

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Diiridium(II)-Komplexe durch lichtunterstützte oxidative Additionsreaktionen: Struktur eines stabilen zweikernigen Iodo(iodmethyl)iridium(II)-Komplexes**

Von *Miguel A. Ciriano, Fernando Viguri, Luis A. Oro*, Antonio Tiripicchio* und Marisa Tiripicchio-Camellini*

Die doppelte oxidative Addition von Dihalogenalkanen an anionische^[1] oder neutrale^[2] zweikernige Komplexe eröffnet nur einen beschränkten Zugang zu den intensiv untersuchten alkylidenverbrückten Komplexen^[3]. Der Versuch, den Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären, hat kürzlich zur Isolierung der sehr reaktiven Zwischenstufe **1**^[4] der Synthese methylenverbrückter Digold(II)-Komplexe^[2a] geführt. Darüber hinaus wurden einige pyrazolatoverbrückte Halogeno(halogenmethyl)diiridium(II)-Komplexe synthetisiert^[2d, 5].

[Au(CH₂)₂PPh₂]₂(CH₂Cl)Br] **1**

Zweikernige Alkylmetallverbindungen M–M–CH₂X mit einer funktionellen Gruppe X in α -Position könnten wie ihre einkernigen Analoga^[6] Reagentien in der organischen Synthese sein. Einige wurden auch als Zwischenstufen von Reaktionen zwischen koordinierten Liganden vorgeschlagen^[7]. Des Weiteren ist die Kenntnis ihrer Chemie wesentlich für das Verständnis einiger metallkatalysierter Prozesse^[8].

Wir beschreiben nun die Synthese einer neuen Familie zweikerniger Iridium(II)-Komplexe durch lichtunterstützte transanulare oxidative Additionsreaktionen. Besonders der röntgenographisch charakterisierte Komplex **6**, der bezüglich einer thermischen intramolekularen oxidativen Addition zum methylenverbrückten Komplex stabil ist, ermöglicht das Studium der Chemie dieser Verbindungen.

Lithium-2-pyridinthiolat und **[{Ir(μ-Cl)(cod)}₂]** (cod = 1,5-Cyclooctadien) reagieren in Diethylether in guter Ausbeute zu **2**, einem dunkelroten, an Luft stabilen, kristallinen Feststoff. Mit CO wird bei Raumtemperatur in Toluol COD aus **2** verdrängt. Es entsteht eine tief purpurfarbene, sehr luftempfindliche Lösung von **3**, aus der **3** in Form

schwarzvioletter Kristalle mit metallischem Glanz isoliert werden kann. Die IR- und ¹H-NMR-Spektren von **3** (Tabelle 1) sind in Einklang mit einer zweikernigen, *C*₂-symmetrischen Struktur, in der die Carbonylgruppen jeweils *cis* angeordnet sind und die quadratischen Koordinationspolyeder beider Ir-Atome parallel zueinander stehen.

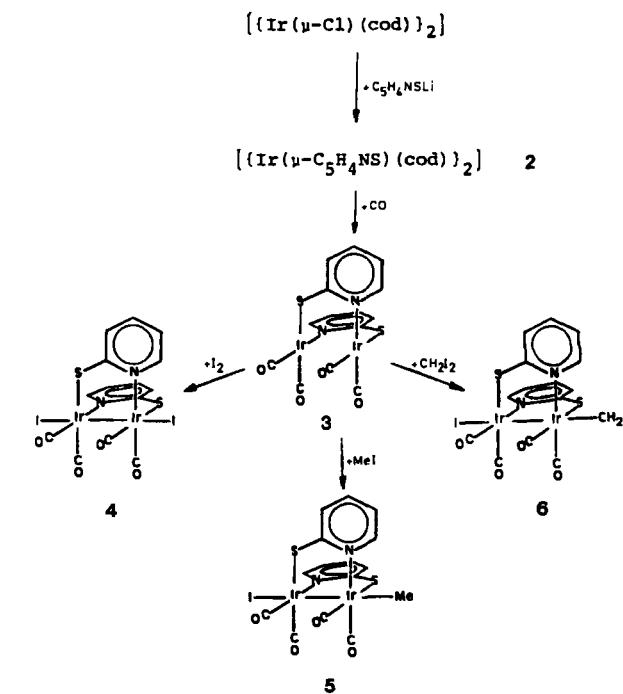
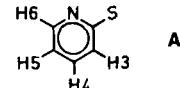


Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **3–6, 8** und **9**. Numerierung der Pyridinprotonen gemäß A; H(n) und H(n') bezeichnen chemisch aber nicht magnetisch äquivalente Protonen der beiden $C_5H_4NS^{\ominus}$ -Liganden [a].



3: ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 8.07$ (d, 2 H; H6), 6.81 (d, 2 H; H3), 6.09 (td, 2 H; H4), 5.73 (td, 2 H; H5); IR (Cyclohexan): $\tilde{\nu}(CO) = 2070$ (s), 2045 (m), 2000 (s), 1990 (w) cm^{-1}

4: ¹H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 9.49$ (dt, 1 H; H6), 9.14 (dt, 1 H; H6'), 7.46–7.40 (m, 2 H; H4 und H4'), 7.22 (m, 2 H; H3 und H3'); 6.87 (dt, 1 H; H5), 6.75 (ddd, 1 H; H5'); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(CO) = 2110$ (s), 2085 (s), 2065 (s), 2045 (s) cm^{-1}

5: ¹H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 9.74$ (d, 1 H; H6), 8.16 (d, 1 H; H6'), 7.22–7.14 (Überlappende m, 4 H; H3, H4, H3' und H4'); 6.71 (td, 2 H; H5 und H5'), 1.24 (s, 3 H; CH₃); IR (Cyclohexan): $\tilde{\nu}(CO) = 2110$ (s), 2070 (m), 2050 (s), 2045 (s) cm^{-1}

6: ¹H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 9.69$ (dt, 1 H; H6), 8.10 (d, 1 H; H6'), 7.24–7.14 (m, 4 H; H3, H4, H3' und H4'), 6.77 (td, 1 H; H5), 6.73 (ddd, 1 H; H5'), 3.06 und 2.90 (AB-System, 2 H, $J(AB) = 6.9$ Hz; CH₂); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(CO) = 2110$ (s), 2070 (m), 2055 (s), 2040 (m) cm^{-1}

8: ¹H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 9.67$ (dt, 1 H; H6), 7.98 (d, 1 H; H6'), 7.20–7.10 (m, 4 H; H3, H4, H3' und H4'), 6.75–6.65 (m, 2 H; H5 und H5'), 4.13 und 3.93 (AB-System, 2 H, $J(AB) = 7.4$ Hz; CH₂); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(CO) = 2120$ (s), 2090 (m), 2065 (s), 2050 (sh) cm^{-1}

9: ¹H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 9.73$ (d, 1 H; H6), 8.09 (d, 1 H; H6'), 7.30–7.15 (m, 4 H; H3, H4, H3' und H4'), 6.80–6.65 (m, 2 H; H5 und H5'), 3.82 und 3.63 (AB-System, 2 H, $J(AB) = 6.9$ Hz; CH₂)

[a] ¹H-NMR-Spektren bei 200 MHz mit TMS als internem Standard.

3, in situ in Toluol erzeugt, geht transanulare oxidative Additionen ein: Bei Raumtemperatur und Einwirkung von Sonnenlicht oder Bestrahlung mit einer 150W-Glühlampe

[*] Prof. Dr. L. A. Oro, Dr. M. A. Ciriano, Dipl.-Chem. F. Viguri
Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
Universidad de Zaragoza, C. S. I. C.
E-50009 Zaragoza (Spanien)

Prof. Dr. A. Tiripicchio, Prof. M. Tiripicchio-Camellini
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Parma
Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica del CNR
Via M. D'Azeglio 85, I-43100 Parma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom C.A.I.C.Y.T. (Spanien) gefördert.

entstehen mit Iod, Methyliodid oder Diiodmethan im Überschuß die an Luft stabilen Iridium(II)-Komplexe **4** (rot, 64% Ausbeute), **5** (orangebraun, 73%) bzw. **6** (orange, 66%). Diese Reaktionen sind in wenigen Minuten vollständig, dauern aber einen Tag, wenn sie unter Lichtausschluß durchgeführt werden. Dies ist in Einklang mit den photoreduzierenden Eigenschaften von zweikernigen d⁸-d⁸-Iridium(I)-Komplexen^[5].

Abbildung 1 zeigt die röntgenographisch bestimmte Struktur von **6**^[9]. Der Abstand der beiden über die N- und S-Atome zweier 2-Pyridinthiolato-Liganden verbrückten Ir-Atome entspricht mit 2.695(2) Å einer Metall-Metall-Bindung. Die beiden Ir-Atome haben eine unterschiedliche Umgebung (I bzw. CH₂I als sechsten Liganden).

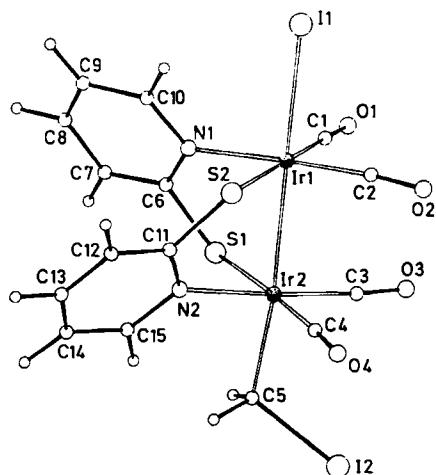


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir1-Ir2 2.695(2), Ir1-I1 2.833(2), Ir1-S2 2.360(4), Ir1-N1 2.112(12), Ir1-C1 1.878(17), Ir1-C2 1.826(17), Ir2-S1 2.361(4), Ir2-N2 2.109(11), Ir2-C3 1.874(14), Ir2-C4 1.906(13), Ir2-C5 2.173(15), I2-C5 2.133(15), S1-C6 1.761(12), S2-C11 1.742(16); Ir2-Ir1-I1 173.7(1), I1-Ir1-N1 96.8(3), I1-Ir1-S2 90.3(1), N1-Ir1-S2 88.0(3), Ir1-Ir2-C5 172.6(4), C5-Ir2-S1 88.4(4), C5-Ir2-N2 91.0(5), S1-Ir2-N2 87.3(3), Ir2-C5-I2 115.0(7).

Bemerkenswerterweise entsteht beim Erhitzen von **6** in Toluol unter Rückfluß entgegen früheren Beobachtungen^[4, 5] nicht das erwartete Produkt **7**. Ein Vergleich der Strukturen von **1** und **6** zeigt eine deutlich unterschiedliche Position des Halogenatoms der Halogenmethylgruppe relativ zum benachbarten Metallatom. Die Photosensitivität der hier beschriebenen Reaktionen von **3** und die stark lösungsmittelabhängigen Ergebnisse lassen einen Radikalmechanismus vermuten^[10]. Wird allerdings **3** in Dichlormethan mit Diiodmethan in Gegenwart großer Mengen [Bu₄N]Cl umgesetzt, entsteht **8** als Hauptprodukt. Darüber hinaus wird der Iodo-Ligand von **6** vollständig gegen Chlor ausgetauscht, wenn **6** und [Bu₄N]Cl in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt oder 1 h unter Rückfluß erhitzt werden. Die Reaktion von Diiodmethan mit **3** in Dichlormethan in Gegenwart von [Bu₄N]Br liefert – eine 20:10:70-Mischung von **6**, **8** und **9**. Die Bildung von **8** zeigt, daß das chlorierte Lösungsmittel an der Reaktion teilnehmen kann.



Von allen neuen Verbindungen wurden zufriedenstellende Elementaranalysen erhalten; ausgewählte spektroscopische Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

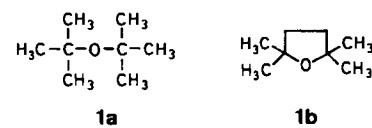
Eingegangen am 18. November 1986,
veränderte Fassung am 24. Februar 1987 [Z 1989]

- [1] C. E. Sumner, Jr., P. E. Riley, R. E. Davis, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1752; K. H. Theopold, R. G. Bergman, *ibid.* **105** (1983) 464.
- [2] a) P. Jandik, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **94** (1982) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 73; b) A. L. Balch, C. T. Hunt, C. L. Lee, M. M. Olmstead, J. P. Farr, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3764; c) M. El-Amanc, A. Maisonnat, F. Dahan, R. Prince, R. Poiplanc, *Organometallics* **4** (1985) 773; d) D. G. Harrison, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 285.
- [3] W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* **20** (1982) 159; J. E. Hahn, *Prog. Inorg. Chem.* **31** (1984) 205.
- [4] H. H. Murray, J. P. Fackler, Jr., D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1278.
- [5] J. V. Caspar, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3029.
- [6] P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6467; E. K. Barefield, P. McCarten, M. C. Hillhouse, *Organometallics* **4** (1985) 1682, zit. Lit.
- [7] R. Zolk, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **303** (1986) 233.
- [8] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 117.
- [9] Siemens-AED-Diffraktometer (Mo_{Kα}); **6**: triklin, $P\bar{1}$, $Z=2$, $a=10.714(6)$, $b=11.761(7)$, $c=9.046(4)$ Å, $\alpha=92.57(1)$, $\beta=71.95(2)$, $\gamma=97.48(1)$, $V=1075(1)$ Å³; $3 < \theta < 27^\circ$, 4632 unabhängige Reflexe, 3444 beobachtet mit $I > 2\sigma(I)$, $R=0.0524$, $R_w=0.0570$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52319, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] J. A. Labinger, J. A. Osborn, N. J. Coville, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 3236.

Photo-CIDNP im Vakuum-UV: Di-*tert*-butylether und 2,2,5,5-Tetramethyltetrahydrofuran in wässriger Lösung**

Von Knut Hildenbrand, Heinz-Peter Schuchmann und Clemens von Sonntag*

Bei der Vakuum-UV-Photolyse gesättigter Ether treten häufig homolytische Bindungsbrüche auf (Übersichtsartikel siehe^[1]). Insbesondere ist die Photolyse der Titelverbindungen **1a** und **1b** in flüssigem Zustand mit UV-Strah-



lung der Wellenlänge 185 nm untersucht worden^[2,3]. Neben den homolytischen Bindungsbrüchen (Bildung freier Radikale) sollten nichtradikalische Spaltungsreaktionen auftreten, die man jedoch durch Produktanalyse nicht von Rekombinierungsreaktionen im Käfig unterscheiden kann. Die Photolyse von 1,4-Dioxan^[4,5] und Dimethylether^[6] ist zudem in wässriger Lösung untersucht worden, wobei deutliche Hinweise nicht nur auf eine Spaltung in freie Radikale^[6], sondern auch auf Photoionisation erhalten wurden. Die UV-Photolyse diertärer Ether wurde bisher in wässri-

[*] Prof. Dr. C. von Sonntag, Dr. K. Hildenbrand, Dr. H.-P. Schuchmann Max-Planck-Institut für Strahlenchemie Stiftstraße 34-36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Wir danken Herrn Professor H. Fischer für hilfreiche Diskussionen und Herrn Dr. H. Görner für die Unterstützung bei den Laser-Experimenten.