

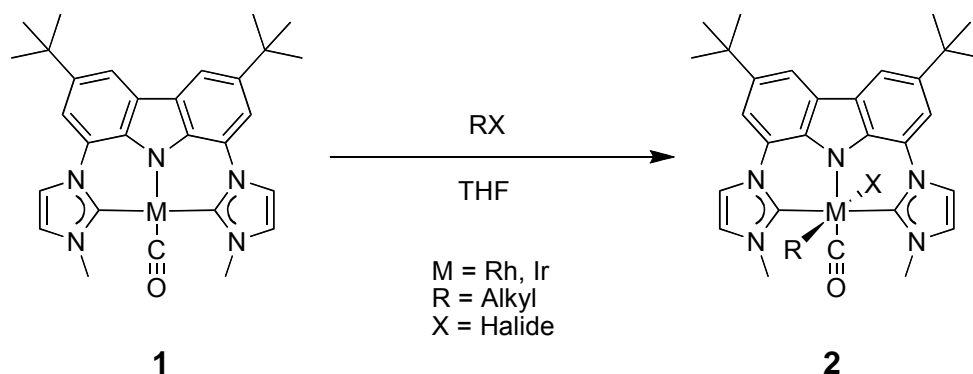
Vergleichende Studien zur oxidativen Addition von Alkylhalogeniden an Ir- und Rh-*pincer*-(CO)-Komplexe

Kunz, D., Tübingen/D, Wucher, B., Tübingen/D, Moser, M., Heidelberg/D, Alles, M., Heidelberg/D

Prof. Dr. Doris Kunz, Eberhard Karls Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen

Der Rh-Komplex [Rh(bimca)(CO)] (**1_{Rh}**) des in unserer Arbeitsgruppe entwickelten CNC-*pincer*-Liganden (bimca) weist eine sehr hohe Nukleophilie am Zentralatom auf. Dies konnte an Hand der oxidativen Addition von Methylod gezeigt werden, die selbst bei -78 °C (100-facher Überschuss MeI) innerhalb von 30 min abläuft.¹ Im Vergleich zu ähnlichen Rh-Komplexen ist dies die bislang schnellste Addition von Methylodid.

Von noch stärkerem Interesse sind längerkettige und verzweigte Alkylhalogenide die normalerweise nur bei erhöhter Temperatur und/oder Alkylodid als Lösemittel reagieren. Daran schließt sich häufig unmittelbar eine CO-Insertion an. Die Reaktion eines Überschusses Ethylodid oder n-Propylodid läuft dagegen mit **1_{Rh}** bereits bei RT ab. Der Komplex **2_{Rh}** zeigt weder CO-Insertion noch β -H-Eliminierung.



Aufgrund der stärkeren Ir-C Bindung sollte die oxidative Addition an den analogen Iridium-Komplex noch deutlich leichter verlaufen. Daher haben wir den Iridium-Komplex [Ir(bimca)(CO)] (**1_{Ir}**) dargestellt, der, wie vermutet, noch deutlich schneller mit Alkylodiden und sogar -bromiden reagiert als der Rh-Komplex. Der Produktkomplex **2_{Ir}** zeigt ebenfalls weder CO-Insertion noch β -H-Eliminierung. Derzeit versuchen wir zu klären, ob die Reaktion von **1_{Ir}** mit Alkylhalogeniden ebenfalls einem S_N2-Mechanismus folgt oder einer *syn*-verlaufenden oxidativen Addition mit schneller nachfolgender Isomerisierung zum *trans*-Komplex **2_{Ir}**.

Literatur:

- [1] M. Moser, B. Wucher, D. Kunz, F. Rominger, *Organometallics* **2007**, 26, 1024-1030.
[2] J. A. Gaunt, V. C. Gibson, A. Haynes, S. K. Spitzmesser, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2004**, 23, 1015-1023.