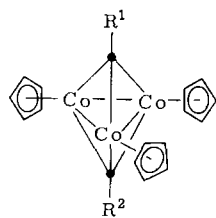


kin (14) (Tabelle 1), während sich mit $n\text{Bu}_4\text{N}^{\oplus} \text{F}^{\ominus}$ in heißem Tetrahydrofuran (THF) unter vollständiger Desilylierung Verbindung (15), das unsilylierte Analogon von (6), bildet (Tabelle 1).



- (14), $\text{R}^1 = \text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{R}^2 = \text{SiMe}_3$
 (15), $\text{R}^1 = \text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{R}^2 = \text{H}$
 (16), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$

Die Stammverbindung, der Biscarbin-Cluster (16), ist aus (4) durch protonierende Desilylierung mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^{\oplus} \text{F}^{\ominus}$ in Dimethylsulfoxid (105°C , 6 h, 87% Ausbeute) zugänglich (Tabelle 1). Bemerkenswerterweise tritt sofort H/D-Austausch am Carbinatom auf, wenn (4) oder (16) mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}/\text{C}_6\text{D}_6$ (1:1, 25°C , tiefgrüne Lösung) in einem NMR-Röhrchen unter Bedingungen umgesetzt werden, unter denen weder deuterierende Desilylierung noch Deuteriumeinbau in den Cyclopentadienylliganden stattfinden (1 h)^[7]. Im Gegensatz dazu ist der Cluster (1) inert gegenüber alkoholischem HCl, reagiert aber mit heißem $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zu Benzol und Toluol. Andererseits läßt sich aus einem Ansatz aus (4) und $n\text{BuLi}$ /Tetramethylethylen-diamin (in THF, 25°C , 30 min) bei anschließender Aufarbeitung mit D_2O unverändertes (4) zurückgewinnen.

Um zu prüfen, ob Carbinaustausch stattfindet, wurde (1) in siedendem Decalin mit überschüssigem (Molverhältnis 1:4) Di-*p*-tolylacetylen^[8] 39 d erhitzt. Dabei wurden nur Spuren 1,2-Diphenyl-3,4-ditolyl- und Tetratolyl-cyclobutadien(cyclopentadienyl)cobalt gefunden, außerdem Diphenylacetylen (21%), der Ausgangscluster (1) (74%) und Ditolylacetylen (74%). Biscarbene können katalytisch aktiv sein oder katalytisch aktive Spezies bilden. Beim Erhitzen von (4) mit 1-Hepten in einer Edelstahlbombe (36 h, 200°C) in Gegenwart von CO (ca. 27 bar) und H_2 (ca. 55 bar) entstanden 1-Octanal, 1-Octanol, 2-Methylheptanal und 2-Methylheptanol; 1 mol (4) bildete dabei 30, 6,8, 15,4 bzw. 5,0 mol Produkt und wurde vollständig verbraucht.

In Tabelle 1 sind die ungewöhnlichen spektralen Daten der synthetisierten Biscarbene zusammengestellt. Diese Daten weisen auf den außerordentlich starken entschirmenden Effekt und die starke Elektronendonorkwirkung der Cluster-einheit hin^[9].

Eingegangen am 6. Februar 1980 [Z 506]

- [1] a) F. G. Gault, J. J. Rooney, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 75, 1320 (1979); b) F. Weisang, F. G. Gault, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 519; c) L. L. Kesmodel, L. H. Dubois, G. A. Somorjai, J. Chem. Phys. 70, 2180 (1979); J. C. Hemminger, E. L. Muetterties, G. A. Somorjai, J. Am. Chem. Soc. 101, 62 (1979); J. E. Demuth, H. Ibach, Surface Sci. 78, L238 (1978); L. H. Dubois, D. G. Castner, G. A. Somorjai, noch unveröffentlicht; d) C. Masters, Adv. Organomet. Chem. 17, 61 (1979); P. Biloen, J. N. Helle, W. M. H. Sachter, J. Catal. 58, 95 (1979); J. G. Ekerdt, A. T. Bell, ibid. 58, 170 (1979); G. A. Somorjai, persönliche Mitteilung.
 [2] E. L. Muetterties, Science 196, 839 (1977); Bull. Soc. Chim. Belg. 85, 451 (1976).
 [3] Diese Zuschrift ist Folge und zugleich Ergänzung einer Veröffentlichung über die nichtstochiometrische, in niedrigen Ausbeuten verlaufende Umwandlung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Alkin})(\text{PPh}_3)$ in ähnliche Biscarbene: H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, K. Aoki, Chem. Lett. 1979, 1041; ältere Arbeiten siehe J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, M. R. Thompson, V. W. Day, J. Am. Chem. Soc. 101, 2768 (1979), zit. Lit.
 [4] R. S. Dickson, P. J. Fraser, Adv. Organomet. Chem. 12, 323 (1974); K. P. C. Vollhardt, Acc. Chem. Res. 10, 1 (1977); Nachr. Chem. Tech. Lab. 25, 584 (1977); Ann. N. Y. Acad. Sci. 333, 241 (1980); Chem. Soc. Rev., im Druck.
 [5] M. D. Rausch, R. A. Genetti, J. Org. Chem. 35, 3888 (1970).
 [6] Spuren von (11) wurden bei der Synthese von (4) isoliert. Die in homogener Phase verlaufende Übergangsmetallkatalysierte Dimerisation von Trimethylsilylacetylen hat Vorläufer: V. P. Yur'ev, G. A. Gailyumas, F. G. Yusupova, G.

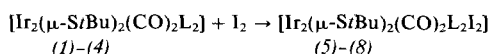
V. Nurtidnova, E. S. Monakhova, G. A. Tolstikov, J. Organomet. Chem. 169, 19 (1979).

- [7] Verbindung (16) reagiert mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zu grünen Kristallen der Zusammensetzung $(\text{CpCo})_3(\text{HCCH}_2)^{\oplus}\text{CF}_3\text{SO}_3^{\ominus}$. Diese Verbindung könnte ein $(\mu_2\eta^1\text{-Carben})-(\mu_3\eta^1\text{-Carbin})$ -Kation enthalten. Eine Röntgen-Strukturanalyse ist in Arbeit.
 [8] A. Collet, J. Jacques, Synthesis 1972, 38.
 [9] Verwandte Komplexe vom Typ $\text{RC}[\text{Co}(\text{CO})_3]_3$ siehe K. M. Nicholas, M. O. Nestle, D. Seyferth in H. Alper: Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis. Vol. II. Academic Press, New York 1978, S. 1; D. Seyferth, Adv. Organomet. Chem. 14, 97 (1976); B. R. Penfold, B. H. Robinson, Acc. Chem. Res. 6, 73 (1973); G. Pályi, F. Piacenti, L. Markó, Inorg. Chim. Acta Rev. 4, 109 (1970).

Neue zweikernige Iridium(II)-Komplexe durch oxidative Addition von I_2 an $[\text{Ir}_2(\mu\text{-}i\text{-Bu})_2(\text{CO})_2\text{L}_2]^{[*]}$

Von Jean-Jacques Bonnet, Philippe Kalck und René Poilblanc^[*]

Der Mechanismus der oxidativen Addition kleiner Moleküle an einkernige d^8 -Übergangsmetall-Komplexe findet derzeit starkes Interesse^[1]. In einigen Fällen sind Radikalreaktionen^[2] unter Beteiligung labiler d^7 -Zwischenstufen vorgeschlagen worden. In Fortführung unserer Untersuchungen über die Reaktivität überbrückter zweikerniger d^8 -Metall-Komplexe^[3,4] haben wir jetzt die oxidative Addition von Halogenen überprüft. Wir berichten hier über einen allgemeinen Zugang zu zweikernigen Iridium(II)-Komplexen durch Umsetzung von Iridium(I)-Verbindungen mit Iod. Bisher waren nur sehr wenige Iridium(II)-Verbindungen bekannt^[5].



- (1) und (5), $\text{L} = \text{CO}$; (2) und (6), $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$
 (3) und (7), $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$; (4) und (8), $\text{L} = \text{PMe}_3$

Die Komplexe (1)-(4)^[6] reagieren bei Raumtemperatur schnell mit I_2 im Molverhältnis 1:1 zu Verbindungen vom Typ (5)-(8), die in hoher Ausbeute aus Toluol/Hexan kristallisieren. Mikroanalytische Daten und Molekulargewichte sind mit der angegebenen Zusammensetzung in Einklang.

Das IR-Spektrum von (5) (Tabelle 1) enthält zwei Systeme mit je drei ν_{CO} -Banden, was die Anwesenheit zweier Isomere nahelegt. Jede Bandengruppe ist charakteristisch für C_{2v} -Symmetrie. Auch bei $[\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})_2(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2]$ mit apikalen Phosphanliganden^[7] wird ein Muster aus drei ν_{CO} -Banden beobachtet; daraus kann man schließen, daß in (5) die Iodatome apikal angeordnet sind und daß die Isomerie durch die Stellung der *tert*-Butylgruppen verursacht wird. Der Vergleich mit dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (1) zeigt, daß (5b) das *syn-endo*- und (5a) das *anti*-Isomer ist. Ungeachtet der Synthesebedingungen (z. B. tiefe oder hohe Temperatur, UV-Bestrahlung) entsteht immer die gleiche Mischung aus ca. 15% (5a) und ca. 85% (5b). (5a) und (5b) wurden nicht getrennt.

Aus den Komplexen (2) und (3) werden nur die *cis-anti*-Isomere (6a) bzw. (7a) erhalten, während aus (4), das sowohl in Lösung als auch in festem Zustand *cis*-konfiguriert ist^[6], zwei Isomere entstehen. Langsame Kristallisation bei tiefer Temperatur aus Toluol/Hexan ermöglichte die Abtrennung von reinem (8a) (rote Kristalle); (8b) wurde zusammen mit kleinen Mengen (8a) isoliert. Im IR-Spektrum von (8a) tre-

^[*] Prof. Dr. J.-J. Bonnet, Dr. Ph. Kalck, Prof. Dr. R. Poilblanc
 Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS associé à l'Université Paul Sabatier
 B. P. 4142, F-31030 Toulouse Cedex (Frankreich)

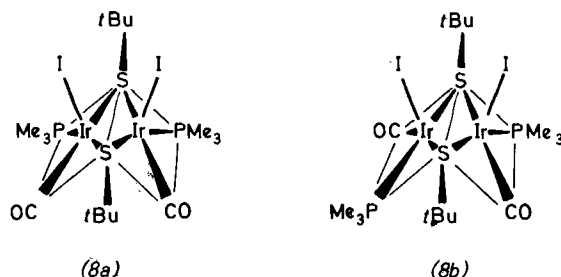
^[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique unterstützt.

Tabelle 1. Einige spektroskopische Daten der Komplexe (5a), (5b), (8a) und (8b).

Komplex	IR [a] $\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹]	¹ H-NMR	¹³ C{ ¹ H}-NMR δ -Werte [c]	³¹ P{ ¹ H}- NMR	Struktur
(5a)	2099 vs 2078 s 2046 s	1.65 [b] 1.64 [b] 1.58	164.09 (CO), 162.30 (CO), 60.76 (exo-C—S), 52.23 (endo-C—S), 34.78 (exo-CH ₃), 33.78 (endo-CH ₃)		anti
(5b)	2092 w 2069 vw 2038 w	1.65 [b] 1.64 [b]	165.48 (CO) 54.29 (C—S) 33.78 (CH ₃)		syn- endo
(8a)	1995 vs 1970 m	2.06 (d, P—CH ₃ , ² J _{PH} = 11.0 Hz) 1.65 (tBu) 1.52 (tBu)	172.29 (CO, J _{PC} = 13.0 Hz), 56.70 (exo-C—S) 49.30 (endo-C—S), 33.93 (exo-CH ₃) 33.28 (endo-CH ₃), 20.04 (P—CH ₃ , J _{PC} = 40.8 Hz)	– 44.1	cis- anti
(8b)	2008 vs 1977 m	2.20 (d, P—CH ₃ , ² J _{PH} = 10.8 Hz) 2.12 (d, P—CH ₃ , ² J _{PH} = 11.3 Hz) 1.56 (tBu) 1.52 (tBu)	172.18 (CO), 168.54 (CO), 57.55 (exo-C—S), 52.99 (endo-C—S), 34.04 (exo-CH ₃), 32.81 (endo-CH ₃), 21.89 (d, P—CH ₃ , J _{PC} = 37.0 Hz), 20.27 (d, P—CH ₃ , J _{PC} = 40.7 Hz)	– 64.8 (s) – 37.1 (s)	trans- anti

[a] (5a)/(5b) in Hexadecan, (8a) und (8b) in CsBr. [b] (5a) oder (5b). [c] Zum Vergleich für (5a) und (5b): (t): 174.25 (CO), 49.87 (C—S), 33.94 (CH₃).

ten zwei ν_{CO} -Banden auf; das einzige Signal im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum deutet auf zwei äquivalente P-Atome. Aufgrund der fehlenden P-P-Kopplung im ¹H-NMR-Spektrum und in Analogie zu (5) ordnen wir die apikale Position den Iodatomen zu. Im Vergleichskomplex [Ir₂(μ-SrBu)₂(CO)₂(PMe₃)₂H₂]^[3] mit apikalen Phosphanliganden wird eine große Kopplungskonstante J_{PP} beobachtet. Darüber hinaus kommt dem Isomer (8a) nach dem ¹³C{¹H}-



NMR-Spektrum die cis-anti-Geometrie zu. Wie bei (5a) und (5b) sind die Verschiebungen der quartären C-Atome charakteristisch für die endo- und exo-Positionen. – Die Daten für das Isomer (8b) (Tabelle 1) sind mit der trans-anti-Geometrie in Einklang.

Um den Diamagnetismus der Komplexe (5)–(8) zu erklären, ist die Annahme einer Metall-Metall-Bindung erforderlich.

An Verbindung (7a) wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Lage der Liganden (Abb. 1) ist

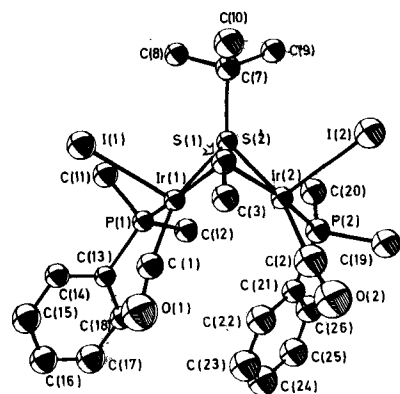


Abb. 1. Molekülstruktur von Verbindung (7a) im Kristall; isotropes Modell, R = 7%.

ähnlich wie im Komplex (2)^[3]. Der Ir—Ir-Abstand in (7a) beträgt nur 2.703 Å, in (2) dagegen 3.216 Å.

Die Isomere (8a) und (8b) wandeln sich bei Raumtemperatur nicht ineinander um. Wie verläuft dann die oxidative Addition an den cis-konfigurierten Komplex (4)? Beispielsweise werden kleine Moleküle zunächst nur an einem Metallzentrum eines thiolat-überbrückten Dirhodiumkomplexes addiert^[4]. Ähnlich wurde die Addition von H₂ an die Komplexe (2)–(4) durch Anlagerung von H₂ an ein Metallzentrum und Wanderung eines H-Atoms erklärt^[3]. Da das Radikal Galvinoxyl die Reaktion von (4) mit Iod verzögert, könnte ein radikalischer Prozeß beteiligt sein.

Eingegangen am 29. Oktober 1979 [Z 499]

- [1] A. J. Deeming, MTP Int. Rev. Sci. Inorg. Chem. Ser. 1, Vol. 9, Butterworths, London 1972, S. 117.
- [2] J. S. Bradley, D. E. Connor, D. Dolphin, J. A. Labinger, J. A. Osborn, J. Am. Chem. Soc. 94, 4043 (1972); J. A. Labinger, A. V. Kramer, J. A. Osborn, ibid. 95, 7908 (1973).
- [3] J. J. Bonnet, A. Thorez, A. Maisonnat, J. Galy, R. Poilblanc, J. Am. Chem. Soc. 101, 5940 (1979).
- [4] A. Mayanza, J. J. Bonnet, J. Galy, Ph. Kalck, R. Poilblanc, J. Chem. Res. (S) 146 (1980), (M) 2101 (1980).
- [5] F. G. Moers, J. A. N. de Jong, P. M. H. Beaumont, J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 1915 (1973); M. Angoletta, P. L. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, J. Organomet. Chem. 81, C40 (1974); R. Mason, K. M. Thomas, H. D. Empsall, S. R. Fletcher, P. N. Heys, E. M. Hyde, C. E. Jones, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 612; A. Arènes, F. Morazzoni, T. Napoletano, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 2039; G. Pilloni, G. Schiavon, G. Zotti, S. Zecchin, J. Organomet. Chem. 134, 305 (1977); M. Angoletta, L. Malatesta, G. Caglio, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 2131.
- [6] D. de Montauzon, Ph. Kalck, R. Poilblanc, J. Organomet. Chem. 180, 121 (1980).
- [7] J. A. de Beer, R. J. Haines, R. Greatex, N. N. Greenwood, J. Chem. Soc. A 1971, 3271.

Aldolkondensation mit hoher Stereoselektivität durch Verwendung eines enantioselektiven chiralen Enolats^[**]

Von Satoru Masamune, Sk. Asrov Ali, David L. Snitman und David S. Garvey^[*]

Nach dem Konzept des diastereomeren Übergangszustandes^[1] ergibt bei einer kinetisch kontrollierten Reaktion, die zur Bildung neuer Chiralitätszentren führt, die Kombination

[*] Prof. Dr. S. Masamune, Dr. S. A. Ali, Dr. D. L. Snitman, D. S. Garvey
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, Mass. 02139 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Sloan Research Funds (MIT), vom NCI Training Grant 1T32 CA09112 und dem NIH Grant AI 15403 der National Institutes of Health unterstützt.