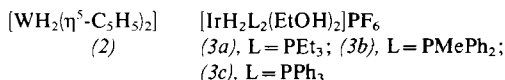
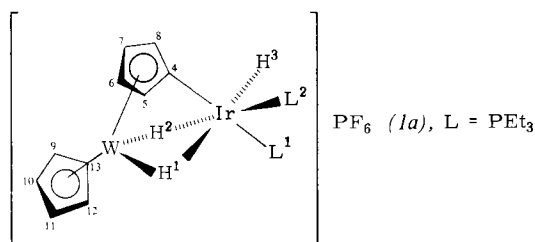


Neue Wolfram-Iridium-Zweikernkomplexe mit Cyclopentadienyl- und Hydridobrücke

Von Paul S. Pregosin, Antonio Togni und Luigi M. Venanzi^[*]

Wir haben bereits gezeigt, daß neutrale monomere Hydridkomplexe mit Platin(II)^[1a] und Iridium(III)^[1b] als Zentralatom mit kationischen Spezies zu dimeren Komplexen reagieren, die eine oder mehrere Hydridobrücken enthalten.

Wir berichten hier über den neuen Zweikernkomplex (1a), der durch Umsetzung von (2) und (3a) gewonnen wurde. Das Kation von (3a) wurde in situ nach den für (3b) und (3c) beschriebenen Methoden erzeugt^[2].



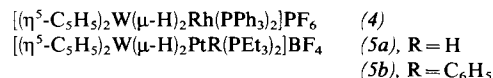
(1a), ein grüner Feststoff, ist an Luft mehrere Tage beständig. Er löst sich mäßig in polaren organischen Solventien; in Gegenwart von Sauerstoff zersetzen sich die Lösungen schnell.

Der Strukturvorschlag für (1a) beruht auf den ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren (in CD₂Cl₂):

¹H-NMR: δ = -17.57 [H1, ²J(H1,H2) = 3.7 Hz, ¹J(W, H1) = 95.2 Hz]; -18.86 [H2, ²J(H1,H2) = ²J(H2,H3) = ²J(H2,P1) = 3.7 Hz, ²J(H2,P2) = 47.6 Hz, ¹J(W,H2) = 92.4 Hz]; -23.78 [H3, ²J(H3,P1), ²J(H3,P2) = 16.8, 28.4 Hz]; 6.42, 6.36, 5.09 [1H, 1H bzw. 2H, H5-H8]; 5.34 [5H, H9-H13]. ¹³C-NMR: δ = 85.5 [C9-C13]; 110.3 [C4, ²J(P1,C4) = 84.2 Hz, ²J(P2,C4) = 8.3 Hz]; 95.1 [C5 oder C8, ³J(P1,C) = 7.4 Hz]; 93.6 [C8 oder C5, ³J(P1,C) = 5.5 Hz]; 91.2 [C6 oder C7]; 89.9 [C7 oder C6]; 20.3, 19.8 [PCH₂, ¹J(P,C) = 25 Hz]; 8.0, 7.8 [PCH₂CH₃]. ³¹P-NMR: δ = 6.2 [P1, ²J(P1,P2) = 11.8 Hz]; 4.7 [P2].

Die ³¹P{¹H}-NMR-Signale der beiden nichtäquivalenten Phosphoratome erscheinen als AB-System. Die Größe von ²J(P1,P2) ist mit einer pseudo-cis-Orientierung der P-Atome in Einklang. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwischen δ = -17 und -24 drei Signalgruppen für H1, H2 und H3. Die beiden Signale bei niedrigerem Feld werden H1 und H2 zugeordnet, da sie ¹⁸³W-Satelliten haben (natürliche Häufigkeit von ¹⁸³W = 14.3%); J(W,H) ≈ 90 Hz ist mit der vorgeschlagenen Kopplung über eine Bindung konsistent. Zum Vergleich: ¹J(W,H) in (4)^[3], (5a) und (5b)^[4] beträgt 107, 60.3 bzw. 59.7 Hz. Eine weitere recht große Aufspaltung des H2-Signals wird auf P2 zurückgeführt, so daß man auf pseudo-trans-Anordnung der beiden Atome schließen kann. H3 koppelt mit den beiden cis-P-Atomen und H1; interessanterweise ist die trans-Kopplung ²J(H1,H3) recht klein (<1.5 Hz).

[*] Prof. Dr. L. M. Venanzi, Dr. P. S. Pregosin, Dipl.-Chem. A. Togni (Ciba-Geigy-Stipendiat) Laboratorium für Anorganische Chemie ETH-Zentrum, Universitätsstraße 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)



Die Zuordnung von C5 und C8 im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum folgt Vorschlägen von Davison und Wreford^[5], während das Signal bei δ = 110.3 aufgrund seiner Lage^[6], der Spin-Gitter-Relaxationszeit und des ³¹P-Kopplungsmusters zugeordnet wurde.

Der Komplex (1a) scheint ein Beispiel des allgemeinen Verbindungstyps (1) zu sein; so können (1b) und (1c) auf dem gleichen Weg wie (1a) hergestellt werden (L = PMe₂Ph bzw. PMePh₂).

Unseres Wissens sind die Komplexe (1) die ersten, die sowohl „C₅H₄²⁻“ als auch „H⁻“ als Brückenliganden enthalten. (η⁵:η¹-C₅H₄)-Brücken sind zwar schon in Zirkonium^[6], Molybdän- und Wolframkomplexen^[7,8] gefunden worden, doch lag die Cyclopentadienylgruppe in Gegenwart von Hydridobrücken^[5,8] als brückenbildendes η⁵:η⁵-Fulvalen vor.



(1) bildet sich wahrscheinlich über das Kation [(η⁵-C₅H₅)₂W(μ-H)₂Ir(PEt₃)₂]⁺, das dem Kation in (4) entspricht und die Struktureinheit (A) enthält. Die oxidative Addition einer Cyclopentadienyl-C—H-Bindung unter Bildung der Struktureinheit (B) schließt sich an. (H-Abstraktionen finden in Ir^I-Komplexen leicht und oft irreversibel statt^[9].) Eine Spezies vom Typ (B), M = Rh, ist postuliert worden, um den beobachteten H/D-Austausch in (4) zu erklären^[3].

Arbeitsvorschrift

In eine kräftig gerührte tiefrote Suspension von 0.539 g (0.79 mmol) [Ir(cod)(PEt₃)₂]⁺PF₆⁻ (cod = 1,5-Cyclooctadien) in 25 mL EtOH wird bei 0°C 15 min lang H₂ eingeleitet. Zur resultierenden blaßgelben klaren Lösung wurde unter weiterem Rühren eine Lösung von 0.250 g (0.79 mmol) (2) in 15 mL EtOH gegeben. Nach 0.5 h Rühren wurde die Lösung eingedampft (und abgekühlt), bis sich ein Niederschlag bildete. Aufwärmen auf Raumtemperatur und anschließende Umkristallisation bei -22°C führten zu grünen Mikrokristallen von (1a), die nochmals aus EtOH umkristallisiert wurden: Ausbeute 0.218 g (31%).

Eingegangen am 19. Dezember 1980 [Z 800]

- a) G. Bracher, D. M. Grove, L. M. Venanzi, F. Bachechi, P. Mura, L. Zambonelli, *Angew. Chem.* 90, 826 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 778 (1978); G. Bracher, D. M. Grove, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *ibid.* 91, 169 (1979) bzw. 18, 155 (1979); b) A. Immirzi, A. Musco, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *ibid.* 92, 744 (1980) bzw. 19, 721 (1980).
- R. H. Crabtree, H. Felkin, T. Fillebeen-Khan, G. E. Morris, *J. Organomet. Chem.* 168, 183 (1979).
- N. W. Alcock, O. W. Howarth, P. Moore, G. E. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 1160.
- A. Togni, Diplomarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich 1979.
- A. Davison, S. S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3017 (1974).
- K. I. Gell, J. Schwartz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 244.
- R. J. Hoxmeier, J. R. Blickensderfer, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* 18, 3453 (1979).
- M. Berry, N. J. Cooper, M. L. H. Green, S. J. Simpson, *J. Am. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 29.
- A. D. English, T. Herskovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1648 (1977), *zit. Lit.*