eindeutig negativ, die Insertion von Ethylen in eine Iridium-Wasserstoffbindung ist exotherm.

$$\begin{aligned}\Delta H_i &= D_{\text{IrH}} - D_{\text{IrC}} + \Delta H_2 \approx \bar{\Delta D} + \Delta H_2 \\ &= 23 \pm 8 \text{ kcal/mol} - 38.6 \text{ kcal/mol} \\ &= \mathbf{-15.6 \pm 8 \text{ kcal/mol (-65 \pm 33 kJ/mol)}}\end{aligned}$$

Bergman und Hoff finden für ihr System $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{R})(\text{H})$ $\Delta H_i = \mathbf{-21 \text{ kcal/mol (-88 kJ/mol)}}$.⁴⁸ Das Ergebnis läßt sich auch gut vereinbaren mit einer sehr allgemein gehaltenen Abschätzung von Halpern für die Insertion eines Olefins in eine Übergangsmetall-Wasserstoffbindung.²⁵

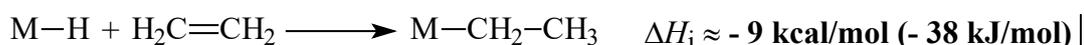


Abbildung 17: Größenordnung der Exothermizität einer Olefin-Insertion nach Halpern (M = Übergangsmetall).

Bei diesen thermochemischen Betrachtungen wurde die ganze Zeit der entropische Aspekt außer acht gelassen. Eine einfache Überlegung zeigt, daß die Insertion eines Olefins prinzipiell entropisch benachteiligt sein sollte, denn aus zwei unabhängigen Teilchen ($\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$, Olefin) entsteht nur eines (Insertionsprodukt). Der Wert für die Entropieänderung bei der Insertion wird also negativ sein ($\Delta S_i < 0$). Jedoch sollte nach Bergman die Reaktion bei den üblichen Reaktionstemperaturen ablaufen, da in jedem Fall der betragsmäßig größere negative Enthalpieterm überwiegt.⁴⁸

^{#)} Ziegler gibt als Anhaltspunkt an, daß die M-H-Bindung bei neutralen L_nMX -Komplexen der mittleren bis späten Übergangsmetalle etwa 10 bis 20 kcal/mol (40 bis 80 kJ/mol) stärker ist als die M-CH₃-Bindung.²⁸ Halpern schätzt die Differenz zwischen den M-H- und M-C-Bindungsdissoziationsenergien bei Übergangsmetallen auf in der Regel größer als 30 kcal/mol (126 kJ/mol).⁴⁹

2.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Setzt man eine Lösung von Dicarboxylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) in Toluol 5 h bei Raumtemperatur einem Druck von 10 bar Ethen aus, so detektiert man in der Reaktionslösung eine Palette von Produkten. Vergleichbar sind die Ergebnisse, wenn in THF als Lösungsmittel gearbeitet wird oder wenn Druck und Reaktionsdauer variiert werden. Eine vollständige Zusammenstellung der genauen Reaktionsbedingungen bei den verschiedenen Versuchen findet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit (Tabelle 7, Seite 57).

Bereits eine einfache mechanistische Vorstellung kann helfen zu verstehen, warum man in der Regel mehr als ein Produkt erhält und in keinem Fall eine vollständige Umsetzung des eingesetzten Ir(dtbpM)(CO)₂H erreicht wird. Geht man von der Annahme aus, daß sämtliche Spezies in Abbildung 18 miteinander durch Gleichgewichte verbunden sind, die ihrerseits von äußeren Parametern wie CO-Druck und Temperatur abhängen, so werden die Schwierigkeiten klar, eine selektive und quantitative Insertionsreaktion zu erreichen.

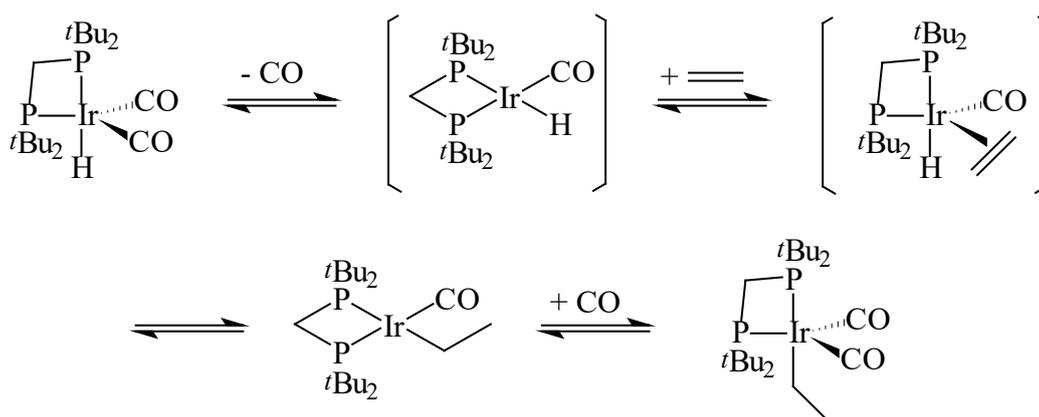


Abbildung 18: Einfache mechanistische Vorstellung des Ablaufs der Ethenisierung. Nicht-isolierte Intermediate stehen in Klammern.

Als Hauptprodukt aller Umsetzungen konnte in jedem einzelnen Fall Dicarboxylethyl[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) eindeutig identifiziert werden. Die Daten zu den entsprechenden Kernresonanz-Spektren finden sich im experimentellen Teil (Kapitel IV.3.3.3, Seite 57; Ir(dtbpM)(CO)₂Et = A). Als wichtigstes Nebenprodukt findet man mindestens in einem Fall (Versuchsnummer (3)) eindeutig Carbonylethyl[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I). Interessanterweise handelt es sich dabei um den Ansatz, wo die höchste Temperatur (40 °C) gewählt worden ist – ein Hinweis darauf, daß der Verlust von CO bei erhöhter Temperatur leichter vonstatten geht. Bei höheren Temperaturen können Aktivierungsbarrieren leichter überwunden werden, und auch koordinativ ungesättigte Spezies werden in zunehmendem Maß gebildet.

Ferner finden sich in den Spektren in der Regel weitere Resonanzen, die sich jedoch wegen geringer Intensität und Signalvielfalt nicht zuordnen lassen. Betrachtet man wieder Abbildung 18, so wird auch das nachvollziehbar: Nicht nur durch Verlust von Kohlenmonoxid entsteht aus dem primären Insertionsprodukt $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{Et}$ ein stabiles Molekül, nämlich $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})\text{Et}$, sondern allen σ -Alkylkomplexen steht bekanntermaßen der kinetisch wenig gehemmte Zersetzungsweg der β -Hydrideliminierung offen. Dadurch kann es leicht zur Bildung wenig stabiler Spezies mit ihren Folge- und Zersetzungsprodukten kommen. Es sollte auch klar sein, daß selbst wenn das Schema in Abbildung 18 für den mechanistischen Verlauf der Insertion nicht zutreffen sollte, über den Reaktionskanal der β -Eliminierung doch jederzeit die Möglichkeit der Bildung der im Schema beteiligten Spezies besteht.

A. Maier hat eine Lösung von $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ in einem NMR-Rohr mit Mikrospindelventil zwei Tage lang bei Raumtemperatur einem schwachen Ethenüberdruck ausgesetzt. Die Reaktionslösung setzte sich nach der Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums zusammen aus 20 % Edukt, 64 % $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ und 8 % $[\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})\text{H}]_2$, nach Maier dem μ -verbrückten Dimeren von Carbonylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I). Daneben erhielt aber auch er nicht-identifizierte Neben- und Folgeprodukte. Diese Produktverteilung ist in etwa vergleichbar mit denjenigen, die in Versuchen unter erheblich höherem Ethendruck (10 bis 80 bar) im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurden.³⁵

Die dargelegten Ergebnisse sind nicht weiter verwunderlich, wenn man die Verwandtschaft*) von Dicarboxylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) zu katalytisch aktiven Molekülen bei der Hydroformylierung bedenkt, wo allerdings auf die Insertion des Substrats noch einige Elementarschritte folgen. In keinem der technisch angewendeten und sicherlich optimierten Prozesse ist es bisher gelungen, in einem Arbeitsgang eine vollständige Umsetzung der Reaktanden zu erreichen. Die Ausbeuten dort betragen von 25-30 % pro Durchgang beim LPO-Gas-Recycle-Prozeß bis zu 95 % beim Cobalt-Hochdruck-Prozeß.³

Die Fakten werden auch ergänzt durch Untersuchungen von Wilkinson et al.. Diese haben Ende der 60er Jahre versucht, Intermediate bei der Hydroformylierung mit Hydridocarbonyltris(triphenylphosphin)rhodium(I) zu fassen und zu charakterisieren.^{11, 53} Sie waren dabei aber nicht in der Lage, irgendwelche σ -Alkylrhodium- oder -iridiumverbindungen zu isolieren,^{#)} sondern fanden vielmehr spektroskopisch heraus, daß zwischen den jeweils

*) Bei weitgehender struktureller Analogie kann in gewissem Ausmaß auch ein ähnliches chemisches Verhalten erwartet werden.

#) Ausnahme: Insertionsprodukte von Tetrafluorethylen C_2F_4 konnten isoliert werden. Die resultierenden hochfluorsubstituierten σ -Alkylkomplexe sind besser in der Lage, den „Elektronendruck“ der späten Übergangsmetallfragmente auszugleichen und erweisen sich daher grundsätzlich als stabiler.

beteiligten Spezies reversible Gleichgewichte bestehen. Insbesondere zur Wechselwirkung von $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2\text{H}$ mit Ethylen schreibt Wilkinson:

„*This reaction is complicated and the results depend on temperature, solvent and pressure.*“¹¹

Die starke Abhängigkeit der Produktverteilung von den gerade vorliegenden Reaktionsbedingungen kann hier nur bestätigt werden. Wenn man nun die drastischen Änderungen der Bedingungen bei Abbruch der Reaktion und bei der Aufarbeitung bedenkt, muß damit gerechnet werden, daß im nachhinein noch Gleichgewichtslagen verschoben werden. Daraus ergibt sich wieder die zweite Möglichkeit: Das eingesetzte Dicarboxylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) setzt sich unter dem angelegtem Ethendruck vollständig um, wird aber über Gleichgewichtsreaktionen beim unumgänglichen Entspannen auf Normaldruck wieder zum Teil regeneriert, eine Folge niedriger Aktivierungsenergien der zugehörigen Elementarreaktionen.

Eine Chance dies abzuklären bestünde dann, wenn es gelänge, durch Abkühlen der Reaktionsmischung vor dem Entspannen Gleichgewichte auf der einen oder anderen Seite einzufrieren. Die Aufarbeitung müßte ebenfalls sorgfältig bei tiefer Temperatur geschehen. Sollte das Einengen und stundenlange Trocknen im Hochvakuum CO- oder Ethenverlust zur Folge haben, so ließe sich die Aufarbeitung dadurch sparen, daß gleich in einem deuterierten Lösungsmittel bei tiefer Temperatur gearbeitet wird.^{*)} Was aber prinzipiell gegen diese zweite Möglichkeit spricht, sind die Beobachtungen bei nahezu allen Vorversuchen mit anderen Substraten im NMR-Rohr: Trotz vorhandenem Überschuß an Substrat findet keine vollständige Umsetzung des eingesetzten Dicarboxylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) statt.

2.3 Synthese und Eigenschaften von Carbonylethyl[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I)

Um die Signale in den Kernresonanz-Spektren der Ethen-Insertion eindeutig zuordnen zu können, wurden die erwarteten Haupt- und Nebenprodukte unabhängig synthetisiert und charakterisiert. Analog zur Darstellung von Carbonylmethyl[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) aus Carbonylchloro[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) durch Umsetzung mit Methyllithium durch A. Maier³⁵ sollte die entsprechende Ethylverbindung gewonnen werden. Die Umsetzung in Toluol liefert das gewünschte Produkt in guten Ausbeuten von bis zu 75 % der Theorie, wenn mit frisch hergestelltem Ethyllithium in äquimolarer Menge konsequent bei tiefer Temperatur gearbeitet wird.

^{*)} Man erhielt bei dieser Variante aber nur wenig aussagekräftige IR-Spektren, die zwangsweise als Film im gleichen Lösungsmittel bei Raumtemperatur aufgenommen werden müßten.

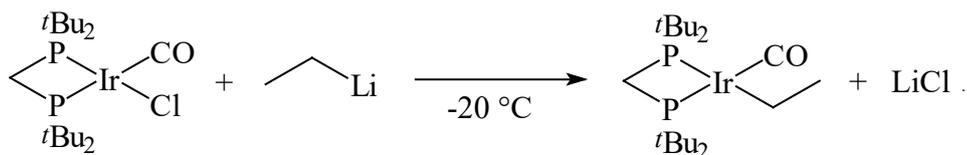


Abbildung 19: Darstellung von Ir(dtbbp)(CO)Et in Toluol.

Beim Auskristallisieren bei tiefer Temperatur fällt die Verbindung in Form roter lanzenspitzenförmiger Kristalle an. Der Komplex ist in Lösung äußerst labil bezüglich β -Hydrideliminierung, die merklich ab $-20\text{ }^\circ\text{C}$ einzusetzen beginnt. Die kernresonanzanalytische Vermessung der Verbindung bei Raumtemperatur ist trotzdem möglich, wenn für jede Messung die Probe frisch gelöst und sofort vermessen wird.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheinen bei $\delta = -10.3$ und 2.3 zwei Dubletts mit einer Kopplung von 8 Hz zwischen den beiden *cis*-ständigen Phosphoratomen. Dieses AX-Muster ist typisch für einen planar-quadratisch koordinierten Iridiumkomplex, und die Größe der Kopplungskonstante ist vergleichbar mit der der homologen Methyl- ($^2J_{\text{P}'\text{P}'} = 9.9\text{ Hz}$) und Neopentylverbindung ($^2J_{\text{P}'\text{P}'} = 9.9\text{ Hz}$).³⁵

Auch im ^1H -NMR-Spektrum spiegelt sich die Struktur des Komplexes wider. Die zwei Paare chemisch äquivalenter *t*-Butylgruppen ergeben zwei ineinander geschobene Dubletts bei $\delta = 1.17$ und 1.20 . Die eindeutige Identifizierung der Signalmultiplizität der *t*-Butylgruppen mit ihren zugehörigen Kopplungskonstanten von je 12.8 Hz gelang durch Vergleich zweier ^1H -NMR-Spektren, beide in C_6D_6 , die bei einer Meßfrequenz von 200 MHz und 300 MHz aufgenommen wurden.^{#)} Die Methylgruppe des Ethylliganden präsentiert sich überraschenderweise als Quartett bei $\delta = 2.51$ mit einer Kopplungskonstante von 7.4 Hz , obwohl in erster Näherung durch Kopplung zur benachbarten Methylengruppe ein Triplett zu erwarten gewesen wäre (A_3X_2 -System). Bereits A. Maier hat für die Methylgruppe von Ir(dtbbp)(CO)₂Et, die sich ebenfalls als Quartett in erster Näherung präsentiert, eine analoge Zuordnung getroffen. Zur Klärung des Zustandekommens solch eines Pseudoquartetts muß angenommen werden, daß die zwei Kopplungskonstanten $^3J_{\text{HH}}$ und $^4J_{\text{PH}}$ beide ungefähr gleich groß sind. Mit diesen Vorgaben wurde eine Spektrensimulation mit Hilfe des Computerprogramms PANIK⁵⁴ durchgeführt.

^{#)} Bei Änderung der Meßfrequenz ν behalten zusammengehörige Linien ihren Abstand gemessen in Hertz bei. Dieser Abstand ist gleich der zugehörigen Kopplungskonstante J .

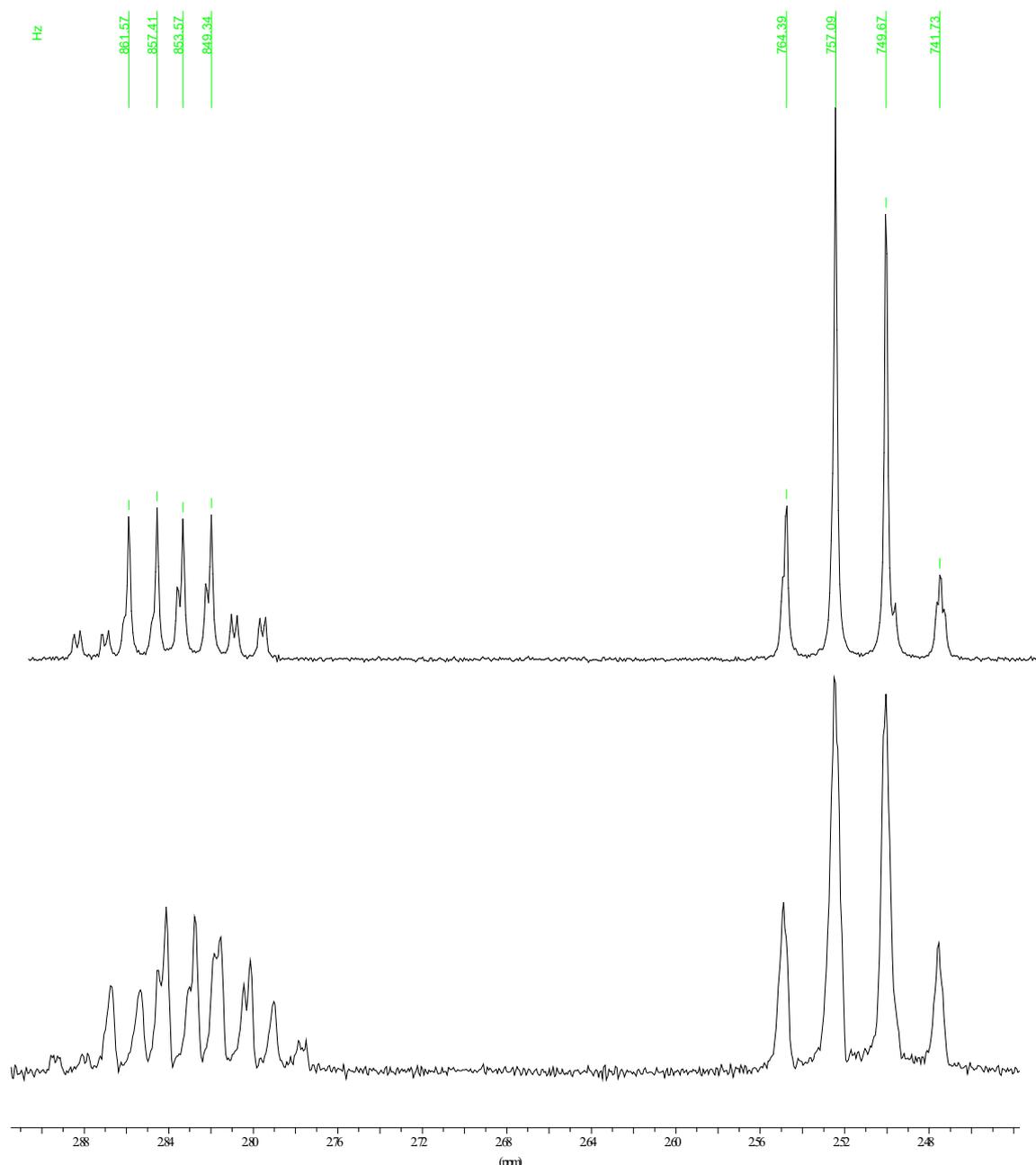


Abbildung 20: Oben simuliertes und unten gemessenes ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Ir}(\text{dtbbp})(\text{CO})\text{Et}$ in C_6D_6 im aliphatischen Bereich (links das Multiplett der Methylen-, rechts das diskutierte Pseudoquartett der Methylgruppe).

Die filigrane Übereinstimmung der Linienformen und Größen des simulierten Spektrums mit denen des gemessenen Spektrums schafft Vertrauen in die Zuordnung des beobachteten Quartetts bei $\delta = 2.51$ als zur Methylgruppe des Ethylliganden gehörig. Die Auflösung im unteren gemessenen Spektrum ist zwar etwas schlechter, doch lassen sich in den Linienformen verborgene Schultern bereits erahnen. Keine so exakte Übereinstimmung findet man beim Multiplett der Methylen-Gruppe des Ethylliganden links in Abbildung 20. Dafür mögen zwei Gründe in Betracht kommen: Zum einen könnte eine

Verunreinigung das Multiplett überlagern. Dagegen sprechen aber im Prinzip die anderen Spektren, und außerdem werden die Signale für ein eventuell zu erwartendes Produkt einer β -Eliminierung ($[\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})\text{H}]$) bei anderen chemischen Verschiebungen erwartet. Wahrscheinlicher ist die Annahme, daß bei den Vorgaben im Simulationsprogramm die Komplexität des Spinsystems der Methylengruppe nicht voll erfaßt wurde. Beispielsweise wurde eine sicher kleine aber existierende $^3J_{\text{HPcis}}$ -Kopplung der Methylenprotonen völlig vernachlässigt, die zwangsweise zur weiteren Aufspaltung des simulierten Multipletts führen würde. Da die absolute Größe von $^3J_{\text{HPcis}}$ in den realen Spektren aber nirgends erkennbar ist, wurde auf dahingehende Spekulationen verzichtet. Aufschluß über diese Fragestellung könnte die Aufnahme eines protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrums bringen.

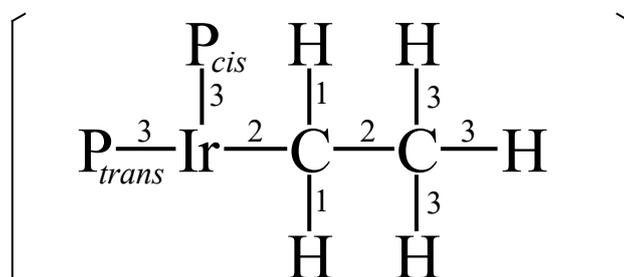


Abbildung 21: Simuliertes Fragment von $\text{Ir}(\text{dtbp})(\text{CO})\text{Et}$. Die Bindungen sind jeweils von den Methylenprotonen aus gezählt. In der Simulation wurde $^3J_{\text{HPcis}}$ wegen $^3J_{\text{HPcis}} \ll ^3J_{\text{HPtrans}}$ vernachlässigt.

2.4 Alternative Synthesestrategie zur Darstellung von Carbonylethyl[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I)

Nach einem Vorschlag von A. Maier soll die Synthese von $\text{Ir}(\text{dtbp})(\text{CO})_2\text{H}$ nach Route (b) (Abbildung 14, Seite 19) über die Zwischenstufe $[\text{Ir}(\text{dtbp})(\text{CO})\text{H}]$ verlaufen. Auch andere Autoren postulieren in strukturanalogen Fällen, daß die Synthese höherkoordinierter Iridiumhydride über eine planar-quadratische 16-Valenzelektronen-Hydridspezies verlaufen soll.⁴¹ Stimmen diese Überlegungen, so sollte sich dieses Intermediat auch mit anderen Abfängern als Kohlenmonoxid stabilisieren lassen.

Dementsprechend wurde ein Ansatz von $\text{Ir}(\text{dtbp})(\text{CO})\text{Cl}$ und Lithiumalanat 5 Tage lang einem Druck von 20 bar Ethen ausgesetzt. Und tatsächlich findet man nach der Aufarbeitung, daß sich Carbonylethyl[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) gebildet hat. Bedenkt man die Reaktionsbedingungen – 5 Tage bei Raumtemperatur – so ist die isolierte Rohausbeute von insgesamt 52 % der Theorie sogar als gut einzustufen. Die Identität des Produkts dieser Synthese mit dem der Umsetzung von $\text{Ir}(\text{dtbp})(\text{CO})\text{Cl}$ mit Ethyllithium

(Abschnitt 2.3) wurde sowohl kernresonanz-spektroskopisch als auch durch Vergleich der Infrarot-Spektren abgesichert.

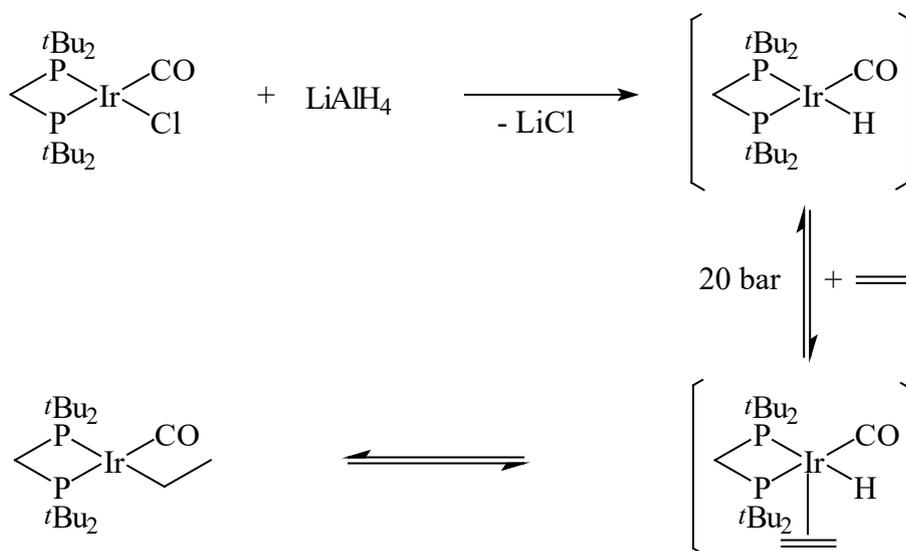


Abbildung 22: Abfangen der in der Synthese von Ir(dtbpm)(CO)₂H postulierten Hydridospezies mit Ethen (statt mit CO) liefert Ir(dtbpm)(CO)Et (vorgeschlagener Mechanismus).

Wird eine Probe von Carbonylethyl[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) auf diese Weise hergestellt oder wird eine frisch angesetzte Lösung von reinem Ir(dtbpm)(CO)Et einen Tag oder länger bei Raumtemperatur gelagert, so tauchen in den Spektren zusätzliche Resonanzen auf. Diese sind vereinbar mit dem Produkt einer β -Hydrideliminierung, nämlich Carbonylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I).

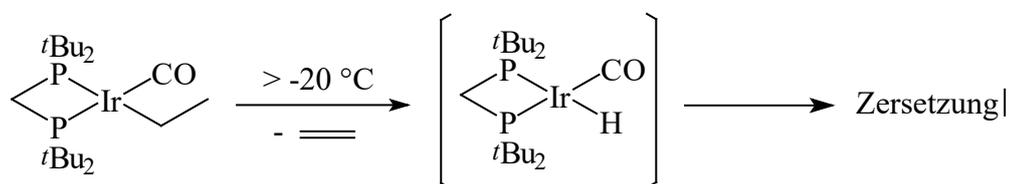


Abbildung 23: Zersetzung von Ir(dtbpm)(CO)₂H durch β -Hydrideliminierung.

Der Versuch, Carbonylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) unabhängig zu synthetisieren und zu isolieren, blieb bisher ohne Erfolg. Auch Roddick et al. waren im Rahmen von Untersuchungen von Polyhydrid(fluoroalkyl)phosphin-Komplexen des Iridiums nicht in der Lage, eine solche Monocarbonylhydridoiridium(I)-Spezies zu fassen.⁴¹

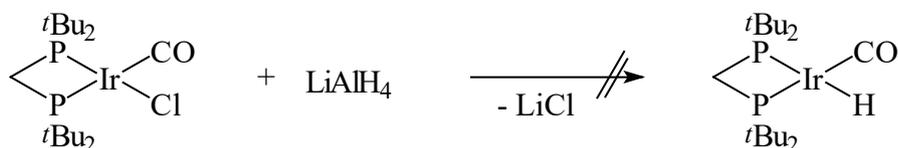


Abbildung 24: Gescheiterter Darstellungsversuch von Ir(dtbpm)(CO)H. Nach der Aufarbeitung erhält man nur Zersetzungsprodukte, in der Hauptsache freien Chelatliganden dtbpm.

Offenbar benötigt der nur vierfach koordinierte Monocarbonylhydridokomplex mit seinen 16 Valenzelektronen einen weiteren 2-Elektronendonor/ π -Akzeptorliganden, um für eine Isolierung ausreichend stabil zu sein. In Lösung ist es denkbar, daß die Funktion des Elektronendonors von einem Lösungsmittelmolekül wahrgenommen wird. Labile Komplexe, in denen Ethermoleküle, zu denen auch Tetrahydrofuran gehört, mit ihren freien Elektronenpaaren am Sauerstoff koordinieren, genauso wie π -Komplexe des Benzols oder Toluols, sind hinreichend bekannt und werden oft diskutiert.

Ein weiterer Vorschlag für die Struktur von Carbonylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) stammt von A. Maier. Er will durch Thermolyse von Ir(dtbpm)(CO)Np(H)₂ die dimere Verbindung [Ir(dtbpm)(CO)H]₂ erzeugt und in Substanz isoliert haben.³⁵ Die von Maier angegebenen Kernresonanz- und IR-Daten konnten mit den Ergebnissen in dieser Arbeit nicht zur Deckung gebracht werden.^{*)},⁵⁵

*) Er ordnet beispielsweise im ³¹P-NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 58.2$ dieser μ -verbrückten Achtringspezies zu. Genau in diesem Verschiebungsbereich wird gewöhnlich oxidierter Chelatligand (dtbpm)₂O₂ detektiert. In den bisher bekannten Fällen wird durch die Koordination von dtbpm an ein Iridiumzentrum eine Hochfeldverschiebung bezüglich der Resonanz des freien Chelatliganden bei $\delta \approx 21$ registriert.⁵⁵

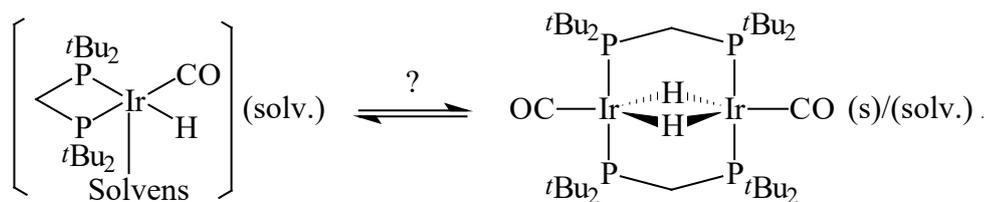


Abbildung 25: Vorschlag von A. Maier: Ein μ -verbrücktes Dimer als „Speicherform“ des monomeren $[\text{Ir}(\text{dtbbpm})(\text{CO})\text{H}]$. Wie durch den Gleichgewichtspfeil angedeutet, schließen sich die Vorschläge für die Molekülstruktur in Lösung nicht unbedingt aus.

2.5 Molekülstruktur von Carbonylethyl[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) im Kristall

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle lassen sich durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Lösung von Carbonylethyl[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) in Toluol von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ über $-40\text{ }^\circ\text{C}$ auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gewinnen.

Der vierfach koordinierte Komplex weicht von der idealen quadratisch-planaren Geometrie ab, wie anhand der Bindungswinkel $\text{P1-Ir-P1A} = 73.4^\circ$, $\text{C1-Ir-P1} = 172.5^\circ$ und $\text{C2-Ir-P1A} = 165.3^\circ$ deutlich wird. Der Diederwinkel von $4.3(3)^\circ$, definiert durch die Ebenen P1-Ir-P1A und C1-Ir-C2 zeigt eine leichte tetrahedrale Verzerrung an, die allerdings noch schwächer ausgeprägt ist als bei der analogen Neopentylverbindung $\text{Ir}(\text{dtbbpm})(\text{CO})\text{Np}$.³⁵ Definiert man eine beste Ebene durch die Atome Ir, P1, P1A, C1 und C2, dann ist das C2-Atom des Ethylliganden etwas oberhalb und das Carbonyl-C1-Atom leicht unterhalb dieser Ausgleichsebene angeordnet.

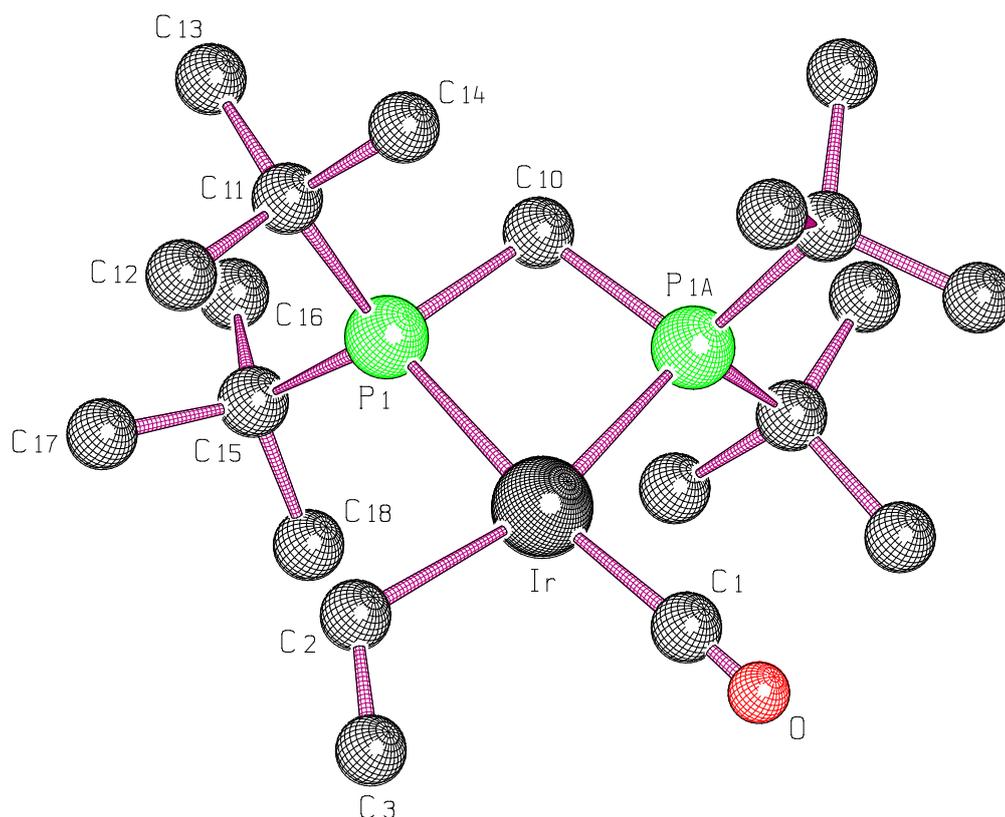


Abbildung 26: Molekülstruktur von Carbonyl ethyl[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) (SCHAKAL). Der Übersicht halber sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Diese Abweichungen reduzieren vermutlich die sterischen Wechselwirkungen zwischen den *t*-Butylgruppen des dtbpm-Liganden und der Carbonyl- bzw. Ethylgruppe. Außergewöhnlich kurze intra- oder intermolekulare Kontakte existieren jedoch nicht. Der Vierring mit den Atomen Ir, P1, C10 und P1A ist streng planar, da Ir und C10 auf einer kristallographischen C_2 -Achse liegen.^{*)} Die Innenwinkelsumme ergibt sich entsprechend zu 359.9° . Der Winkel P1-Ir-P1A liegt mit 73.4° sehr gut in der Größenordnung der anderer Ir(dtbpm)-Komplexe, nicht zuletzt auch von Dicarboxylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) mit 73.0° . Die Geometrie des η^2 -gebundenen dtbpm-Gerüsts ist erfahrungsgemäß in allen Komplexen mit späten Übergangsmetallen (M = Ru, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt), die in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert wurden, stets sehr ähnlich.^{35, 42, 56, 57}

Erwartungsgemäß ist der CO-Ligand nahezu linear gebunden. Die Ir-CO-Bindungslänge bewegt sich noch im normalen Rahmen.⁵⁸ Eine Diskussion der auffallend kurzen C-O-Bin-

^{*)} Vergleiche dazu auch die Anmerkungen in Kapitel IV.4, Seite 67.

ungslänge^{59, 60} macht wenig Sinn, ebenso entspricht der Abstand der Kohlenstoffatome des Ethylliganden eigentlich einer C=C-Doppelbindung⁶¹. Die Genauigkeit dieser Angaben ist gering, da die beteiligten Atome bedingt durch die spezielle Lage des Moleküls auf der C₂-Achse von Fehlordnung betroffen sind.^{#)} Aus dem gleichen Grund muß der wahre Ir-C(Ethyl)-Abstand nicht genau dem gefundenen relativ großen Wert entsprechen, denn er läge mit 2.23 Å sicher an der oberen Grenze für sp³-C-Ir-Abstände. Vergleichswerte zu dieser Problematik finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von Ir(dtbpn)(CO)Et (Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stellen in Klammern).

Ir-C1	1.87(2)	P1-C15	1.903(5)
Ir-C2	2.23(2)	C11-C13	1.507(8)
Ir-P1	2.334(1)	C11-C12	1.529(9)
C1-O	0.93(2)	C11-C14	1.534(8)
C2-C3	1.33(2)	C15-C18	1.511(8)
P1-C10	1.862(4)	C15-C16	1.516(9)
P1-C11	1.898(5)	C15-C17	1.532(9)

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] verwandter Iridiumkomplexe mit Phosphorliganden (Standardabweichungen sind in Klammern angegeben).

Verbindung	Ir-CO	IrC-O	Ir-C _{Alkyl/Aryl} (Hybridisierung)	Literatur
Ir(dtbpn)(CO)Et	1.87(2)	0.93(2)	2.23(2) (sp ³)	diese Arbeit
Ir(dtbpn)(CO)Np	1.85(2)	1.12(2)	2.10(2) (sp ³)	35
Ir(dtbpn)(CO) ₂ H	1.79(2)	1.14(2)	–	35
	1.83(2)	1.19(2)		
Ir(dtbpn)(PPh ₃)Bn	–	–	2.15(1) (sp ³)	62
Ir(dppe)(C ₈ H ₁₂)CH ₃	–	–	2.13(2) (sp ³)	63
Ir(dppe)(CO)Mes	1.84(1)	1.13(1)	2.12(1) (sp ²)	64
<i>cis</i> -Ir(PPh ₃)(CO)Mes	1.80(2)	1.20(2)	2.10(1) (sp ²)	65

^{#)} Vergleiche dazu die Anmerkungen und die Grafik in Kapitel IV.4, Seite 67.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\text{Ir-}$	–	–	2.12(1) (sp^3)	66
$(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{H}$			2.14(1) (sp^3)	

Der Winkel C3-C2-Ir am Methylen-Kohlenstoffatom des Ethylliganden ist auf 120° aufgeweitet (idealer Tetraederwinkel für $\text{sp}^3\text{-C} = 109.5^\circ$). Der Effekt ist geringer als bei der analogen Neopentylverbindung $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})\text{Np}$, wo die Aufweitung 124.7° beträgt, mag aber auch hier sterische Gründe haben. Auch dort ist die *t*-Butylgruppe des Neopentylliganden wie hier die Methylgruppe des Ethylliganden merklich aus der Koordinationsebene des Zentralmetalls herausgedreht.³⁵

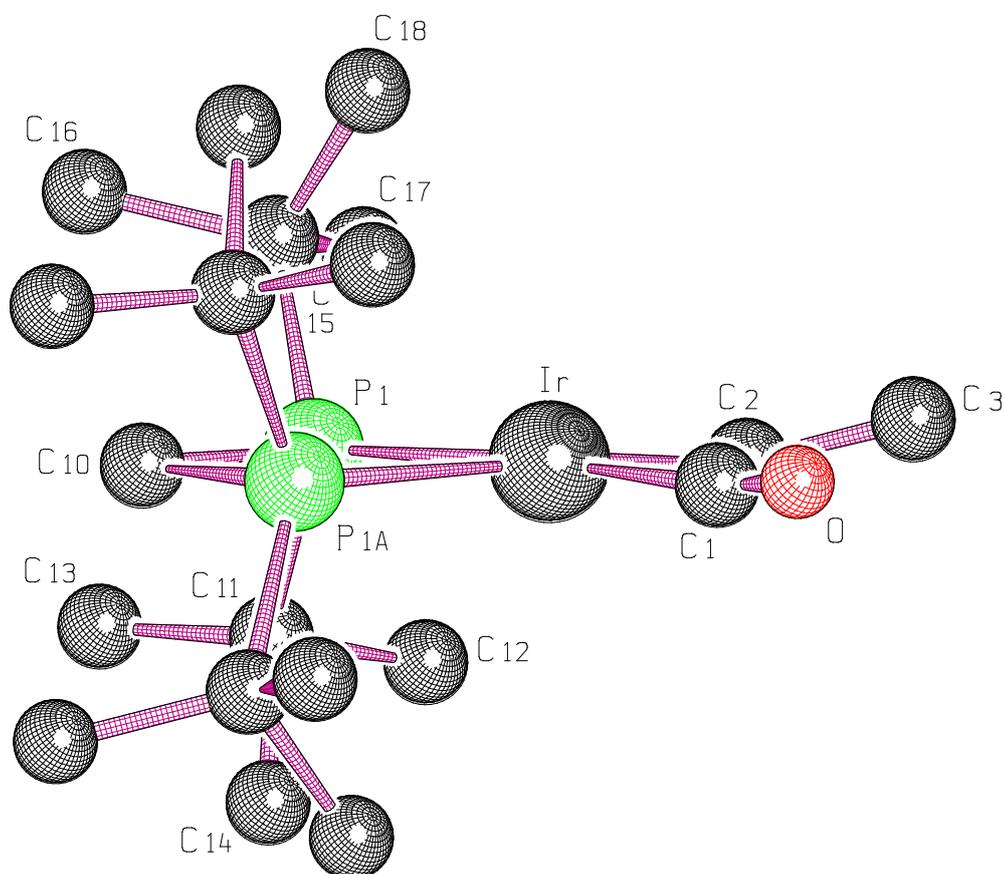


Abbildung 27: Molekülstruktur von Carbonyl ethyl[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) (SCHAKAL), Seitenansicht. Der Übersicht halber sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von Ir(dtbpm)(CO)Et (Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stellen in Klammern).

O-C1-Ir	173(2)	C12-C11-C14	105.3(5)
C1-Ir-P1	172.5(5)	C12-C11-P1	110.8(4)
C1-Ir-P1A	99.4(5)	C13-C11-C12	111.3(6)
C2-Ir-P1	92.5(4)	C13-C11-C14	108.0(6)
C2-Ir-P1A	165.3(4)	C13-C11-P1	114.1(4)
C3-C2-Ir	120(1)	C14-C11-P1	106.9(3)
P1-Ir-P1A	73.40(6)	C15-P1-Ir	118.7(2)
P1-C10-P1A	97.1(3)	C16-C15-C17	108.7(6)
C10-P1-Ir	94.7(1)	C16-C15-P1	113.7(5)
C10-P1-C11	105.2(2)	C17-C15-P1	110.4(4)
C10-P1-C15	108.8(2)	C18-C15-C16	109.1(5)
C11-P1-C15	108.1(2)	C18-C15-C17	106.2(6)
C11-P1-Ir	119.1(2)	C18-C15-P1	108.6(4)

2.6 Umsetzung von Carbonylethyl[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) mit Kohlenmonoxid

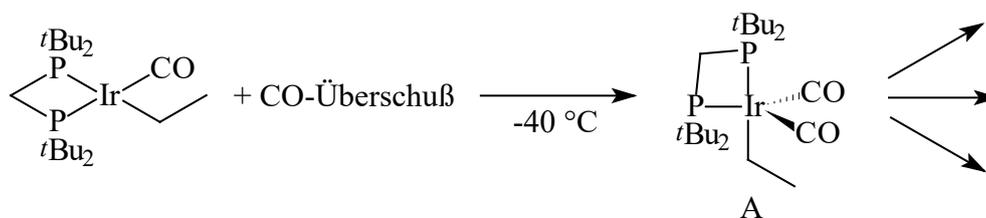


Abbildung 28: Darstellung von Ir(dtbpm)(CO)₂Et bei tiefer Temperatur.

Leitet man über eine rote Lösung von Carbonylethyl[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) bei -40 °C unter gelindem Rühren einen schwachen Strom von Kohlenmonoxid, so beobachtet man innerhalb weniger Minuten einen Farbwechsel der Lösung nach hellgelb. Engt man diese Lösung im Vakuum bei tiefer Temperatur bis zur Trockene ein, so erhält man einen gelben Rückstand, der über Nacht im Hochvakuum getrocknet wird. Davon wird ein IR-Spektrum erstellt. Dieses wird dominiert von zwei breiten Banden im Be-

reich terminaler Carbonylschwingungen,^{*)} beide Banden mit Schultern. Zu diesen beiden Absorptionen bei 1936 und 1884 cm^{-1} , die auch von A. Maier bei der Insertion von Ethen in $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ dokumentiert wurden,³⁵ gesellt sich noch eine weit schwächere höherenergetische Absorption bei 2003 cm^{-1} . Da zu einem diskreten Komplex mit zwei Carbonylliganden maximal zwei IR-aktive Banden gehören können, kann auf die Anwesenheit wenigstens eines weiteren Komplexes geschlossen werden. Eine Verursachung der CO-Absorptionen durch $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})\text{Cl}$ (1955 cm^{-1}), $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})\text{Et}$ (1922 cm^{-1}) oder $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ (2030 cm^{-1} , 1909 cm^{-1}) kann anhand der Wellenzahlen ausgeschlossen werden.

Wird der Versuch in einem verschraubbaren NMR-Rohr durchgeführt, so kann man Aussagen über Produkte direkt unter den Reaktionsbedingungen erwarten. Es besteht nämlich die Möglichkeit, daß durch die Schritte bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung (Einengen, Temperaturerhöhung, Vakuum) erneut Gleichgewichte verschoben werden könnten und damit die Koexistenz mehrerer Produkte provoziert wird. Es wurden insgesamt zwei Proben in $[\text{D}_8]\text{THF}$ und $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ vermessen, da die Resonanzen der undeuterten Anteile dieser Lösungsmittel jeweils einen kleinen Bereich der δ -Skala verdecken. Die prinzipiellen Ergebnisse und das Verhalten der Reaktionslösung sind aber in beiden Lösungsmitteln die gleichen. Ferner sei bemerkt, daß die Identifizierung mehrerer Linien als ein bestimmtes Multiplett nicht immer eindeutig zu treffen war, da man technisch bedingt sehr breite Linien in den Spektren erhielt.^{#)} Da also eine Diskussion der einzelnen Multipletts in den verschiedenen Spektren immer eine gewisse Willkür beinhalten muß, sollen hier nur allgemein die Ergebnisse zusammengefaßt werden.

Bereits bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhält man in Lösung zwei diskrete Spezies. Das Hauptprodukt, mit einem Anteil von 94 % nach Auswertung der Integrale im ^1H -NMR-Spektrum, läßt sich in dem am gleichen Tag bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektrum mit einem Anteil von noch 68 % wiederfinden. Die ^{31}P -Resonanzen erscheinen als leicht verbreiterte Singulets bei $\delta = -28.0$ und -9.5 bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. bei $\delta = -25.5$ und -6.5 bei Raumtemperatur. Sie stehen im Einklang mit den Angaben von A. Maier.³⁵ Eine aufgrund der Inäquivalenz der Phosphoratome zu erwartende $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung wird spektroskopisch nicht aufgelöst.

In den entsprechenden ^1H -NMR-Spektren lassen sich ebenfalls Resonanzen ausmachen, die zwanglos einem trigonal-bipyramidal gebauten $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{Et}$ -Komplex zugeordnet werden können. Deren chemische Verschiebungen stimmen im allgemeinen aber *nicht* mit den Angaben von Maier bei seinem Experiment überein.^{*)}

^{*)} $\nu(\text{CO, terminal}) = 1850\text{--}2120\text{ cm}^{-1}$.⁵⁹

^{#)} Siehe dazu die technische Bemerkung in Kapitel IV.3.6 (Seite 62).

^{*)} Maier verwendet $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ als Lösungsmittel und macht folgende Zuordnung: $\delta = 2.0$ (q, $^2J_{\text{HH}} = 8.1\text{ Hz}$, $^4J_{\text{P-H}} = 6.7\text{ Hz}$, 3H, IrCH_2CH_3), 2.1 (q, $^2J_{\text{HH}} = 8.1\text{ Hz}$, $^4J_{\text{P-H}} = 6.7\text{ Hz}$, 2H, IrCH_2CH_3).³⁵

Ein interessantes Verhalten zeigt das von Anfang an vorhandene Nebenprodukt B. Anhand sämtlicher Kernresonanz-Daten kann zweifelsfrei ausgeschlossen werden, daß es sich eventuell um nicht umgesetztes $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})\text{Et}$ handelt. Bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ findet man für B nur ein Singulett. Dieser Befund kann ein Indiz für eine symmetrische Verbindung mit zwei chemisch äquivalenten Phosphoratomen sein oder für eine vorgetäuschte Äquivalenz durch Pseudorotation wie sie auch in $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ bei Raumtemperatur gefunden wird.^{#)} Bei Raumtemperatur wird *vermutlich* die selbe Verbindung durch zwei Dubletts bei $\delta = -20.7$ und -15.1 repräsentiert mit einer Kopplungskonstante von 6.4 Hz.

In Erwartung der allgegenwärtigen β -Hydrideliminierung wurde eine Probe nach einer Woche Lagerung bei Raumtemperatur nochmals vermessen. Tatsächlich findet man mit wenigstens 11 % Anteil ein drittes Produkt C. Bei genauer Betrachtung läßt sich C bereits in Spuren in einem der ^{31}P -NMR-Spektren ausmachen, die noch am gleichen Tag bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. C kann durch Spektrenvergleich eindeutig als $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ identifiziert werden. Im Gegensatz zur Zersetzung von $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})\text{Et}$ bei Raumtemperatur, wo sich das unterkoordinierte Teilchen $[\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})\text{H}]$ nur unzureichend stabilisieren kann, würden hier solche Spezies mit dem Überschuß an Kohlenmonoxid problemlos abgefangen werden. Auch nach einer Woche ist die Lösung noch hellgelb und klar, es hat sich kein elementares Iridium(0) abgeschieden und man detektiert keinen freien Chelatliganden dtbpm. Das Auftreten von $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ in einer Reaktion, wo primär erst einmal Ethylkomplexe zu erwarten sind, kann als Beweis dafür gewertet werden, daß zumindest bei Raumtemperatur und äquimolaren Mengen von Ethen reversible Gleichgewichte zwischen $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ und Insertionsprodukt bestehen.

^{#)} Dieses Phänomen wurde in der Einleitung in Kapitel II.3.3 (Seite 13) kurz andiskutiert.

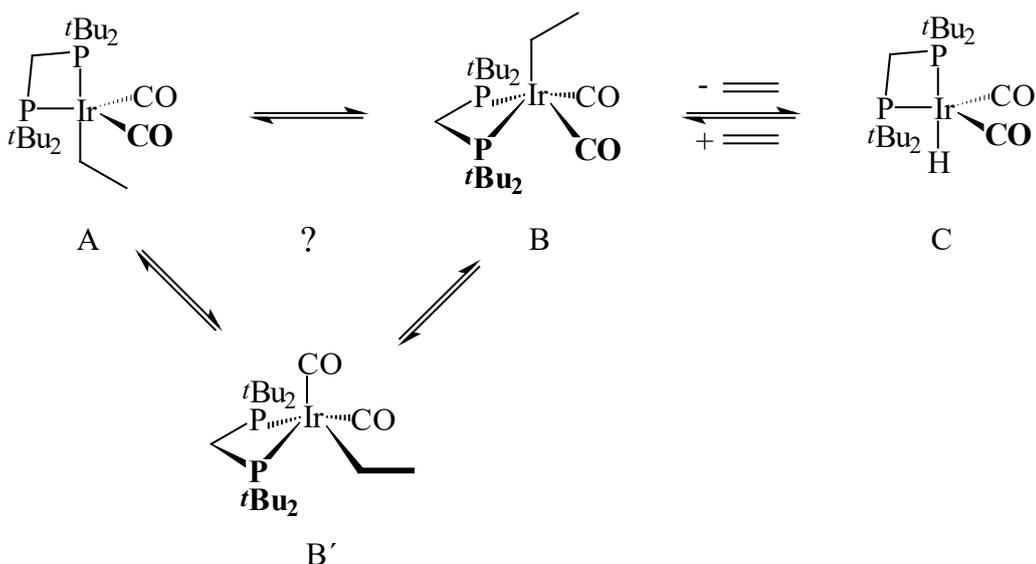


Abbildung 29: Zusammenfassung der Ergebnisse der Auswertung der Kernresonanzspektren. Die quadratisch-pyramidalen Topomere B und B' sind nur ein möglicher Vorschlag für die Struktur des Nebenprodukts.

Ein weiterer, mit den vorhandenen spektroskopischen Daten nicht zu widerlegender, Vorschlag für B ist die Bildung eines Acylkomplexes. Von Verbindungen wie etwa $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3$ ist bekannt, daß sie leicht durch Zugabe von Kohlenmonoxid oder anderen Hilfsliganden in Acylkomplexe konvertiert werden können.¹⁴ Übertragen auf die vorliegende Situation sähe dieses Lehrbuchbeispiel dann so aus, daß in einem vorgelagerten Gleichgewicht eine CO-Insertion unter Bildung eines planar-quadratischen Acyl-Carbonyl-Komplexes stattfände. Dieses koordinativ ungesättigte Teilchen, welches nicht besonders stabil sein müßte und auch eine kurze Lebensdauer haben dürfte, könnte unter Rückbildung eines 18 Valenzelektronenkomplexes im CO-Überschuß stabilisiert werden. Solche Gleichgewichte zeigen zudem starke Abhängigkeiten ihrer Geschwindigkeitskonstanten vom Lösungsmittel und wurden insbesondere bei Komplexen von Rhodium und Iridium intensiv studiert.⁶⁷

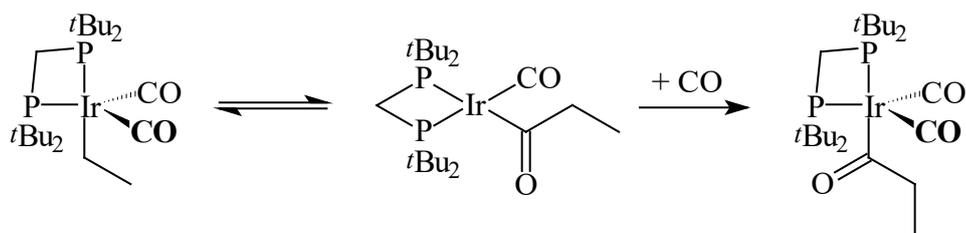


Abbildung 30: Denkbare Bildung eines Acylkomplexes als Alternative für die Struktur von B.

Aus einem anderen Blickwinkel betrachtet steht in Abbildung 30 nichts anderes als der zweite Teilschritt des Katalysezyklus der Hydroformylierung, nämlich die CO-Insertion, allerdings hier präparativ völlig isoliert vom ersten Schritt, der Olefin-Insertion.^{*)} Das Olefin, hier Ethen, liegt unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht wie bei der Hydroformylierung im großen Überschuß vor, sondern in exakt äquimolaren Mengen, nämlich (zunächst) in Form eines Ethylkomplexes.

Auch spektroskopisch lassen sich Anhaltspunkte für die Bildung eines Acylkomplexes bei Raumtemperatur ausmachen. So erscheint im ¹H-NMR-Spektrum die Methylengruppe des σ -Alkylliganden tieffeldverschoben bei $\delta = 2.68$ in [D₈]THF oder gar bei 3.03 in [D₈]Toluol, also in einem Bereich, wie er für chemische Verschiebungen von Methylengruppen in direkter Nachbarschaft zu Carbonylgruppen, etwa in Ketonen in Frage kommt.⁶⁸ Außerdem präsentiert sich die Resonanz nicht mehr als komplexes Multiplett, sondern wird gut aufgelöst als Quartett erkennbar. Offensichtlich koppeln die Methylengruppen also nur noch mit der benachbarten Methylgruppe. Eine weitergehende ^xJ_{PH}-Kopplung scheint nicht zu existieren, ein möglicher Hinweis auf eine Separation durch eine Carbonylgruppe. Das ³¹P-NMR-Spektrum mit seinen zwei Dublettsignalen für B wäre vereinbar sowohl mit einer fünffach koordinierten Acylspezies mit eingeschränkter Pseudorotation als auch mit einem nur vierfach koordinierten planar-quadratischen Acylkomplex.

Wilkinson et al. haben die Reaktivität des Systems Ir(PPh₃)₂(CO)₂H in verschiedenen Solventien mit Ethen unter Variation von Temperatur und Druck untersucht. Die PPh₃-Verbindung reagiert bei 35 °C und 10–15 bar Ethendruck innerhalb von wenigen Stunden in zwei Stufen vollständig ab. Nach etwa 30 % Umsatz des eingesetzten Hydrids werden hauptsächlich die Verbindungen Ir(PPh₃)₂(CO)₂Et, Ir(PPh₃)₂(CO)Et und Ir(PPh₃)₂(CO)₂(COEt) gefunden, wobei letztere durch Disproportionierung aus der Dicarbonyl-ethylverbindung entstehen sollen. Im weiteren Reaktionsverlauf werden vermehrt Ir(PPh₃)(CO)₂(COEt)(C₂H₄), Ir(PPh₃)₂(CO)Et und Ir(PPh₃)₂(CO)(COEt) gefunden. Abhängigkeiten vom Solvens, der Temperatur und dem Gasdruck bestimmen letztlich die komplexe Produktpalette, jedoch stellt stets Ir(PPh₃)₂(CO)(COEt) die dominierende Komponente bei längerer Reaktionsdauer dar.⁵³

In einer jüngeren Arbeit über die Synthese und Reaktivität von Propionyl-Iridium-Komplexen beschreiben Deutsch und Eisenberg die Reaktion von Ir(dppe)(CO)(η^2 -C₂H₄)Et mit Kohlenmonoxid. Dabei wird als Zwischenstufe Ir(dppe)(CO)₂Et angegeben, welche in Lösung durch ¹H-NMR-, ³¹P-NMR- und IR-spektroskopisch untersucht ist und eine fluktuierende Struktur aufweist. Die Zwischenstufe wurde nicht isoliert, vielmehr bildet sich daraus im CO-Überschuß bei Raumtemperatur innerhalb von Stunden das Propionylderivat

^{*)} Siehe Einleitung, Kapitel II.1.3 (Seite 6).

$\text{Ir}(\text{dppe})(\text{CO})_2(\text{COEt})$ als Endprodukt. $\text{Ir}(\text{dppe})(\text{CO})_2(\text{COEt})$ konnte auf alternativem Wege synthetisiert und durch NMR- und IR-Spektroskopie vollständig charakterisiert werden, ferner liegt eine korrekte Elementaranalyse und eine Röntgenstrukturanalyse vor.⁶⁹

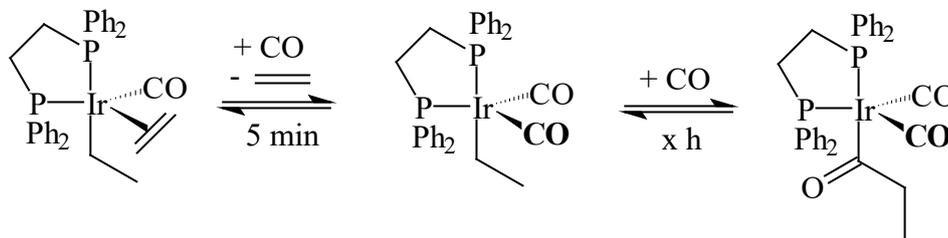


Abbildung 31: Propionyl-Iridium-Komplex mit Zwischenstufe nach Deutsch und Eisenberg.⁶⁹

Im Rahmen von Studien zur katalytischen Hydrierung von Alkenen haben die gleichen Autoren auch versucht, gezielt Iridium-Ethyl-Komplexe herzustellen. Diese Komplexe, $\text{Ir}(\text{dppe})(\text{CO})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Et}$ und $\text{Ir}(\text{dppe})(\text{CO})(\text{H}_2)\text{Et}$, konnten wiederum in Lösung spektroskopisch charakterisiert, jedoch selbst im Ethengasstrom nicht isoliert werden.⁷⁰

Eine Klärung der wahren Struktur des „Nebenprodukts“ B könnte durch eine *in-situ*-IR-Spektroskopie der Reaktionslösung erfolgen, wie sie etwa von Wilkinson et al. durchgeführt worden ist.⁷¹ Mit dieser Methode können sogar Reaktionen unter hohem CO-Druck verfolgt werden.²³ Ein vorheriges Einengen der Lösung und Trocknen im Vakuum schränkt, wie oben dargelegt, den Aussagewert einer konventionellen IR-Analyse weitgehend ein.^{#)} Auch die Aufnahme eines $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums ist prinzipiell eine geeignete Möglichkeit, Acyl-Carbonyl-Kohlenstoffatome nachzuweisen. Problematisch könnte dabei aber die eindeutige Unterscheidung von den anderen Carbonyl-Kohlenstoffatomen werden.

^{#)} Eine gegenüber organischen Ketonen niederenergetischere IR-Bande bei etwa $\nu_{\text{CO}} = 1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ (sehr variabel) ist typisch für η^1 -Acyl-Carbonyl-Streckschwingungen.^{24, 64} In diesem Energiebereich kann im IR-Spektrum des eingengten Rückstands keinerlei Absorption ausgemacht werden.

3 Insertionsversuche mit substituierten Alkenen

3.1 Vorbemerkungen

Die Insertion eines Alkens oder Alkins in eine Metall-Wasserstoff-Bindung führt zur Bildung eines σ -Kohlenstoffmetall-Komplexes. Dieser Schritt ist in der Regel reversibel und scheint es nach den vorliegenden Ergebnissen, wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt wurde, auch beim vorliegenden System $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ zu sein.

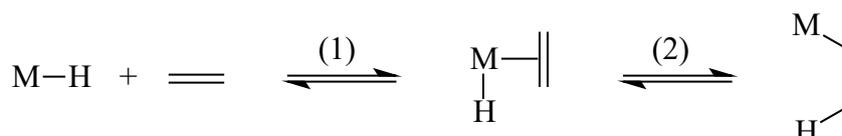


Abbildung 32: Allgemeine Betrachtung zur Olefin-Insertion.

Bei elektronenreichen Metallen, wie den späten Übergangsmetallen in einem niedrigen Oxidationszustand [Rh(I), Pd(II)] liegt das Gleichgewicht (2) oft weit auf der linken Seite. Der Olefinligand als elektronenziehender π -Akzeptor vermag die elektronenreichen Metallfragmente dann besser zu stabilisieren als die entsprechenden, durch Insertion gebildeten, σ -Donor-Alkyliliganden.¹⁵ Elektronenziehende Substituenten Z in Konjugation mit der Doppelbindung senken die LUMO-Energie des Olefins,⁷² verbessern dadurch dessen Wechselwirkung mit dem HOMO des elektronenreichen Metallkomplexes und stabilisieren dadurch den primär entstehenden π -Komplex.*) Z-substituierte Olefine sind also prinzipiell noch geeigneter, mit $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ in Wechselwirkung zu treten.

Werden andere Alkene als Ethylen bei der Insertion eingesetzt, so kann es aufgrund der Reversibilität zu Isomerisierungen kommen. Nicht nur die triviale Bildung von *cis-/trans*-Isomeren (etwa bei Substraten wie Malein-/Fumarsäurederivaten, *vide infra*) ist zu erwarten, sondern auch eine Isomerisierung zu internen, thermodynamisch stabileren Doppelbindungsisomeren (etwa bei 1-Hexen, *vide infra*). Die Addition von M-H an die Doppelbindung kann entweder in Markovnikov- oder anti-Markovnikov-Orientierung⁴⁷ erfolgen:

*) Die hier angesprochene Rückbindung ist die dominierende Komponente in der Beschreibung der Bindungsverhältnisse bei späten Übergangsmetallen. Parallel muß die Hinbindung vom ebenfalls energetisch abgesenkten HOMO des Olefins in symmetriegeeignete leere Valenzorbitale des Metallfragments betrachtet werden (Dewar-Chatt-Duncanson-Modell).⁵⁹

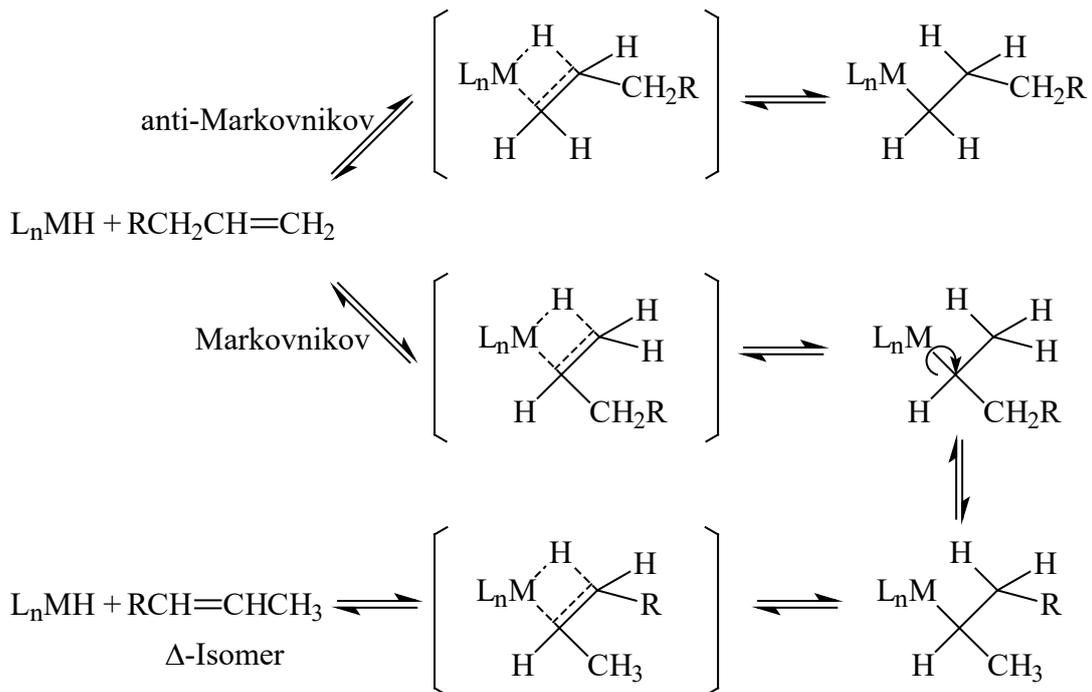


Abbildung 33: Entstehung von Doppelbindungsisomeren bei Alkylketten mit mehr als drei Kohlenstoffatomen. Die Bildung von konstitutionsisomeren Ausgangsmaterialien stellt auch eines der zentralen Probleme bei technischen Hydroformylierungsprozessen dar.^{3, 4}

3.2 Experimentelle Ergebnisse

Da die Isolierung eines diskreten Produkts einer Insertion bisher nicht gelungen ist, sollen hier nur einige generelle Aspekte festgestellt werden. Wird ein Überschuss an Substrat gemäß den allgemeinen Arbeitsvorschriften im experimentellen Teil dieser Arbeit^{*)} mit einer Lösung von $Ir(dtbp)(CO)_2H$ unter Variation der Reaktionsbedingungen (Stoffmengenverhältnis, Reaktionsdauer, Temperatur) umgesetzt, so bietet sich grundsätzlich folgendes Bild:

- $Ir(dtbp)(CO)_2H$ reagiert nicht bzw. die Zersetzung von $Ir(dtbp)(CO)_2H$ im NMR-Rohr über Wochen unter Gelbfärbung der Lösung ist schneller als eine etwaige Insertion.
- $Ir(dtbp)(CO)_2H$ reagiert, aber langsam. Man erhält gemäß ^{31}P -NMR-Spektrum nur ein Produkt in geringem Ausmaß. Versucht man dann, durch Temperaturerhöhung die Insertion zu beschleunigen, so findet Zersetzung statt (Abscheiden von Iridium(0), freies

^{*)} Kapitel IV.3.7 (Seite 64).

dtbpm im ^{31}P -NMR-Spektrum, Polymerisation des Substrats^{#)}) und/oder Bildung von Nebenprodukten.

- $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ reagiert, aber unselektiv und gleichzeitig findet Zersetzung statt. Versucht man dann, durch Temperatursenkung (Lagerung unter Schutzgasatmosphäre im Kühlschrank) oder einen geringeren Überschuß an Substrat die Reaktivität zu mildern, so erhält man immer noch mehrere Produkte nebeneinander und erreicht keinen vollständigen Umsatz mehr.

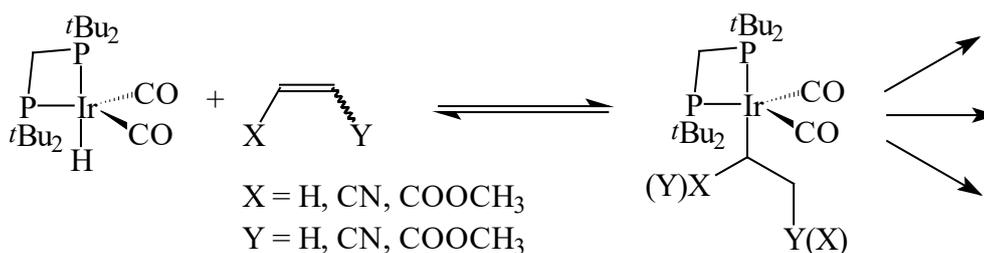


Abbildung 34: Primär zu erwartende Insertionsprodukte bei der Umsetzung mit substituierten Olefinen. Die Regiochemie ist offen gelassen, denn die beiden möglichen Orientierungen *unsymmetrisch* substituierter Olefine lassen zwei konstitutionsisomere Produkte entstehen. Zusätzlich kann noch ein stereogenes Zentrum am α -Kohlenstoff des neuen σ -Alkyl liganden geschaffen werden, was zur Bildung eines Racemats führen würde.

^{#)} Gerade die Olefine mit elektronenziehenden Substituenten polymerisieren sehr leicht (\rightarrow Kunststoffe wie PAN Polyacrylonitril, PVAc Polyvinylacetat, Plexiglas aus Polymethacrylat usw.).⁴⁷ Sie werden daher in der Regel mit einem Inhibitor stabilisiert, der vor dem Insertionsversuch destillativ entfernt werden muß.

Tabelle 5: Übersicht über getestete Substrate und deren Verhalten.

Substrat	Reaktionsdauer für quantitative Umsetzung ⁺⁾	Zahl der Produkte nach ³¹ P-NMR	Bemerkung zu Reaktionsbedingungen und Ergebnissen
1-Hexen	-	≥3	bei RT
Methylacrylat	-	>5	bei RT, Zersetzung
Acrylnitril	32 d	>3	bei RT, Zersetzung
	-	1	bei RT
	2 h	2	bei 60 °C, Zersetzung, Polymer
	2 d	2	bei RT, Polymer
Fumaronitril	-	>5	bei RT, Zersetzung
	-	>5	bei RT, Zersetzung
Fumarsäuredimethylester	-	2	bei RT
Maleinsäuredimethylester	-	3	bei 65 °C
Maleinsäureanhydrid	1 d	1	bei -23 °C, bisher nur Vorversuch

Eine Ausnahme von den üblichen Beobachtungen könnte bei der Insertion von Maleinsäureanhydrid gefunden worden sein. Die Verbindung reagiert augenblicklich bei Raumtemperatur unter Rotfärbung der anfangs farblosen Lösung. Im Vorversuch bei tiefer Temperatur mit einem fünffachen Überschuß an Maleinsäureanhydrid gegenüber Ir(dtbpn)(CO)₂H wurde im ³¹P-NMR-Spektrum nur ein relativ breites Singulett bei $\delta = -13.2$ gefunden. Setzt man ein Ir(dtbpn)(CO)₂H-analoges Pseudorotationsverhalten voraus, so könnte das Insertionsprodukt ebenfalls als fünffach-koordinierter trigonal-bipyramidaler Komplex vorliegen. Ebenfalls analog zu Ir(dtbpn)(CO)₂H findet man für die *t*-Butylgruppen im ¹H-NMR-Spektrum zwei Singuletts, vergleichsweise bei etwas tieferem Feld bei $\delta = 1.52$ und 1.60 . Ebenfalls zu tieferem Feld verschoben erscheint die Methylenbrücke des Chelatliganden dtbpn als Triplett bei $\delta = 4.78$ mit einer Kopplungskonstante von etwa 10 Hz, vergleichbar mit der entsprechenden Kopplung von 8.1 Hz im Fall von Ir(dtbpn)(CO)₂H. Signale für das Methin- und die diastereotopen Methylenprotonen eines neugebildeten σ -Alkyligenanden können nicht eindeutig ausgemacht werden, jedoch finden sich im in Frage kommenden Verschiebungsbereich einige Linien schwacher Intensität, die entsprechenden Multipletts zugeordnet werden könnten. Die endgültige Klärung kann nur durch eine Wiederholung des Versuchs mit Ab-

⁺⁾ Der Versuch wurde so lange spektroskopisch verfolgt, bis in den Kernresonanz-Spektren kein Ir(dtbpn)(CO)₂H mehr erkennbar war. Das heißt aber nicht, bis auf eine Ausnahme, daß die Produkte identifiziert werden konnten.

trennung des überschüssigen Maleinsäureanhydrids erreicht werden, im Idealfall mit Isolierung und vollständiger Charakterisierung des Insertionsprodukts. Das hätte den zeitlichen Rahmen dieser Arbeit jedoch gesprengt, wird aber sicher Gegenstand künftiger Nachforschungen sein.

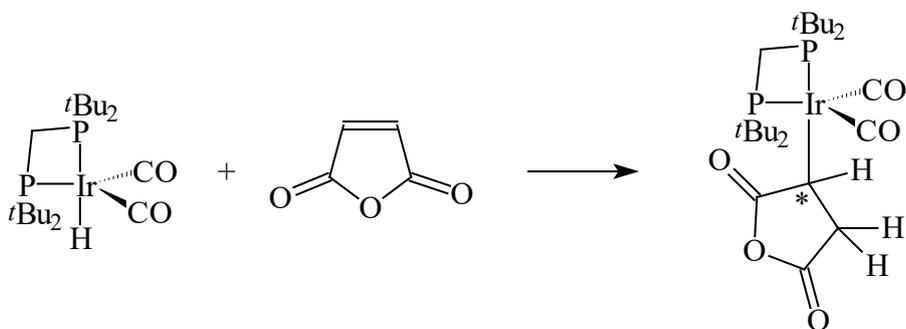


Abbildung 35: Erwartete Struktur des Insertionsprodukts von $\text{Ir}(\text{dtbbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ und Maleinsäureanhydrid. Das mit dem Stern gekennzeichnete Kohlenstoffatom bildet ein neues Chiralitätszentrum, also sollte das Produkt als racemisches Gemisch beider Enantiomere anfallen.

4 Insertionsversuche mit substituierten Alkinen

4.1 Vorbemerkungen und Thermochemie

Alkine besitzen energieärmere Grenzorbitale als die entsprechenden Alkene.^{#)} Sie reagieren bekanntermaßen mit nukleophilen Reagenzien, sind also deutlich elektrophiler als Alkene. Das sind günstige Voraussetzungen, um mit einem relativ elektronenreichen Iridium(I)-Komplex wie $\text{Ir}(\text{dtbbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ zur Reaktion gebracht zu werden.

Man kann, auf völlig analoge Weise wie bei der Insertion von Ethen, die Enthalpie der Insertion von Alkinen abschätzen. Als Stellvertreter für diese Verbindungsklasse soll an dieser Stelle Acetylen dienen. Da die Durchführung einer solchen Berechnung bereits in Kapitel III.2.1 (Seite 21) diskutiert worden ist, seien hier nur die Ergebnisse tabellarisch zusammengefaßt.

^{#)} Typisches Beispiel: Beim Übergang von Styrol zu Phenylacetylen werden beide Grenzorbitalenergien um etwa 0.5 eV abgesenkt. Für ein Alkin liegt das höchste besetzte Orbital generell um 0.4–0.9 eV tiefer als das des entsprechenden Olefins. Aus UV-Messungen geht hervor, das solche Paare ziemlich ähnliche HOMO-LUMO-Abstände besitzen, was nichts anderes bedeutet, als daß das LUMO ebenfalls um 0.4–0.9 eV abgesenkt sein muß.⁷²

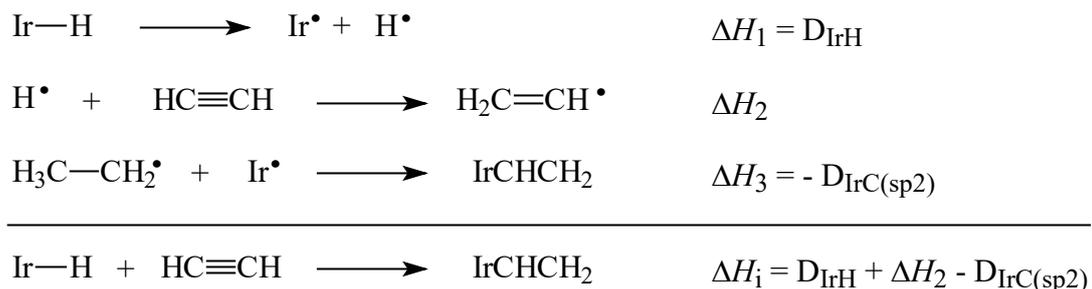


Abbildung 36: Formale Teilschritte der Acetyleninsertion mit zugehörigen Reaktionsenthalpien ΔH_n („Ir“ = $[\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2]$).

		kcal	(kJ)
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \frac{5}{2} \text{O}_2(\text{g})$	\rightarrow	$2 \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+311.0 (+1301.1)
$2 \text{CO}_2(\text{g})$	\rightarrow	$2 \text{C}_{\text{Graphit}} + 2 \text{O}_2(\text{g})$	-188.1 (-787.0)
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	\rightarrow	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	-68.3 (-285.8)
$\text{H}_2(\text{g})$	\rightarrow	$2 \text{H}(\text{g})$	-104.2 (-436.0)
$2 \text{C}_{\text{Graphit}}$	\rightarrow	$2 \text{C}(\text{g})$	-343.4 (-1437.0)
<hr/>			
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	\rightarrow	$4 \text{H}(\text{g}) + 2 \text{C}(\text{g})$	-393.1 kcal (-1644.7 kJ)

Abbildung 37: Berechnung von $\Delta_a H(\text{Acetylen})$ aus der *Verbrennungsenthalpie* $\Delta_c H(\text{Acetylen})$. Alle Angaben beziehen sich auf Standardbedingungen (298.15 K, 1 bar) und 1 mol.⁴⁶

$$\begin{aligned}
 \Delta H_2 &= \Delta_a H(\text{Ethen}) - D_{\text{CH}}(\text{Ethen}) - \Delta_a H(\text{Acetylen}) = \Delta_a H(\text{Ethenyl}) - \Delta_a H(\text{Acetylen}) \\
 &= (-539.3 + 100.9 + 393.1) \text{ kcal/mol} \\
 &= -45.3 \text{ kcal/mol} \quad (-189.5 \text{ kJ/mol})
 \end{aligned}$$

Damit ist Teilschritt (2) bereits um 6.7 kcal/mol exothermer als im Falle des Ethens. Die Bindungsdissoziationsenthalpie einer CH-Bindung des Ethens ist der Literatur entnommen.⁷³

$$\begin{aligned}
 \Delta H_i &= D_{\text{IrH}} - D_{\text{IrC(sp}^2)} + \Delta H_2 && \text{mit } D_{\text{IrC(sp}^2)} > D_{\text{IrC(sp}^3)} \\
 \Delta H_i &< D_{\text{IrH}} - D_{\text{IrC(sp}^3)} + \Delta H_2 \approx \bar{\Delta}D + \Delta H_2
 \end{aligned}$$

$$\Delta H_i < 23 \text{ kcal/mol} - 45.3 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_i < -22.3 \text{ kcal/mol} (-93.3 \text{ kJ/mol})$$

Bergman und Hoff geben bei ihrem System $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{R})(\text{H})$ sogar $\Delta H_i = -39 \text{ kcal/mol} (-163 \text{ kJ/mol})$ für die Insertion von Acetylen an. Der zu erwartende negative Reaktionsentropieterm ($\Delta S_i < 0$) kann die stark exotherme Alkin-Insertion nur wenig ungünstig beeinflussen.⁴⁸ Es ist demnach auch bei $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ zu erwarten, daß die Insertion von substituierten Acetylenen thermochemisch betrachtet noch günstiger sein sollte als die Insertion von vergleichbaren Olefinen.

Van Leeuwen findet bei Insertionsversuchen im Rahmen von Hydroformylierungsexperimenten mit sterisch stark belasteten Chelat-Bisphosphit-Katalysatoren einen Zusammenhang der Selektivität, also der Reaktionsgeschwindigkeit, mit der sterischen Belastung der eingesetzten Olefin-Substrate: Unsubstituierte 1-Alkene sind am wenigsten gehindert und insertieren schneller als an der Doppelbindung mehrfach substituierte Alkene.⁷ Geht man davon aus, daß $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ ebenfalls ein sterisch belastetes Molekül ist,^{*} so sollten die linear gebauten substituierten Acetylene auch aus sterischen Gründen leichter insertieren. Ein Hinweis auf die Richtigkeit dieser Annahme mag die Tatsache sein, daß das von den getesteten Substraten sterisch am meisten belastete Alkin, nämlich Tolan, gar nicht zur Reaktion gebracht werden konnte (*vide infra*). Ein prinzipieller Nachteil der Alkine als Substrate wird in Abbildung 38 sofort deutlich: Die Bildung von Diastereomeren und damit von wenigstens zwei Produkten ist zu erwarten.

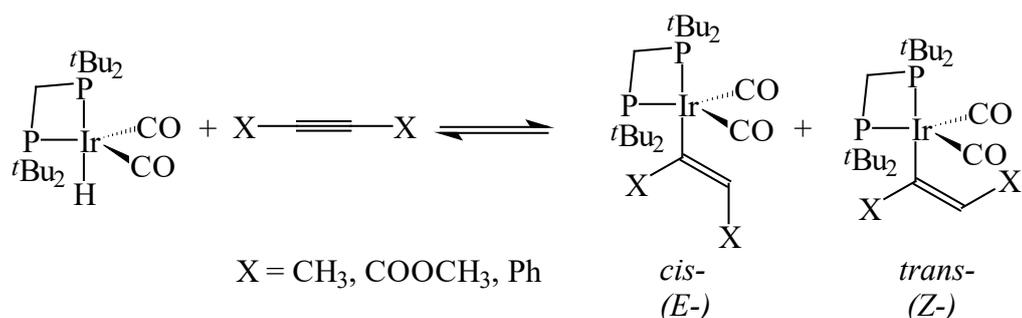


Abbildung 38: Insertion von substituierten Acetylenen.

^{*}) Vergleiche Abbildung 13 (Seite 16), Molekülstruktur von $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ im Kalottenmodell.

4.2 Experimentelle Ergebnisse

Mit Alkinen bietet sich im Prinzip das gleiche Bild wie mit Alkenen, die Ausführungen in Abschnitt 3.2 (Seite 44) gelten entsprechend. Deswegen sollen die Ergebnisse auch nur kurz in tabellarischer Form präsentiert werden.

Tabelle 6: Übersicht über getestete Substrate und deren Verhalten.

Substrat	Reaktionsdauer für quantitative Umsetzung ⁺⁾	Zahl der Produkte nach ³¹ P-NMR	Bemerkung zu Reaktionsbedingungen und Ergebnissen
Acetylendicarbonsäure-dimethylester	-	>5	bei RT
	-	>5	bei 4 °C
2-Butin	-	3	bei RT, Zersetzung
	7 d	≥3	bei RT, Zersetzung
Tolan (Diphenylacetylen)	-	0	bei RT

In den ¹H-NMR-Spektren sind die schwachen Multipletts, die für olefinische Protonen direkter Insertionsprodukte zu erwarten wären, nicht zu erkennen. Grund dafür sind die intensiven Signalen der im Überschuß eingesetzten Substrate und deren Folgeprodukte, (durch katalytische Zersetzung oder Polymerisation entstanden), sowie die verschiedenen Signale der magnetisch inäquivalenten *t*-Butylgruppen des Chelatliganden in den verschiedenen Produkten. Die beste Möglichkeit, wenigstens einen Überblick über die entstandene Anzahl von Produkten zu erhalten, ist die Analyse der ³¹P-NMR-Spektren. Weitergehende Aussagen über die genaue Struktur der Produkte sind jedoch dadurch allein nicht zu treffen.

5 Ausblick

Die Isolierung eines Produkts aus einer Insertionsreaktion mit Ir(dtbpn)(CO)₂H ist bisher nicht gelungen. Aussicht auf Erfolg besteht wohl nur in Ausnahmefällen mit besonders „aktiven“ Substraten wie etwa Maleinsäureanhydrid. Eine Isolierung wird, ebenso wie aussagekräftige spektroskopische Untersuchungen, extremere Bedingungen wie etwa tiefe

⁺⁾ Der Insertionsversuch wurde so lange fortgeführt, bis in den Kernresonanz-Spektren kein Ir(dtbpn)(CO)₂H mehr erkennbar war. Es konnten jedoch keine einzelnen Produkte identifiziert werden.

Temperaturen erfordern, um Rückreaktionen zu unterbinden und eingestellte Gleichgewichte nicht zu verschieben. Die *in-situ*-IR-Spektroskopie könnte als wertvolle Sonde dienen, um mehrere Carbonyl-Spezies in einer Reaktionslösung beobachten und unterscheiden zu können.

Die in dieser Arbeit besprochenen Derivate von $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ sind untereinander durch Gleichgewichte verbunden. Prinzipiell ist das bisher beobachtete Verhalten, nämlich die Konvertibilität in andere Derivate, abhängig von Reaktionspartner und -dauer, eine günstige Voraussetzung dafür, daß $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ möglicherweise katalytische Aktivität unter Hydroformylierungsbedingungen zeigt. Ein Gemisch aus Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) und Ethen könnte auf eine Lösung von $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ aufgepreßt werden und die Reaktionslösung dann etwa per GC-MS-Analyse auf die Bildung von Propionaldehyd bzw. Propanol^{*)} hin untersucht werden.

^{*)} Propanol könnte durch Hydrierung aus Propionaldehyd entstehen, wenn $\text{Ir}(\text{dtbpm})(\text{CO})_2\text{H}$ oder dessen in der Reaktionslösung vorhandene Derivate bezüglich der Hydrierung von Aldehyden katalytische Aktivität zeigen.

IV Experimenteller Teil

1 Allgemeine Arbeitstechnik

Sämtliche präparativen Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Argon-Schutzgas-Atmosphäre (99.998 %) (CuO-Katalysator der Fa. BASF; Molekularsieb 4 Å; Vacuum-Line; Glovebox der Fa. M. Braun) mittels der Schlenk- bzw. Septum-Kanülen-Technik durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor der Benutzung mit einem Heißluftgebläse im Vakuum ausgeheizt. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Umsetzungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Für Gasreaktionen geeignete 5 mm NMR-Rohre mit Mikrospindelventil stammen von der Fa. Normag.

Die nach Standardmethoden getrockneten,^{47,74} unter Argon aufbewahrten Lösungsmittel wurden vor dem Einsatz frisch destilliert und entgast. Sie wurden mit Hilfe der Septum-Technik transferiert bzw. umkondensiert. Die Gase Kohlenmonoxid 2.0 und Ethylen 2.7 stammen von der Fa. Messer Griesheim, wobei Kohlenmonoxid 2.0 über Molekularsieb 4 Å nachgereinigt wurde.

Die Kristallisation der Verbindungen⁷⁵ erfolgte, wenn nicht anders angegeben, durch Lösen der Substanzen bei Raumtemperatur und anschließendes schrittweises Abkühlen auf 4 °C, -40 °C und -80 °C. Die Metallkomplexe wurden im Hochvakuum (10^{-3} – 10^{-6} mbar) einer Öldiffusionspumpe getrocknet.

2 Methoden der Charakterisierung

2.1 Kernresonanz-Spektroskopie

¹H- und ³¹P-NMR-Spektren wurden mit einem 200 MHz-NMR-Spektrometer AC 200, ¹³C-NMR-Spektren mit einem 300 MHz-NMR-Spektrometer WH 300 der Fa. Bruker aufgenommen, wenn nicht anders angegeben. Die chemischen Verschiebungen δ (in ppm) in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden relativ zum verwendeten Lösungsmittel kalibriert. Tieffeldverschobene Signale haben positive Vorzeichen. ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren wurden ¹H-Breitband-entkoppelt gemessen. Die NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur gemessen, wenn nicht anders angegeben.

¹H-NMR-Spektroskopie: Meßfrequenz 200 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel CDCl₃ 7.24 ppm, C₆D₆ 7.15 ppm, [D₈]THF 1.73, 3.58 ppm, , [D₈]Toluol 2.03, 7.09 ppm relativ zu TMS.

¹³C-NMR-Spektroskopie: Meßfrequenz 75.5 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel CDCl₃ 77.0 ppm, C₆D₆ 128.0 ppm, [D₈]THF 67.4, 25.3 ppm relativ zu TMS.

³¹P-NMR-Spektroskopie: Meßfrequenz 81 MHz, Standard extern durch 85%ige Phosphorsäure in D₂O.

Bei der Auflistung der NMR-Daten werden die Phosphorkerne der Substanzen mit P'', P' und P bezeichnet. Die Anordnung von P'' und P' entspricht für die jeweiligen Substanzgruppen den Darstellungen in folgender Abbildung und ist konsistent mit der von A. Maier getroffenen Konvention.³⁵



Abbildung 39: Anordnung und Bezeichnung der Phosphorkerne bei der Auflistung der NMR-Daten in den jeweiligen Substanzgruppen

Bei Spektren höherer Ordnung beschreiben die angegebenen Signalformen das Aussehen der Signale und geben nicht deren wahre Multiplizität wieder. In diesen Fällen stehen die Beschreibungen der Signale in Anführungszeichen. Die angegebenen Konstanten J , N geben dann beobachtete Linienabstände und nicht die Kopplungskonstanten der entsprechenden Spinsysteme an.

Die Computersimulationen der ¹H-NMR-Spektren wurden manuell iterativ durchgeführt. Der ursprüngliche Datensatz stammt aus den gemessenen Spektren. Einzelne Verschiebungen und Kopplungskonstanten werden im Programmablauf des Simulationsprogramms PANIK⁵⁴ selektiv geändert, bis eine optimale Übereinstimmung der simulierten mit den gemessenen Spektren erreicht wurde.

2.2 Infrarot-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Bruker Equinox 55 aufgenommen. Zur Herstellung der KBr-Preßlinge wurde die jeweilige Substanz mit Kaliumbromid in der Glovebox verrieben und in das Preßwerkzeug eingefüllt. Die Ausschleusung des Preßwerkzeugs erfolgte im geschlossenen und abgedichteten Zustand.

2.3 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg durchgeführt. Iridiumwerte konnten nicht bestimmt werden, da keine Routinebestimmung für Iridium vorhanden ist. Ebenso war bis dato die korrekte Bestimmung von Phosphor- und Sauerstoffwerten wegen störender Einflüsse des Iridiums nicht möglich.

2.4 Bestimmung des Schmelzpunkts

Schmelzpunkte wurden in einer mit Fett provisorisch abgedichteten Glaskapillare mit Hilfe einer Schmelzpunktsapparatur nach Dr. Tottoli gemessen. Sie sind nicht korrigiert.

3 Arbeitsvorschriften

Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Dort sind auch die vollständigen Daten nachzulesen.

Bis(di-*t*-butylphosphino)methan (dtbpm)⁷⁶

Di- μ -chlorotetrakis(η^2 -cycloocten)diiridium(I)⁷⁷

Di- μ -chlorobis[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]diiridium(I)⁷⁸

Carbonylchloro[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I)³⁵

Ergänzende spektroskopische Daten zu Carbonylchloro[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I):

¹H-NMR ([D₈]Toluol): δ = 1.03 (d, ³J_{PH} = 14 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.19 (d, ³J_{PH} = 14 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 2.71 (t, |²J_{P'H} + ²J_{PH}| = 16 Hz, 2H, PCH₂P).

³¹P-NMR ([D₈]Toluol): δ = -11.9 (d, ²J_{P'P'} = 26 Hz, P''), -3.6 (d, ²J_{P'P'} = 26 Hz, P').

¹H-NMR (300MHz, [D₈]THF): δ = 1.42 (d, ³J_{P'H} = 14.0 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.48 (d, ³J_{PH} = 13.6 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 3.52 („t“, |²J_{P'H} + ²J_{PH}| = 16.9 Hz, 2H, PCH₂P).

Die eindeutige Identifizierung der Signalmultiplizitäten der *t*-Butylgruppen mit ihren zugehörigen Kopplungskonstanten gelang durch Vergleich mit einem weiteren ¹H-NMR-Spektrum in [D₈]-THF, das bei einer Meßfrequenz von 200 MHz aufgenommen wurde. *)

³¹P-NMR ([D₈]THF): $\delta = -11.5$ (d, $^2J_{P'P'} = 26.3$ Hz, P''), -3.1 (d, $^2J_{P'P'} = 26.3$ Hz, P').

3.1 Dicarboxylhydrido[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I)

In einem Schlenkrohr werden 100 mg (0.178 mmol) gelbes Ir(dtbpm)(CO)Cl und 20 mg (0.527 mmol, 3 eq) farbloses LiAlH₄ in 20 ml Pentan bei Raumtemperatur suspendiert. Wenn das Pulver hellgelb erscheint, was abhängig von der Qualität des verwendeten LiAlH₄ nach 2–5 h der Fall sein kann, wird der Gasraum im Vakuum entfernt und durch Kohlenmonoxid (1.1 bar) ersetzt. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Dann läßt man absitzen und filtriert die überstehende Lösung über Kieselgur. Der im Schlenkrohr zurückgebliebene graue Rückstand wird drei- bis fünfmal unter heftigem Rühren mit Toluol extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum bis zur Trockene eingengt und erneut in wenig Toluol aufgenommen (1 ml Toluol löst 25 mg Produkt). Wird in der Lösung farbloser Niederschlag von Al(OH)₃ sichtbar, so ist erneut über Kieselgur zu filtrieren. Das Produkt ist so oft aus Toluol umzukristallisieren (in der Regel drei- bis fünfmal) bis man 58.3 mg (0.105 mmol, 59 % der Theorie) nahezu farblose Nadeln erhält.

Ergänzende spektroskopische Daten (Die vollständige Charakterisierung der Verbindung findet sich bei A. Maier.³⁵):

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = -14.49$ (t, $|^2J_{PH}| = 48.8$ Hz, 1H, IrH), 1.29 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.36 (s, 18H, C(CH₃)₃), 3.86 (t, $|^2J_{PH}| = 7.8$ Hz, 2H, PCH₂P).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 30.3$ („t“, $|^2J_{PC} + ^4J_{PC}| = 2.8$ Hz, C(CH₃)₃), 35.2 („t“, $|^1J_{PC} + ^3J_{PC}| = 5.9$ Hz, C(CH₃)₃), 39.3 („t“, $|^1J_{PC}| \approx 15$ Hz, PCH₂P), 185.4 („t“, $|^2J_{PC}| \approx 13.5$ Hz, IrCO).

³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = -16.4$ (s).

Innerhalb von Stunden verfärbt sich die anfangs nahezu farblose Lösung zunehmend gelb. Nach 10 d findet man im ³¹P-NMR neben dem Singulett von Ir(dtbpm)(CO)₂H Zersetzungsprodukte. Deuteriochloroform ist also nur dann als Lösungsmittel für die Kernresonanzanalytik geeignet, falls die Messung umgehend erfolgen kann und keine späteren Untersuchungen der Probe folgen sollen.

*) Bei Änderung der Meßfrequenz ν behalten zusammengehörende Linien ihren Abstand gemessen in Hertz bei. Dieser Abstand ist gleich der zugehörigen Kopplungskonstante J .

¹H-NMR ([D₈]Toluol): $\delta = -14.02$ (t, $|^2J_{\text{PH}}| = 49.9$ Hz, 1H, IrH), 1.03 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.10 (s, 18H, C(CH₃)₃), 3.38 („t“, $|^2J_{\text{P'H}} + ^2J_{\text{P'H}}| = 15.4$ Hz, 2H, PCH₂P).

³¹P-NMR ([D₈]Toluol): $\delta = -15.2$ (s).

3.2 Ethyllithium⁷⁹ (optimierte Synthese für geringe Mengen)

In einem Schlenkkolben werden 0.86 g (0.124 mol) Lithium-Pulver in 20 ml Ether suspendiert. Man setzt einen Tropftrichter auf, in dem 3.73 ml (5.45 g, 0.05 mol) entgastes Bromethan in 10 ml absolutem Ether gelöst werden. Der Tropftrichter wird mit einem Überdruckventil verschlossen. Unter magnetischem Rühren werden bei Raumtemperatur etwa 30 Tropfen zugegeben. Nach Anspringen der Reaktion (leichte Wärmeentwicklung, Schäumen) wird mit einem Eisbad gekühlt und der Rest in 15 min zugetropft, so daß die Reaktion aufrecht erhalten bleibt. Man rührt noch 2 h und läßt dabei langsam auf Raumtemperatur kommen. Die Suspension wird über Kieselfgur filtriert. Man erhält 28.5 ml einer hellgelben etherischen Lösung, deren Gehalt durch doppelte Titration nach Gilman⁸⁰ zu 1.50 mol/l bestimmt wird, d.h. die Ausbeute an Ethyllithium beträgt 0.042 mol (84 % der Theorie). Diese Lösung kann, wenn sie bei -40 °C gelagert wird, etwa eine Woche lang verwendet werden.

Eine Probe der etherischen Lösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt, der farblose Rückstand 8 h im Hochvakuum getrocknet, im deuterierten Lösungsmittel gelöst und sofort vermessen.^{59, 81} Ethyllithium ist schwerlöslich in Benzol.

¹H-NMR ([D₈]THF): $\delta = -1.13$ (q, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2H, CH₂Li), 1.26 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 3H, CH₃).

¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = -0.98$ (q, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2H, CH₂Li), 1.24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 3H, CH₃).

3.3 Insertionen mit Ethen

3.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für Reaktionen unter Druck

In der Glovebox wird das nahezu farblose Ir(dtbpn)(CO)₂H in den Reaktor mit Rührkern eingewogen und mit dem Lösungsmittel versetzt. Der komplett zusammengesetzte und verschlossene Autoklav wird ausgeschleust und an die vorevakuierte und gespülte Hochdruckanlage angeschlossen. Unter magnetischem Rühren wird gasförmiges Ethen aufgepreßt. Nach Beendigung der Reaktion läßt man langsam auf Normaldruck kommen. In der Glovebox wird der Autoklav zerlegt und die Reaktionslösung entnommen.

Der verwendete 10 ml *Mitteldruckreaktor* besteht aus dickwandigem Borosilicatglas 3.3 und stammt von der Fa. BASF. Darin wurden Reaktionen Drücken bis zu 20 bar durchge-

führt. Bei dem verwendeten *Hochdruckreaktor* handelt es sich um eine Anfertigung aus der Werkstatt der Fa. BASF aus Edelstahl mit fest installiertem Manometer und einem Volumen von 5 ml. Darin sind Reaktionen unter Drücken bis zu 120 bar möglich. Zur Vermeidung eventueller katalytischer Effekte der Metallinnenwandung wurde eigens ein Einsatz aus Laborglas angefertigt und bei der entsprechenden Umsetzung zusammen mit einem Teflonrührkern verwendet.

3.3.2 Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung

Tabelle 7: Übersicht der Ethen-Insertionen.

Versuchsnummer	(1)	(2)	(3)	(4)
Ansatz von Ir(dtbpm)(CO) ₂ H	36.0 mg (0.07 mmol)	44.6 mg (0.08 mmol)	43.0 mg (0.08 mmol)	25.0 mg (0.05 mmol)
Lösungsmittel	3 ml [D ₈]-Toluol	3.5 ml THF	3.5 ml THF	1 ml THF
Druck	10 bar	20 bar	20 bar	80 bar
Temperatur	Raumtemperatur	35 °C	40 °C	35 °C
Reaktionsdauer	5 h	2 d	3 d	2 d
Farbe der Lösung	tiefgelb	orangerot	orangerot	orange-gelb
Aufarbeitung	Die Lösung wird einmal entgast und direkt vermessen.	Die Lösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der Rückstand über Nacht im Hochvakuum getrocknet.		

3.3.3 Kernresonanz-Spektren

In *jedem* der folgenden Spektren findet man die in Abschnitt 3.1 (Seite 55) notierten Signale für Ir(dtbpm)(CO)₂H. Diese Resonanzen werden bei den einzelnen Versuchsnummern *nicht* extra angeführt. A = Ir(dtbpm)(CO)₂Et, entsprechend Abbildung 29, Seite 40.

3.3.3.1 Versuchsnummer (1)

¹H-NMR ([D₈]Toluol): δ = 1.05 (s, 18H, C(CH₃)₃, A), 1.12 (s, 18H, C(CH₃)₃, A), 3.13 („t“, |²J_{P-H} + ²J_{P'-H}| = 15.1 Hz, 2H, PCH₂P, A), 5.20 (s, C₂H₄). Im Spektrum finden sich weitere Resonanzen, die sich jedoch wegen geringer Intensität und der vorhandenen Signalvielfalt nicht zuordnen lassen.

³¹P-NMR ([D₈]Toluol): $\delta = -25.6$ (s, A), -7.7 (d, $^2J_{P''P'} = 32$ Hz, P''), -6.6 (s, A), -2.1 (d, $^2J_{P''P'} = 32$ Hz, P').

3.3.3.2 Versuchsnummer (2)

¹H-NMR ([D₈]THF): $\delta = 1.33$ (s, 18H, C(CH₃)₃, A), 1.40 (s, 18H, C(CH₃)₃, A), 3.75 („t“, $|^2J_{P'H} + ^2J_{P''H}| = 15.3$ Hz, 2H, PCH₂P, A), 5.35 (s, C₂H₄).

³¹P-NMR ([D₈]THF): $\delta = -23.6$ (s, A), -4.5 (s, A).

3.3.3.3 Versuchsnummer (3)

¹H-NMR ([D₈]THF): $\delta = 0.76$ (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, CH₂CH₃, A), 1.34 (s, 18H, C(CH₃)₃, A), 1.41 (s, 18H, C(CH₃)₃, A), 1.65 - 1.90 (m), 2.67 (q, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, CH₂CH₃), 3.50 - 3.63 (m), 3.75 („t“, $|^2J_{P'H} + ^2J_{P''H}| = 15.5$ Hz, 2H, PCH₂P), 5.35 (s, C₂H₄).

³¹P-NMR ([D₈]THF): $\delta = -25.4$ (s, A), -18.3 (d, $^2J_{P''P'} = 6$ Hz), -12.7 (d, $^2J_{P''P'} = 6$ Hz), -10.1 (d, $^2J_{P''P'} = 8$ Hz, P'', Ir(dtbbp)(CO)Et), -6.3 (s, A), 2.5 (d, $^2J_{P''P'} = 8$ Hz, P', Ir(dtbbp)(CO)Et), 56.3 (s, (dtbbp)O₂ oder [Ir(dtbbp)(CO)H]₂³⁵).

3.3.3.4 Versuchsnummer (4)

¹H-NMR ([D₈]THF): $\delta = 0.76$ (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, CH₂CH₃, A), 1.37 (d, $^3J_{PH} = 10.0$ Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.41 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.44 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.48 (d, $^3J_{PH} = 10.0$ Hz, 18H, C(CH₃)₃), 2.67 (q, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, CH₂CH₃, A), 3.76 („t“, $|^2J_{P'H} + ^2J_{P''H}| = 15.3$ Hz, 2H, PCH₂P, A), 5.36 (s, C₂H₄).

³¹P-NMR ([D₈]THF): $\delta = -25.0$ (s, A), -22.1 (s), -19.1 (s), -17.9 (d, $^2J_{P''P'} = 5.5$ Hz, P''), -12.4 (d, $^2J_{P''P'} = 5.5$ Hz, P'), -5.8 (s, A).

3.4 Carbonylethyl[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I)

a) In einem Schlenkrohr werden 500 mg (0.893 mmol) Ir(dtbbp)(CO)Cl in 30 ml Toluol suspendiert und der Ansatz mit einem Septum verschlossen. Die orange-gelbe Suspension wird auf -20 °C gekühlt. Aus einer Einwegspritze werden innerhalb von 5 min 0.66 ml (0.982 mmol, 1.1 eq) einer 1.50 M etherischen Ethyllithiumlösung zugetropft. Dabei wird die Suspension rot. Nach 3 h Rühren bei -20 °C wird überschüssiges Reagenz mit 0.1 ml sauerstofffreiem Wasser vernichtet. Nach weiteren 20 min Rühren wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und über Kieselgur filtriert, wobei die Vorlage ebenfalls auf -20 °C zu kühlen ist. Man wäscht mit kaltem Toluol nach und engt die Lösung im Vakuum etwa bis zur Hälfte ein. Kristallisation aus Toluol liefert 370.9 mg (0.670 mmol, 75 % der Theo-

rie) rote lanzenspitzenförmige Kristalle.

Die Löslichkeit in THF ist nur sehr mäßig, in Benzol und Toluol etwas besser.

b) In der Glovebox werden 100 mg (0.178 mmol) gelbes Ir(dtbpn)(CO)Cl und 20 mg (0.527 mmol, 3 eq) Lithiumalanat in einen 25 ml BASF-Mitteldruckreaktor mit Rührkern eingewogen und in 20 ml Pentan suspendiert.^{*)} Der zusammengesetzte, geschlossene Reaktor wird an die mit Ethengas gespülte Hochdruckanlage angeschlossen. Der Autoklav wird mehrfach unter Druck gespült. Dann werden 20 bar Ethengas auf die orange-gelbe Suspension aufgebracht. Nach 5 d bei Raumtemperatur erhält man eine rote Lösung und einen dicken ockerfarbenen Niederschlag an der Gefäßwand. Man läßt langsam auf Normaldruck kommen. In der Glovebox wird die rote Pentanlösung in ein Schlenkrohr überführt. Der Rückstand wird mit Toluol herausgeschwemmt und in ein weiteres Schlenkrohr überführt. Die Pentanlösung wird über Kieselgur filtriert, mit Toluol nachgewaschen und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Nach 3 h Trocknen im Vakuum erhält man 34.4 mg (0.062 mmol) eines roten kristallinen Rückstands, der spektroskopisch untersucht wird. Die analoge Aufarbeitung der toluolischen Suspension liefert weitere 17.0 mg (0.031 mmol) eines dunkelroten Rückstands (Gesamtausbeute 52 % der Theorie bezogen auf Edukt).

Elementaranalyse:	C ₂₀ H ₄₃ IrOP ₂ (553.72)		
	berechnet [%]	C 43.38	H 7.83
	gefunden [%]	C 43.94	H 7.84

Schmelzpunkt: 205 °C (ab 135 °C irreversible Aufhellung)

IR (KBr): ν (in cm⁻¹) = 2989–2837 (m), 2902 (m), 1963 (m, CO(v)), 1922 (s, CO), 1481 (m), 1392 (w), 1368 (m), 1177 (m), 1094 (w), 1018 (w), 934 (w), 811 (m), 722 (w), 690 (m), 577 (m), 503 (m), 486 (m).

Zur Aufnahme der Kernresonanz-Spektren wird die Substanz gelöst und sofort bei Raumtemperatur vermessen. Eine Messung bei tiefer Temperatur wäre wegen sofort einsetzender β -Hydrideliminierung zwar wünschenswert, ist jedoch aus technischen Gründen bei dem verwendeten 300 MHz-Gerät nicht möglich.

^{*)} Nähere Angaben zu Autoklaventypen finden sich in Abschnitt 3.3.1 (Seite 57) in diesem Kapitel.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.17 (d, ³J_{PH} = 12.8 Hz, 18H, PC(CH₃)₃), 1.20 (d, ³J_{PH} = 12.8 Hz, 18H, PC(CH₃)₃), 2.51 („q“, ³J_{HH} ≈ ⁴J_{PH} = 7.4 Hz, 3H, IrCH₂CH₃), 2.85 (m, *N* ≈ 35.1 Hz, 2H, IrCH₂CH₃), 3.03 (dd, ²J_{P'H} = 8.1 Hz, ²J_{P'H} = 7.0 Hz, 2H, PCH₂P).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 12.3 (dd, ²J_{P'C} = 61.6 Hz, ²J_{P''C} = 8.2 Hz, IrCH₂), 23.4 („t“, |³J_{P'C} + ³J_{P''C}| = 9.0 Hz, CH₂CH₃), 30.6 (d, |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 5.3 Hz, PC(CH₃)₃), 31.2 (d, |²J_{PC} + ⁴J_{PC}| = 5.3 Hz, PC(CH₃)₃), 34.5 (dd, ¹J_{PC} = 7.9 Hz, ³J_{PC} = 4.5 Hz, PC(CH₃)₃), 35.2 (dd, ¹J_{PC} = 8.9 Hz, ³J_{PC} = 4.9 Hz, PC(CH₃)₃), 35.4 (dd, ¹J_{P'C} = 8.8 Hz, ¹J_{P''C} = 6.8 Hz, PCH₂P), 191.9 (dd, ²J_{P'C} = 113.3 Hz, ²J_{P''C} = 9.3 Hz, IrCO).

³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -10.3 (d, ²J_{P'P'} = 8 Hz, P'), 2.3 (d, ²J_{P'P'} = 8 Hz, P').

¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 1.36 (d, ³J_{PH} = 12.8 Hz, 18H, PC(CH₃)₃), 1.40 (d, ³J_{PH} = 12.8 Hz, 18H, PC(CH₃)₃), 1.72 („q“, ³J_{HH} ≈ ⁴J_{PH} = 7.3 Hz, 3H, IrCH₂CH₃), 2.20 (dq, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ³J_{PH} = 4.2 Hz, 2H, IrCH₂CH₃), 3.58 (dd, ²J_{P'H} = 8.2 Hz, ²J_{P'H} = 7.1 Hz, 2H, PCH₂P).

³¹P-NMR ([D₈]THF): δ = -10.1 (d, ²J_{P'P'} = 8 Hz, P'), 2.5 (d, ²J_{P'P'} = 8 Hz, P').

3.5 Carbonylhydrido[η²-bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) neben Carbo- nylethyl[η²-bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I)

a) Lagerung einer NMR-Probe von Carbonylethyl[η²-bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) unter Schutzgas bei Raumtemperatur für 1 d oder länger.

b) Synthese von Carbonylethyl[η²-bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I) nach Vorschrift 3.4 (b).

Die Signale in den Spektren, die *zusätzlich* zu den in Abschnitt 3.4 notierten Signalen von Ir(dtbp)(CO)Et erkennbar werden, sind hier protokolliert.

IR (KBr): ν (in cm⁻¹) = 1967 (s, CO), 1887 (m, CO(v)), 1473 (m), 840 (w), 683 (m), 670 (m), 508 (m).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = -10.08 (t, |²J_{PH}| = 7 Hz, IrH), 1.48 (m), 1.54 (m), 2.15 (s, v), 5.29 (s, C₂H₄).

³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -17.9 (d, ²J_{P'P'} = 28 Hz, P'), -6.7 (d, ²J_{P'P'} = 28 Hz, P'), 9.7 (s, v), 19.4 (s, dtbp), 55.8 (s, (dtbp)O₂).

³¹P-NMR ([D₈]THF): $\delta = -15.7$ (d, $^2J_{P'P'} = 26.9$ Hz, P'), -4.2 (d, $^2J_{P'P'} = 26.9$ Hz, P').

3.6 Dicarbonylethyl[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I)

In ein verschraubbares NMR-Rohr werden 15 mg (0.027 mmol) rotes Ir(dtbpm)(CO)Et eingewogen. Im Vakuum werden 0.5 ml [D₈]THF bzw. [D₈]Toluol aufkondensiert. Man läßt den Ansatz auf -40 °C kommen und achtet darauf, das sich der Feststoff vollständig löst. Der Gasraum über der roten Lösung wird durch Kohlenmonoxid ersetzt. Man läßt gegen ein Überdruckventil (1.1 bar) wieder auf -40 °C kommen und erhält binnen 2 min eine hellgelbe Lösung. Davon werden Kernresonanz-Spektren^{*)} aufgenommen, zuerst bei -40 °C, dann bei Raumtemperatur und dann nach 7 d Lagerung bei Raumtemperatur unter Schutzgas (*vide infra*).

Engt man die Reaktionslösung bei -20 °C im Vakuum bis zu Trockene ein, erhält man einen gelben Rückstand. Wird dieser bei Raumtemperatur gelöst, so erfolgt eine augenblickliche Farbänderung nach orangerot.

In den Spektren liegen wenigstens zwei diskrete Spezies (A, B) nebeneinander vor. Anhand der Intensitäten wurde versucht, die Signale entsprechend zuzuordnen. Zusätzlich taucht in den Spektren bei Raumtemperatur noch Ir(dtbpm)(CO)₂H (C) auf. (Die Zuordnung A, B, C entspricht der in Abbildung 29, Seite 40. Die mit „?“ versehenen Multipletts sind nur schlecht aufgelöst.)

IR (KBr): ν (in cm⁻¹) = 2992–2871 (m), 2003 (m, CO, B), 1936 (s, CO, A), 1884 (s, CO, A), 1669 (m), 1630 (w), 1481 (m), 1393 (m), 1369 (m), 1261 (w), 1177 (m), 1101 (m), 1019 (m), 935 (w), 809 (m), 721 (w), 686 (m), 567 (w), 484 (w), 406 (w).

3.6.1 Kernresonanz-Spektren bei -40 °C

¹H-NMR ([D₈]THF): $\delta = 1.34$ (d, $^3J_{P'H} = 1.3$ Hz, 18H, PC(CH₃)₃, A), 1.40 (d, $^3J_{PH} = 1.5$ Hz, 18H, PC(CH₃)₃, A), 1.44 (dt?, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^4J_{PH} = 2.3$ Hz, 3H, CH₂CH₃, A), 1.78 (dq?, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^3J_{PH} = 3.0$ Hz, 2H, CH₂CH₃, A), 3.82 (dd, $^2J_{P'H} = 8.4$ Hz, $^2J_{PH} = 7.3$ Hz, 2H, PCH₂P, A), 4.04 („t“, $|^2J_{P'H} + ^2J_{PH}| = 18.4$ Hz, PCH₂P, B).

Verhältnis A/B nach Integralauswertung = 94/6

^{*)} Technische Bemerkung: Insbesondere in den ¹H-NMR-Spektren findet man relativ breite Signale. Dies liegt daran, daß das verwendete verschraubbare NMR-Rohr zusammen mit dem Spezialspinner zu schwer ist, um sich im Probenkopf des Kernresonanz-Spektrometers zu drehen.

- ¹H-NMR** ([D₈]Toluol): $\delta = 1.01$ (s, 18H, PC(CH₃)₃, A), 1.08 (s, 18H, PC(CH₃)₃, A), 2.15 (m, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{PH} = 3.0 Hz, 2H, CH₂CH₃, A), 2.98 („t“, |²J_{P'H} + ²J_{PH}| = 14.2 Hz, PCH₂P, A).
- ³¹P-NMR** ([D₈]THF): $\delta = -33.3$ (s, B), -28.0 (s, A), -9.5 (s, A).
- ³¹P-NMR** ([D₈]Toluol): $\delta = -33.4$ (s, B), -27.6 (d, ²J_{PP} = 3 Hz, A), -9.3 (d, ²J_{PP} = 3 Hz, A).

3.6.2 Kernresonanz-Spektren bei Raumtemperatur

- ¹H-NMR** ([D₈]THF): $\delta = 0.76$ (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 3H, CH₂CH₃, B), 1.35 (s, 18H, PC(CH₃)₃, A), 1.36 (d, ³J_{PH} = 13.4 Hz, 18H, PC(CH₃)₃, B), 1.41 (d, ³J_{PH} = 13.4 Hz, 18H, PC(CH₃)₃, B), 1.42 (s, 18H, PC(CH₃)₃, A), 1.44 (t?, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 3H, CH₂CH₃, A), 1.80 (dq?, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{PH} = 2.2 Hz, 2H, CH₂CH₃, A), 2.68 (q, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, CH₂CH₃, B), 3.52 (dd, ²J_{P'H} = 8.5 Hz, ²J_{PH} = 6.8 Hz, 2H, PCH₂P, A), 3.76 („t“, |²J_{P'H} + ²J_{PH}| = 15.5 Hz, PCH₂P, B).

Verhältnis A/B nach Integralauswertung = 68/32

- ¹H-NMR** ([D₈]Toluol): $\delta = 1.06$ (d, ³J_{PH} = 13.1 Hz, 18H, PC(CH₃)₃, B), 1.10 (s, 18H, PC(CH₃)₃, A), 1.16 (s, 18H, PC(CH₃)₃, A), 1.28 (d, ³J_{PH} = 13.1 Hz, 18H, PC(CH₃)₃, B), 1.92-2.24 (m CH₂CH₃, B, CH₂CH₃, A), 2.93 (dd, ²J_{P'H} = 8.3 Hz, ²J_{PH} = 6.8 Hz, 2H, PCH₂P, A), 3.03 (q, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, CH₂CH₃, B), 3.17 („t“, |²J_{P'H} + ²J_{PH}| = 15.0 Hz, PCH₂P, B), 3.42 („t“, |²J_{P'H} + ²J_{PH}| = 15.5 Hz, PCH₂P, C), 5.24 (s, C₂H₄).
- ³¹P-NMR** ([D₈]THF): $\delta = -27.8$ (s, A), -20.7 (d, ²J_{PP} = 5.8 Hz, P'', B), -15.1 (d, ²J_{PP} = 5.8 Hz, P', B), -8.7 (s, A).
- ³¹P-NMR** ([D₈]Toluol): $\delta = -25.5$ (s, A), -18.3 (d, ²J_{PP} = 6.4 Hz, P'', B), -15.3 (s, C), -12.9 (d, ²J_{PP} = 6.4 Hz, P', B), -6.5 (s, A).

3.6.3 Kernresonanz-Spektren bei Raumtemperatur nach 7 d

¹H-NMR ([D₈]THF): $\delta = 0.76$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, CH₂CH₃, B), 1.35 (d, $^3J_{\text{PH}} = 10.1$ Hz, 18H, PC(CH₃)₃, B), 1.42 (d, $^3J_{\text{PH}} = 10.1$ Hz, 18H, PC(CH₃)₃, B), 1.42 (s, 18H, PC(CH₃)₃, C), 2.68 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 2H, CH₂CH₃, B), 3.52 (dd, $^2J_{\text{P}'\text{H}} = 8.2$ Hz, $^2J_{\text{P}\text{H}} = 6.8$ Hz, 2H, PCH₂P, A), 3.73 („t“, $|^2J_{\text{P}'\text{H}} + ^2J_{\text{P}\text{H}}| = 17.5$ Hz, PCH₂P, C).

Verhältnis C/B nach Integralauswertung = 11/89

³¹P-NMR ([D₈]THF): $\delta = -18.0$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 5.8$ Hz, P'', B), -15.0 (s, C), -12.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 5.8$ Hz, P', B).

3.7 Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Insertionsversuche

3.7.1 Vorversuche im NMR-Rohr

Flüssige Substrate werden mehrfach entgast und über Nacht statisch über Molsieb mit geeignetem Porendurchmesser getrocknet. Man destilliert unter Argon bzw. kondensiert um. Feste Substrate werden im Feinvakuum sublimiert. Die so erhaltenen Chargen werden per ¹H- und ¹³C-NMR auf Reinheit geprüft. Vor dem Versuch wird die Löslichkeit des Substrats im gewählten Lösungsmittel sichergestellt.

In der Glovebox werden etwa 25 mg (0.05mmol) nahezu farbloses Ir(dtbbp)(CO)₂H in ein NMR-Rohr eingewogen und in 0.5 ml deuteriertem Lösungsmittel ([D₈]THF, [D₈]Toluol) gelöst. Ebenfalls in der Glovebox werden Feststoffe eingewogen, Flüssigkeiten werden mit einer Mikroliterspritze zudosiert. Bei den Vorproben wurde in der Regel ein zehnfacher Überschuss an Substrat gegenüber Ir(dtbbp)(CO)₂H eingesetzt. Das NMR-Rohr verschließt man mit einem Silikonstopfen, dichtet mit Parafilm ab und beläßt es bis zur Aufnahme der Spektren unter Argonatmosphäre. Eine vollständige Auflistung aller auf diese Art und Weise getesteten Substrate in alphabetischer Reihenfolge gibt Tabelle 8.

Tabelle 8: Im NMR-Rohr jeweils bei verschiedenen Reaktionszeiten vermessene Substrate.

Alkene	Alkine
Acrylnitril	Acetylendicarbonsäuredimethylester
Fumaronitril	2-Butin
Fumarsäuredimethylester	Tolan (Diphenylacetylen)
1-Hexen	
Maleinsäureanhydrid (<i>vide infra</i>)	
Maleinsäuredimethylester	
Methylacrylat	

3.7.2 Versuche bei erhöhter Temperatur

In ein Schlenkrohr mit Teflonspindelventil und Rührkern wird das Substrat und wahlweise zusätzliches Lösungsmittel einkondensiert. In der Glovebox werden etwa 40 mg (0.07 mmol) fein zerriebenes Ir(dtbbp)(CO)₂H zugegeben. Bei mäßiger Löslichkeit erhält man unter Umständen erst nach einigen Minuten eine farblose Lösung. Nach beendeter Reaktion engt man im Vakuum bis zur Trockene ein und trocknet den Rückstand im Hochvakuum. Nur die im organischen Lösungsmittel löslichen Komponenten des Rückstands werden spektroskopisch untersucht. Die auf diese Art und Weise getesteten Substrate mit den entsprechenden Reaktionsbedingungen gibt Tabelle 9 wieder.

Tabelle 9: Insertionsversuche bei erhöhter Temperatur.

Substrat	Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen
Acrylnitril	8 ml Acrylnitril	4 h bei 60 °C
	8 ml Acrylnitril	2 h bei 60 °C
	8 ml Acrylnitril	1 d bei Raumtemperatur
	8 ml Acrylnitril	2 d bei Raumtemperatur
	3 ml THF/0.1 ml Acrylnitril	2 d bei 30 °C
Maleinsäure- dimethylester	10 ml THF/0.05 ml Malein- säuredimethylester	6 d bei Raumtemperatur
	dito	4 h bei 65 °C

3.8 Insertion von Maleinsäureanhydrid

Zur Entfernung von Säureresten reinigt man das Maleinsäureanhydrid durch Sublimation im Feinvakuum bei einem Temperaturgefälle von +48 °C/-15 °C.⁸² Ansatz nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift, es werden 5 eq Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Wird das Lösungsmittel auf die farblosen Feststoffe gegeben, so erhält man augenblicklich eine orange-rote Lösung, die bis zur Aufnahme der Spektren am nächsten Tag bei -23 °C unter Argonatmosphäre gelagert wird.

¹H-NMR ([D₈]THF): $\delta = 1.52$ (s, 18H, PC(CH₃)₃), 1.60 (s, 18H, PC(CH₃)₃), $2.6-4.4$ (m, CH₂?, CH?), 4.78 (t, $|^2J_{PH}| = 9.9$ Hz, 2H, PCH₂P), 5.9 (d, $J = 12.9$ Hz, v), 7.19 (s, CH, Maleinsäureanhydrid).

³¹P-NMR ([D₈]THF): $\delta = -13.2$ (s).

4 Röntgenstrukturanalyse von Carbonylethyl[η^2 -bis(di-*t*-butylphosphino)methan]iridium(I)

Rote Kristalle von Ir(dtbpm)(CO)Et wurden in Toluol bei -80 °C gezüchtet.⁸³ Ein geeigneter Einkristall der Größe 0.08 x 0.25 x 0.35 mm³ wurde unter Argon bei -78 °C entnommen. Die Datensammlung erfolgte auf einem Siemens CCD-Diffraktometer mit graphitmonochromierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å). Die Struktur wurde mit direkten Methoden aufgeklärt und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an F² verfeinert (SHELXS-86⁸⁴, SHELXTL⁸⁵). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden unter Annahme idealisierter Geometrien konstruiert. Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur aus psi-Scans durchgeführt. Kristallographische Daten und die Ergebnisse der Verfeinerung sind untenstehend aufgeführt.

Summenformel	C ₂₀ H ₄₃ IrOP ₂
Molekulargewicht	553.68
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a	13.228(3) Å
b	9.513(2) Å
c	18.613(4) Å
α	90.00(0)°
β	95.42(3)°
γ	90.00(0)°
Zellvolumen V	2331.8(8) Å ³
Formeleinheiten/Zelle Z	4

Dichte (berechnet) ρ_{calc}	1.577 g/cm ³
Meßtemperatur T	223(2) K (-50 °C)
Absorptionskoeffizient	5.868 mm ⁻¹
Scan	ω
Zahl der gemessenen Reflexe	4388
Zahl der unabhängigen Reflexe	1897 (R(int) = 0.0397)
R-Werte ($I < 2\sigma(I)$)	R1 = 2.2 %, wR2 = 5.8 %
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 2.3 %, wR2 = 5.9 %
Maximale Restelektronendichte	1.196 e/Å ³

Einer besonderen Erklärung bedarf die angegebene Raumgruppe C2/c und damit verbunden die Lage des Moleküls auf einer kristallographischen C₂-Achse. Obwohl ein einzelnes Molekül keine C₂-Achse besitzt, wird durch Fehlordnung des Moleküls im Mittel über den ganzen Kristall diese Symmetrie erzeugt. Die Verfeinerung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/c liefert signifikant bessere Ergebnisse als etwa in der Raumgruppe Cc ohne spezielle Lage des Moleküls in der Kristallsymmetrie. Die Fehlordnung wiederum kommt daher, daß die Domänen der Verzwilligung im Kristall unter Berücksichtigung der Kohärenzlänge der Röntgenstrahlung als so klein betrachtet werden, daß dies bereits als Fehlordnung interpretiert werden kann. Abbildung 40 soll das eben Gesagte illustrieren, sie zeigt quasi das Rohergebnis der Strukturanalyse.

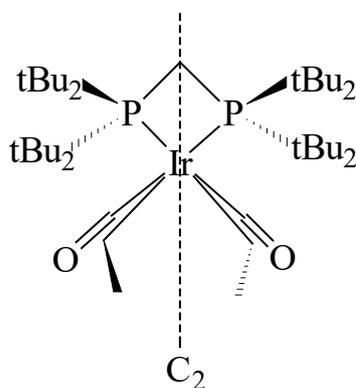


Abbildung 40: Pseudomolekül mit zweizähliger Drehachse

Die räumliche Nähe des Methylenkohlenstoffs des Ethylliganden zu den Atomen der Carbonylgruppe in dieser Darstellung macht plausibel, daß die Positionen der entsprechenden Atome nicht nur mit den in Tabelle 2, Tabelle 4 und Tabelle 10 angegebenen statistischen Fehlern, sondern zusätzlich mit systematischen Fehlern behaftet sind. Das hat zur Folge, daß die damit verknüpften Abstände und Winkel wenig zuverlässig sind.*)

*) Vergleiche dazu die Anmerkungen bei der Diskussion der Molekülstruktur in Kapitel III.2.5, Seite 34 ff.

Tabelle 10: Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] (Wasserstoffatome konstruiert). U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ir	0.0000	0.0200(1)	0.2500(1)	0.0353(1)
C(1)	-0.0196(14)	-0.1215(18)	0.3169(8)	0.054(5)
O	-0.0207(9)	-0.1895(10)	0.3525(8)	0.072(3)
C(2)	-0.0068(13)	-0.1282(17)	0.3426(9)	0.044(4)
C(3)	-0.0294(11)	-0.2634(16)	0.3306(11)	0.094(6)
P(1)	-0.0155(1)	0.2167(1)	0.3231(1)	0.0383(3)
C(10)	0.0000	0.3463(6)	0.2500(1)	0.0430(14)
C(11)	0.0900(4)	0.2582(6)	0.3963(3)	0.0633(15)
C(12)	0.1010(5)	0.1405(10)	0.4525(3)	0.098(2)
C(13)	0.0799(5)	0.3996(9)	0.4315(4)	0.109(3)
C(14)	0.1897(4)	0.2574(7)	0.3605(3)	0.071(2)
C(15)	-0.1419(4)	0.2501(6)	0.3611(3)	0.0617(14)
C(16)	-0.1701(5)	0.4044(8)	0.3637(5)	0.105(3)
C(17)	-0.1407(6)	0.1886(12)	0.4373(4)	0.122(4)
C(18)	-0.2241(4)	0.1723(8)	0.3153(4)	0.080(2)
H(2A)	0.0587(13)	-0.1248(17)	0.3707(9)	0.053
H(2B)	-0.0563(13)	-0.0910(17)	0.3729(9)	0.053
H(3A)	-0.0375(82)	-0.3092(30)	0.3756(13)	0.141
H(3B)	0.0246(40)	-0.3077(32)	0.3079(55)	0.141
H(3C)	-0.0913(46)	-0.2705(16)	0.2995(49)	0.141
H(10A)	-0.0597	0.4049(6)	0.2397	0.052
H(10B)	0.0597	0.4049(6)	0.2603	0.052
H(12A)	0.1012(47)	0.0513(10)	0.4284(3)	0.146
H(12B)	0.0451(25)	0.1442(41)	0.4818(22)	0.146
H(12C)	0.1635(23)	0.1522(38)	0.4825(21)	0.146
H(13A)	0.0684(52)	0.4705(13)	0.3949(4)	0.163
H(13B)	0.1412(21)	0.4206(34)	0.4614(30)	0.163
H(13C)	0.0238(33)	0.3978(23)	0.4606(29)	0.163
H(14A)	0.1960(17)	0.1700(20)	0.3355(21)	0.106
H(14B)	0.2458(4)	0.2679(48)	0.3967(4)	0.106
H(14C)	0.1897(15)	0.3337(29)	0.3268(18)	0.106
H(16A)	-0.1144(20)	0.4565(14)	0.3873(33)	0.158
H(16B)	-0.2287(32)	0.4152(11)	0.3901(32)	0.158

Atom	x	y	z	U_{eq}
H(16C)	-0.1853(50)	0.4391(19)	0.3155(5)	0.158
H(17A)	-0.0924(41)	0.2387(49)	0.4694(9)	0.183
H(17B)	-0.1221(54)	0.0911(21)	0.4364(8)	0.183
H(17C)	-0.2070(15)	0.1973(73)	0.4538(16)	0.183
H(18A)	-0.2847(12)	0.1693(47)	0.3399(13)	0.120
H(18B)	-0.2018(16)	0.0782(18)	0.3069(23)	0.120
H(18C)	-0.2381(27)	0.2199(30)	0.2700(11)	0.120

V Abkürzungsverzeichnis

1 Verwendete Abkürzungen im Text

η	Deskriptor für Haptizität (Verbundenheit eines Liganden) ¹⁶
μ -	Deskriptor für Verbrückung durch einen Liganden ¹⁶
σ	Standardabweichung sigma
Å	Ångström-Einheit mit $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 100 \text{ pm}$
atm	Atmosphären-Einheit mit $1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} = 101\,325 \text{ Pa} = 1.013\,25 \text{ bar}$
bbmb	2,2'- Bis [(1,1'- biphenyl -2,2'-diyl)phosphit]-3,3'-di- <i>t</i> -butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'- biphenyl
BISBI	2,2'-(Bis [(diphenylphosphino)methyl]-1,1'- biphenyl)
Bn	Benzyl- ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ -)
Bu	<i>n</i> -Butyl- ($-\text{C}_4\text{H}_9$)
d	Tag
DIOP	[(2,2'-Dimethyl-1,3- dioxolan -4,5-diyl)bis(methylen)]bis(diphenylphosphin)
diphos	Ein beliebiges chelatisierendes Diphosphin, z. B. dppe, dtbpm
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, manchmal auch DIPHOS abgekürzt
dtbpm	Bis(di-<i>t</i>-butylphosphino)methan
e	Elementarladung $e = 1.602189(5) \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb}$
eq	Equivalents, Stoffmengen-Äquivalent
Et	Ethyl- ($-\text{C}_2\text{H}_5$)
FT	F ourier- T ransformation
GC-MS	G aschromatographie- M assenspektroskopie ⁶⁸
h	Stunde(n)
HOMO	H ighest o ccupied m olecular o rbital, höchstes besetztes Molekülorbital
IR	I nfrarot(-Spektroskopie)
kcal	1 Kilokalorie = 4.184 kJ
LPO	L ow p ressure o xo, Niederdruckverfahren der Union Carbide zur Hydroformylierung von Ethylen und Propen in Großanlagen ⁴
LUMO	L owest u noccupied m olecular o rbital, tiefstes unbesetztes Molekülorbital
M	Metall
Me	Methyl- ($-\text{CH}_3$)
Mes	Mesityl- (2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{H}_2\text{C}_6$ -)
min	Minute(n)
MO	M olekülorbital
n(...)	Stoffmenge von ... in mol
NMR	N uclear m agnetic r esonance, magnetische Kernresonanz-Spektroskopie
Np	Neopentyl- ($-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

Ph	Phenyl- (-C ₆ H ₅)
ppm	P arts p er m illion, ist gleich dem Zahlenfaktor 10 ⁻⁶
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
solv.	solvatisiert
<i>t</i> -	<i>tertiär</i> -
T-BDCP	<i>trans</i> -1,2- B is[(d iphenylphosphino)methyl]cyclo p ropan
^t Bu	<i>tertiär</i> -Butyl- (-C(CH ₃) ₃)
THF	T etra h ydro f uran (C ₄ H ₈ O)
TMS	T etra m ethylsilan (Si(CH ₃) ₄), Standard der δ-Skala
UV	Ultraviolett(-Spektroskopie) ⁶⁸

2 Verwendete Abkürzungen in den IR-Spektren

m	mittelstark
s	stark
v	Verunreinigung
w	weak (wenig intensiv)

3 Verwendete Abkürzungen in den NMR-Spektren

δ	chemische Verschiebung relativ zu TMS
d	Dublett
<i>J</i>	Kopplungskonstante (in Hertz)
m	Multiplett
<i>N</i>	Abstand der äußeren Linien eines Multipletts (in Hertz)
q	Quartett
„q“	Pseudoquartett
s	Singulett
t	Triplett
„t“	Pseudotriplett
v	Verunreinigung

VI Dank

Mein Dank gilt:

- besonders Herrn Dipl.-Chem. Oliver Steck für seine vielen nützlichen Ratschläge beim Einstieg in die Komplexchemie des Iridiums,
- Frau Dr. Claudia Meier für kritische Diskussionen und Ratschläge zu Reagenzienfragen,
- allen, die ihre wertvolle Arbeits- und Freizeit für die Aufnahme der Kernresonanz-Spektren geopfert haben,
- Herrn Dr. Helmut Rothfuß für stets geduldige Auskünfte zu Feinheiten der Kernresonanz-Spektren,
- Herrn Dr. Frank Rominger für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse, die Lösung der Struktur und die vielen hilfreichen Tips,
- Herrn Frank Liebscher für die Durchführung der Elementaranalyse und seine Bemühungen um eine Verbesserung der Möglichkeiten zur Bestimmung von Phosphor und Sauerstoff neben Iridium,
- Familie Ulrich und Irene Gruber für hervorragende technische Unterstützung in Sachen Glas und Labor und für Bewirtung,
- meinen Laborkolleginnen und -kollegen für die freundliche Atmosphäre und die vielseitige Unterstützung, insbesondere in Computerfragen,
- allen Institutsangehörigen, die durch ihre Mithilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

VII Literaturverzeichnis

- ¹ R. L. Pruett, *J. Chem. Ed.* **1986**, *63*, 196-198.
- ² B. Cornils, L. Markó, *Methoden Org. Chem.* (Houben-Weyl), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1970**, Vol. E18, 769.
- ³ *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg: Cornils, W. A. Herrmann), 2 Bände, VCH, Weinheim, **1996**, Kapitel 2.1.
- ⁴ K. Weissermehl, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie* 4. Auflage, VCH, Weinheim, **1994**, Kapitel 6.1.
- ⁵ R. G. Pearson, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 41-49.
- ⁶ a) G. T. Baxley, W. K. Miller, D. K. Lyon, B. E. Miller, G. F. Nieckarz, T. J. R. Weakley, D. R. Tyler, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6688-6693;
b) T. L. Schull, J. C. Fettinger, D. A. Knight, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6717-6723.
- ⁷ A. van Rooy, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, N. Veldman, A. L. Spek, *Organometallics* **1996**, *15*, 835-847.
- ⁸ A. van Rooy, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, N. Veldman, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, C15-C18.
- ⁹ D. C. Roe (Du Pont Central Research), B. Moasser, W. L. Gladfelter, *Organometallics* **1995**, *14*, 3832-3838.
- ¹⁰ a) R. F. Heck, D. S. Breslow, *Chem. Ind. (London)* **1960**, 467;
b) R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4023.
- ¹¹ G. Yagupsky, C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1392-1401.
- ¹² D. G. Musaev, T. Matsubara, A. M. Mebel, N. Koga, K. Morokuma, *Pure & Appl. Chem.* **1995**, *67/2*, 257-263.
- ¹³ C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Petrovich, J. A. Gavney, Jr., D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5535-5543.
- ¹⁴ F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie* 4. Auflage, VCH, Weinheim, **1985**, Kapitel 29 und 30.
- ¹⁵ L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim, **1995**.
- ¹⁶ R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals* 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, **1994**.
- ¹⁷ R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397-1412; R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *ibid.* **1962**, *36*, 2179, 3489; **1962**, *37*, 2872.
- ¹⁸ a) D. L. Thorn, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2079-2090;
b) weitere Autoren zum Thema finden sich in *Transition Metal Hydrides* (Hrsg.: A. Dedieu), VCH, Weinheim, **1992**, Kapitel 6.
- ¹⁹ a) C. P. Casey, G. T. Whiteker, C. F. Campana, D. R. Powell, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3376-3381;
b) C. P. Casey, G. T. Whiteker, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1394-1396;
c) C. P. Casey, G. T. Whiteker, *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*, 299-304.

- ²⁰ C. P. Casey, L. M. Petrovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 6007-6014.
- ²¹ a) L. A. Oro, M. T. Pinillos, M. Royo, E. Pastor, *J. Chem. Res. Synop.* **1984**, 206; *CA* **1984**, 101, 191096;
 b) F. E. Paulik, *Catal. Rev.* **1972**, 6, 49.
- ²² a) G. Yagupsky, C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1392-1401;
 b) B. P. Cleary, R. Eisenberg, *Organometallics* **1992**, 11, 2335.
- ²³ R. Whyman, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 94, 303-309
- ²⁴ J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California, **1987**, 251, 630-631.
- ²⁵ J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 238-244.
- ²⁶ R. Georgiadis, E. R. Fisher, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 11, 4251-4262.
- ²⁷ B. B. Wayland, *Polyhedron* **1988**, 7, 1545-1555.
- ²⁸ T. Ziegler, V. Tschinke, A. Becke, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1351-1358.
- ²⁹ a) P. Hofmann, H. Heiß, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 395-409;
 b) P. Hofmann, L. A. Perez-Moya, M. E. Krause, O. Krumberger, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 897;
 c) P. Hofmann, H. Heiß, P. Neiteler, G. Müller, J. Lachmann, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 880.
- ³⁰ a) D. J. Anderson, K. W. Kramarz, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 35, 2688-2691;
 b) R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* **1983**, 12, 99;
 c) M. Cowie, S. K. Dwight, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1209-1214.
- ³¹ a) R. M. Beesley, C. K. Ingold, J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc.* **1915**, 107, 1080;
 C. K. Ingold, *ibid.* **1921**, 119, 305;
 b) E. L. Eliel, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, VCH, Weinheim, **1966**;
 c) M. E. Jung, J. Gervay, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 24 und darin zitierte Literatur.
- ³² P. Hofmann, R. Gleiter, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- ³³ M. Antberg, L. Dahlenberg, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 260 und dort zitierte Literatur.
- ³⁴ D. P. Arnold, M. A. Bennett, M. S. Bilton, G. B. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 115.
- ³⁵ A. Maier, *Dissertation*, TU München, **1992**.
- ³⁶ a) P. Hofmann, L. A. Perez-Moya, M. E. Krause, O. Krumberger, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 897-908;
 b) P. Hofmann, C. Meier, U. Englert, M. U. Schmidt, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 353-365.
- ³⁷ R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 933.
- ³⁸ A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1985**, Kapitel XV.
- ³⁹ J. Sandström, *J. Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London, **1982**.

- ⁴⁰ L. Markó, *Fundam. Res. Homogeneous Catal.* **1984**, *4*, 1.
- ⁴¹ R. C. Schnabel, P. C. Carroll, D. M. Roddick, *Organometallics* **1996**, *15*, 655-662.
- ⁴² T. Gerl, *Dissertation*, TU München, **1995**.
- ⁴³ H. C. Brown, S. Krishnamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1669-1671.
- ⁴⁴ P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, **1990**, Kapitel 4.
- ⁴⁵ J. March, *Advanced Organic Chemistry* 4th ed., John Wiley & Sons, New York, **1992**, chapter 1.
- ⁴⁶ *Handbook of Chemistry & Physics* (Hrsg.: D. L. Lide) 76th ed., CRC Press, **1995-96**.
- ⁴⁷ *Organikum* 19. Auflage (Hrsg.: K. Schwetlick), Barth Verlagsgesellschaft mbH, Leipzig, **1993**.
- ⁴⁸ P. O. Stoutland, R. G. Bergman, S. P. Nolan, C. D. Hoff, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1429-1440.
- ⁴⁹ J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *100*, 41-48.
- ⁵⁰ J. A. M. Simões, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629-688.
- ⁵¹ S. P. Nolan, C. D. Hoff, P. O. Stoutland, L. J. Newman, J. M. Buchanan, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3143-3145.
- ⁵² G. Yoneda, D. M. Blake, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 67.
- ⁵³ a) D. Evans, G. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 2660;
b) D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 3133.
- ⁵⁴ W. Danikiewicz, Proton NMR Spectra Simulator Vers. 2.0, **1991**.
- ⁵⁵ A. Maier, *Diplomarbeit*, TU München, **1989**.
- ⁵⁶ O. Steck, *Diplomarbeit*, TU München, **1993**.
- ⁵⁷ K. Reitmaier, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, **1996**.
- ⁵⁸ P. Zhou, A. A. Vitale, J. S. Filippo, Jr., W. H. Saunders, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8059-8054; vergleiche aber auch mit den Beispielen in Tabelle 3, Seite 36.
- ⁵⁹ C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie* 3. Auflage, Teubner, Stuttgart, **1993**.
- ⁶⁰ A. Clearfield, R. Gopal, I. Bernal, G. A. Moser, M. D. Rausch, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2727.
- ⁶¹ H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie* 21. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1988**, 96.
- ⁶² O. Steck, persönliche Mitteilung.
- ⁶³ M. R. Churchill, S. A. Bezman, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 260-265.
- ⁶⁴ B. P. Cleary, R. Eisenberg, *Organometallics* **1992**, *11*, 2335-2337.
- ⁶⁵ L. Dahlenburg, K. von Deuten, J. Kopf, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 113.
- ⁶⁶ J. M. Buchanan, J. M. Stryker, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1537-1550.
- ⁶⁷ a) M. C. Baird et al., *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, 71;
b) L. Sacconi et al., *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 718;
c) R. L. Pruett et al., *J. Organomet. Chem.* **1979**, *172*, 405.

- ⁶⁸ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* 4. Auflage, G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**.
- ⁶⁹ P. P. Deutsch, R. Eisenberg, *Organometallics* **1990**, 9, 709.
- ⁷⁰ P. P. Deutsch, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 714-721.
- ⁷¹ G. Yagupsky, C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1392-1401.
- ⁷² I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH, Weinheim, **1990**.
- ⁷³ J. D. Cox, *Tetrahedron* **1962**, 18, 1337-1350.
- ⁷⁴ Firmenschrift der Fa. Merck: *Trocknen im Labor*, E. Merck, Darmstadt, 50 Seiten.
- ⁷⁵ J. Hulliger, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 151-171.
- ⁷⁶ a) H. H. Karsch, *Z. Naturforsch.* **1983**, 38b, 1027;
b) Verfahren zur Herstellung von Bis(di-*t*-butylphosphino)methan, P. Hofmann, H. Heiß, Anmelder BASF AG, DE 4134772A1 DP 22.10.91 (Anmeldung), 7.5.92 (Offenlegung).
- ⁷⁷ J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, *Inorg. Synth.* **1974**, 15, 18-20.
- ⁷⁸ C. Meier, *Diplomarbeit*, TU München **1989**, 56-57.
- ⁷⁹ a) U. Schöllkopf, *Methoden Org. Chem.* (Houben-Weyl), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1970**, Vol. 13/1, 139;
b) H. Gilman et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 1499;
c) W. A. Nugent, F. Bertini, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4947,4952.
- ⁸⁰ a) U. Schöllkopf, *Methoden Org. Chem.* (Houben-Weyl), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1970**, Vol. 13/1, 28;
b) B. J. Wakefield, *Organolithium Methods*, Academic Press, New York, **1988**.
- ⁸¹ T. L. Brown et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2135.
- ⁸² R. Kempf, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39 IV, 3722.
- ⁸³ J. Hulliger, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 151-171.
- ⁸⁴ G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1986**.
- ⁸⁵ *SIEMENS SHELXTL, Ver.5.03, Program for Crystal Structure Refinement*, Siemens Analytical Xray, **1994**.