

phoratomen in (3) könnte ein derartiges Ringsystem gegenüber der offenen Ylid-Form (4), X=N—, Y=P—, destabilisiert werden.

Arbeitsvorschrift

8.5 g (30 mmol) (1) in 50 cm³ n-Hexan werden bei -80 °C mit der äquimolaren Menge n-Butyllithium metalliert. Nach Zugabe von 30 mmol [Bis(trimethylsilyl)amino]- bzw. (Diisopropylamino)disfluorphosphoran wird die Lösung unter Röhren auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wird bei Eiswasser-Kühlung mit 30 mmol einer 5proz. Lösung von Methylolithium in Diethylether abermals metalliert und 24 h gerührt. Das nach Abziehen der Lösungsmittel verbleibende Rohprodukt (ca. 70% Ausbeute) wird durch wiederholte fraktionierende Destillation gereinigt^[10]. Man erhält 5.5 g (3a) (40% Ausbeute, Kp=112–115 °C/0.5 Torr) bzw. 3.7 g (3b) (35% Ausbeute, Kp=95–100 °C/0.5 Torr).

Eingegangen am 22. September 1980 [Z 727]

- [1] E. Niecke, W. Schoeller, D. A. Wildbrett, Angew. Chem. 93, 119 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 131 (1981).
- [2] Übersicht: E. Niecke, O. J. Scherer, Nachr. Chem. Tech. 23, 395 (1975); E. Niecke, D. A. Wildbrett, Chem. Ber. 113, 1549 (1980).
- [3] E. Niecke, G. Ringel, Angew. Chem. 89, 501 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 486 (1977). Anmerkung bei der Korrektur: Im Imino(methylen)phosphoran-System (4), X=NR', Y=CHR, konnte kürzlich eine Valenzisomerisierung zum 1,2A³-Azaphosphoridin beobachtet werden; E. Niecke, A. Seyer, D. A. Wildbrett, Angew. Chem., im Druck.
- [4] (2a): ³¹P-NMR: δ=172.9 (PF—PH), ¹J_{PF}=965, ¹J_{PP}=276.5, ²J_{PH}=6.5 Hz; -4.5 (PF—PH), ¹J_{PH}=425.5, ²J_{PH}=74.2 Hz. – (2b): ³¹P-NMR: δ=147.4 (PF—PH), ¹J_{PF}=941, ¹J_{PP}=199.5, ²J_{PH}=5 Hz; -11.3 (PF—PH), ¹J_{PH}=429.5, ²J_{PH}=103.3 Hz.
- [5] (3a): MS (70 eV): m/e=469 (M⁺, 11%), 263 (M⁺, -R₂N—Me, 100).
- [6] E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, Angew. Chem. 88, 305 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 309 (1976).
- [7] So ist auch das Azadiphosphoridin [(Me₂CH)₂N—P₂NCMe₂] kinetisch stabil; E. Niecke, A. Nicklowitz-Lüke, R. Rüger, B. Krebs, H. Grewe, Z. Naturforsch., im Druck.
- [8] O. J. Scherer, W. Gläbel, Chem. Ber. 110, 3874 (1977).
- [9] M. Baudler, 2nd Int. Symp. Inorg. Ring Systems, Göttingen 1978; M. Baudler, H. Jongebloed, Z. Anorg. Allg. Chem. 458, 9 (1980), zit. Lit.
- [10] Das thermolabile (3b) enthält immer geringe Verunreinigungen an (4) und (5).

Ein neuer Organometall-Cluster mit Ir₄C₂-Gerüst und fluktuierenden Hydridobrückchen^[**]

Von Jörn Müller, Helmuth Menig und Joachim Pickardt^[*]

Dimere (η^4 -Cyclodien)chloroiridium-Komplexe reagieren mit Isopropylmagnesiumhalogeniden in Gegenwart von Cyclodienen unter Bildung von Bis(η^4 -cyclodien)hydridoiridium-Verbindungen^[1], während in Gegenwart von Cyclotrienen (η^4 -Cyclodien)(η^5 -cyclodienyl)iridium-Komplexe ent-

stehen^[2]. Als Beispiel sei die Umsetzung von [Ir(COD)Cl]₂^[3] (COD = 1,5-Cyclooctadien) mit i-C₃H₇MgBr und 1,3-Cyclohexadien genannt, die über instabiles (1,3-C₆H₈)(COD)Ir—i-C₃H₇ unter β -Eliminierung von Propen zu (η^4 -1,3-Cyclohexadien)(η^4 -COD)IrH mit in Lösung fluktuierender Struktur führt^[1].

Wir untersuchten nun die Reaktion von [Ir(COD)Cl]₂ mit i-C₃H₇MgBr in Ether in Abwesenheit weiterer olefinischer Liganden; dabei zeigte sich, daß sich die offenbar zunächst entstehende, koordinativ ungesättigte (COD)Ir—i-C₃H₇-Spezies in recht ungewöhnlicher Weise durch Bildung einer mehrkernigen Verbindung stabilisiert. Wir konnten einen orangefarbenen, diamagnetischen, in kristalliner Form luftstabilen Komplex (1) isolieren, der nach Elementaranalyse und Massenspektrum (M^+ bei $m/e=1248$, bezogen auf ¹⁹³Ir) die Bruttoformel C₃₅H₅₆Ir₄ aufweist.

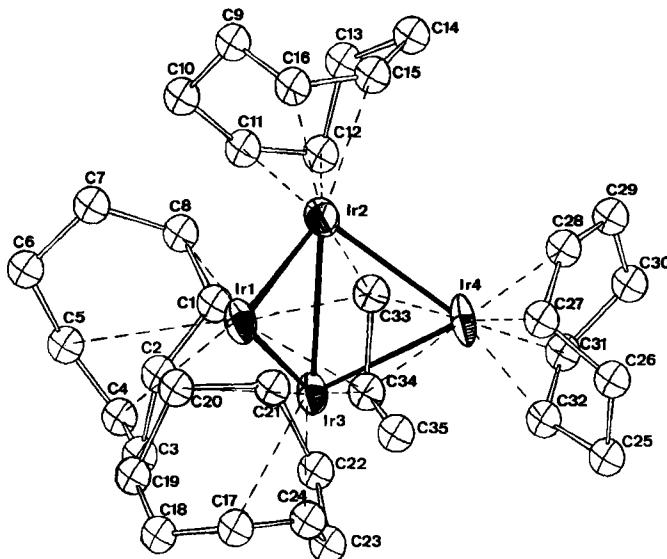


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des Moleküls (1).

Cluster-Bindungslängen [pm]	Ir-(COD)-Bindungslängen [pm]
Ir1—Ir2	281.6
Ir1—Ir3	281.0
Ir2—Ir3	279.8
Ir2—Ir4	282.2
Ir3—Ir4	278.0
Ir1—C33	221
Ir2—C33	222
Ir4—C33	218
Ir1—C34	239
Ir3—C34	210
Ir4—C34	234
C33—C34	156
Ir1—C1	223.0
Ir1—C4	231.9
Ir1—C5	230.7
Ir1—C8	223.3
Ir2—C11	238.4
Ir2—C12	227.5
Ir2—C15	231.4
Ir2—C16	211.8
Ir3—C17	224.0
Ir3—C20	241.5
Ir3—C21	230.0
Ir3—C24	231.0
Ir4—C27	218.5
Ir4—C28	228.4
Ir4—C31	232.8
Ir4—C32	218.6

Die Röntgen-Beugungsanalyse^[4] von (1) ergab ein unerwartetes Strukturschema (vgl. Abb. 1). Die vier „schmetterlingsförmig“ angeordneten Iridiumatome bilden zusammen mit den acetylenischen C-Atomen einer Propineinheit ein geschlossenes, sechskerniges Clustergerüst von nahezu C₂-Symmetrie; ähnliche M₄C₂-Grundgerüste sind in Co₄(CO)₁₀(C₂Et₂)^[5], Ru₄(CO)₁₁(C₈H₁₀)^[6] und Ir₄(CO)₅(COD)₂(C₈H₁₀)^[7] enthalten. Jedes Ir-Atom trägt einen η^4 -gebundenen COD-Liganden in der gewohnten Bootkonformation. Setzt man die Propineinheit als Vier-Elektronen-Donor an, so fehlen dem Cluster noch vier Elektronen zur aufgrund der Struktur und des Diamagnetismus zu for-

[*] Prof. Dr. J. Müller, Dr. H. Menig, Priv.-Doz. Dr. J. Pickardt
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] π -Olefin-Iridium-Komplexe, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 5. Mitteilung: J. Müller, W. Hähnlein, H. Menig, J. Pickardt, J. Organomet. Chem. 197, 95 (1980).

dernden 60-Elektronen-Konfiguration. Diese Elektronen werden von vier spektroskopisch nachgewiesenen Hydridoliganden beigesteuert.

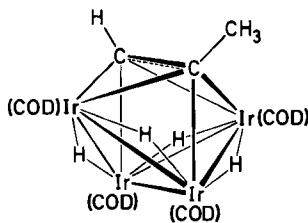


Abb. 2. Konstitutionsschema von (1).

Anhand des IR-Spektrums von (1) lassen sich terminale Hydridowasserstoffatome ausschließen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (80 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) treten bei -10°C unter anderem zwei scharfe Singulets bei $\delta = -10.36$ und -13.80 (je 2 H) auf, die sich zwei Gruppen von μ_2 -Hydridobrückchen zuordnen lassen, welche aufgrund der C_s -Symmetrie des Clusters chemisch nicht äquivalent sind. Abbildung 2 zeigt das resultierende Konstitutionsschema für (1). Bei Temperaturerhöhung verbreitern sich die Hydridosignale, fallen bei ca. 45°C zusammen und bilden schließlich ein scharfes Signal bei $\delta = -12.07$, während der übrige Teil des Spektrums sich praktisch nicht verändert. Bei höherer Temperatur findet demnach in Lösung ein dynamischer intramolekularer Austausch der Hydridowasserstoffatome statt, der jeweils Paare nichtäquivalenter H-Atome einschließt.

Die Protonen an der Propineinheit von (1) geben sich im NMR-Spektrum durch zwei scharfe Singulette bei $\delta = 3.06$ (3 H) und 5.72 (1 H) zu erkennen. Diese Signale sind im Spektrum des Produktes der Reaktion von $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ mit $i\text{-C}_3\text{D}_7\text{MgBr}$ nicht mehr enthalten – ein Beweis dafür, daß die Propineinheit dem Grignard-Reagens entstammt.

Der Komplex (1), $\text{H}_4(\text{COD})_4\text{Ir}_4\text{C}_3\text{H}_4$, ist einer der wenigen Organometall-Cluster, der keine CO-Liganden enthält, und unseres Wissens bisher der einzige geschlossene Hydridometall-Cluster mit ausschließlich π -gebundenen olefinischen Liganden. Dabei ist seine thermische Stabilität überraschend hoch; bis 230°C zersetzen sich die Kristalle unter N_2 nicht, und im Massenspektrometer verdampft (1) bei ca. 200°C ebenfalls unzersetzt. Damit ist zu erwarten, daß sich weitere Komplexe dieses Typs synthetisieren lassen.

Arbeitsvorschrift

Sämtliche Arbeiten müssen unter Schutzgas durchgeführt werden. Zu einer Suspension von 500 mg (0.74 mmol) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in 20 cm^3 Ether tropft man bei -50°C im Verlauf von 15 min eine Grignard-Lösung aus 65 mg (2.67 mmol) Mg und 0.3 cm^3 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ in 20 cm^3 Ether. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und bestrahlt die entstandene dunkelbraune Lösung von außen 5.5 h mit dem UV-Licht eines Hg-Hochdruckbrenners (Typ Q 81, Fa. Heraeus, Hanau). Sodann wird das Solvens vollständig abgezogen, der Rückstand mit insgesamt 100 cm^3 Hexan eluiert und über 3 cm $\text{Al}_2\text{O}_3/5\% \text{H}_2\text{O}$ filtriert. Aus der Lösung fällt (1) beim Einengen und Stehen im Kühlschrank als dunkelgelbes Pulver aus; es wird durch Umkristallisation aus Hexan oder wenig Toluol unter Tiefkühlung gereinigt, wobei orangerote Kristalle erhalten werden. Ausbeute 55 mg (0.044 mmol; 12%).

Eingegangen am 15. Oktober 1980 [Z 742]

[1] J. Müller, W. Holzinger, H. Menig, Angew. Chem. 88, 768 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 702 (1976); J. Müller, H. Menig, P. V. Rinze, J. Organomet. Chem. 181, 387 (1979).

[2] J. Müller, H. Menig, G. Huttner, A. Frank, J. Organomet. Chem. 185, 251 (1980).

[3] G. Winkhaus, H. Singer, Chem. Ber. 99, 3610 (1966).

[4] Trikiin, Pt, Z = 4; $a = 1549.8(4)$, $b = 2186.8(7)$, $c = 1138.3(3)$ pm, $\alpha = 98.82(5)$, $\beta = 92.86(5)$, $\gamma = 76.40(4)$. Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁, Mo_{Kα}; von 7164 unabhängigen Reflexen mit $2\Theta \leq 40^\circ$ wurden 3342 mit $I \geq 2\sigma(I)$ für die Strukturbestimmung verwendet; $R = 0.125$ (Ir anisotrop, C isotrop). Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Clustermoleküle, von denen hier nur das eine näher beschrieben ist; das andere ist prinzipiell gleichartig gebaut.

[5] L. F. Dahl, D. L. Smith, J. Am. Chem. Soc. 84, 2450 (1962).

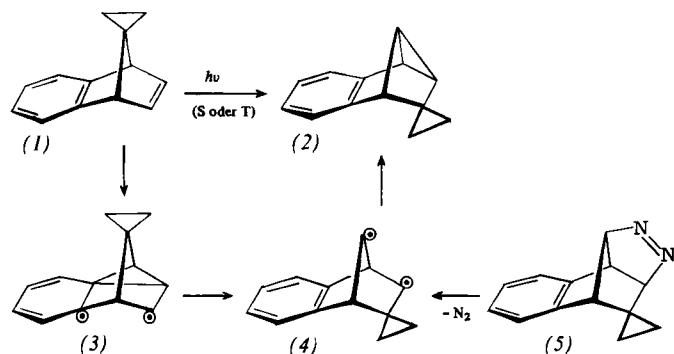
[6] R. Mason, K. M. Thomas, J. Organomet. Chem. 43, C39 (1972).

[7] G. F. Stuntz, J. R. Shapley, C. G. Pierpont, Inorg. Chem. 17, 2596 (1978).

Thermische und photochemische Stickstoffabspaltung aus einem polycyclischen Azoalkan als mechanistische Sonde für die Di- π -Methanumlagerung von 7,7-Dimethylenbenzonorbornadien^[**]

Von Waldemar Adam und Ottorino De Lucchi^[*]

Die Di- π -Methanumlagerung^[1] gehört zu den überraschendsten Photoreaktionen, deren mechanistische und synthetische Aspekte intensiv untersucht worden sind. So lagert sich z. B. 7,7-Dimethylenbenzonorbornadien (1) bei direkter und sensibilisierter Bestrahlung^[2] in den Polycyclus (2) um, wobei die Diradikale (3) und (4) als Zwischenstufen postuliert werden. Es ist bekannt, daß die Stickstoffabspaltung aus bestimmten polycyclischen Azoalkanen auf unabhängigem Wege zu diradikalischen Zwischenstufen führt, mit denen sich der Mechanismus von Di- π -Methan-Umlagerungen experimentell prüfen läßt^[3].



Durch dipolare Cycloaddition^[4] von *N*-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD) an (1) konnten wir das polycyclische Azoalkan (5) gewinnen, das durch Stickstoffabspaltung einen bequemen Zugang zu den postulierten Diradikalen ermöglicht. Wir fanden:

- a) Bei der Blitzthermolyse von (5) entsteht nur (2);
- b) bei der direkten Photolyse von (5) bei 350 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Azochromophors) und bei 254 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung des Benzolrings) bilden sich $99.5 \pm 0.3\%$ (2) und ca. $0.5 \pm 0.1\%$ (1);

[*] Prof. Dr. W. Adam (NIH Career Awardee, 1975–1980),

Dr. O. De Lucchi

Department of Chemistry, University of Puerto Rico
Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

und Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg (Correspondenzadresse)

[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society (Nr. 11022-AC1), der National Science Foundation (Nr. 78-12621), den National Institutes of Health (Nr. GM-00141-04 und RR-8102-07), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.