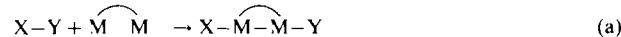


## Vierkernige Komplexe als Zwischenstufen transanulärer oxidativer Additionsreaktionen; Struktur des ersten linearen Tetrairidiumclusters\*\*

Von Miguel A. Ciriano, Santiago Sebastián, Luis A. Oro\*, Antonio Tiripicchio, Marisa Tiripicchio Camellini und Fernando J. Lahoz

Eine wichtige Reaktion verbrückter zweikerniger Komplexe, die bei Einkernkomplexen nicht auftritt, ist die von Schmidbaur et al.<sup>[1a]</sup> entdeckte transanulare oxidative Addition [Gl. (a)]. Diese Reaktion<sup>[1b]</sup> führt formal zu einer

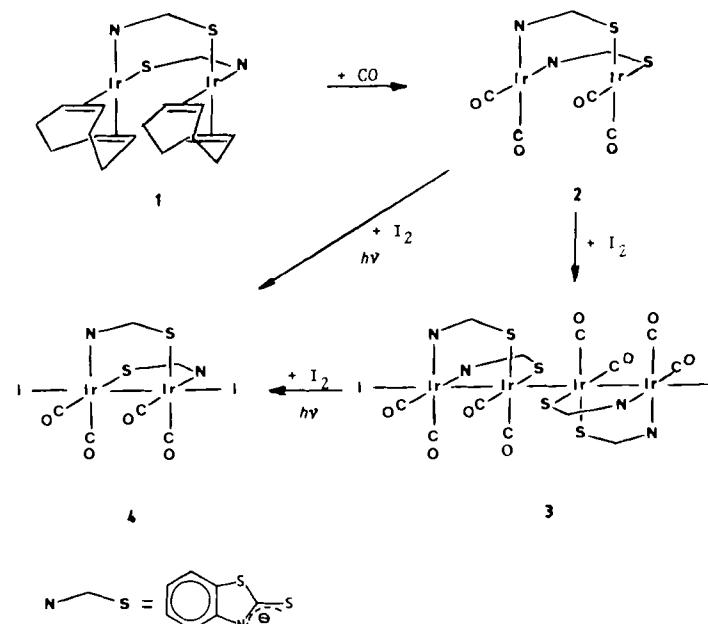


Einelektronen-Oxidation jedes Metallzentrums und zur Bildung einer Metall-Metall-Bindung. Obwohl für diesen Reaktionstyp z. B. für die Addition von Iod an  $[\text{Ir}(\mu\text{-SiBu})(\text{CO})(\text{PR}_3)]_2$ <sup>[2a]</sup> ein Verlauf über Radikale vorgeschlagen wurde, gibt es kaum mechanistische Untersuchungen<sup>[2b]</sup>; Zwischenstufen wurden nicht isoliert, und die Rolle des zweiten Metallzentrums ist nur ungenügend verstanden. Dem steht ein wachsendes Interesse an zweikernigen Komplexen gegenüber, die sowohl über harte als auch über weiche Donoratome verbrückt sind. Wir fanden schon früher, daß die zweikernigen Komplexe  $[\text{M}(\mu\text{-X})\text{L}_2]$  ( $\text{X} = 2\text{-Pyridinolat}$  ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{NS}$ ) oder  $\text{Benzothiazol-2-thiolat}$  ( $\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2$ );  $\text{L}_2 = \text{Diolefin}$  oder  $(\text{CO})_2$ ) folgendermaßen reagieren können: a) Aufbau homo- oder heterodreikerniger Cluster, in denen die Metallatome eng benachbart sind<sup>[3]</sup>; b) Stabilisierung reaktiver Spezies wie des zweikernigen Iodmethyldiiridiumkomplexes  $[\text{Ir}_2(\mu\text{-C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2(\text{CH}_2\text{I})(\text{CO})_4]$ <sup>[4]</sup>.

Wir beschreiben hier die Darstellung und Charakterisierung des bislang einzigen linearen  $\text{Ir}_4$ -Clusters  $[\text{Ir}_4(\mu\text{-C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_4(\text{I})_2(\text{CO})_8]$  3 als Intermediat einer transanularen oxidativen Addition (siehe Schema 1).

Der rot-orange zweikernige  $\text{Ir}$ -Komplex  $[\text{Ir}(\mu\text{-C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)(\text{cod})]_2$  1 ( $\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ ) kann so, wie für die analogen Rhodiumverbindung beschrieben<sup>[3b]</sup>, in ausgezeichneten Ausbeuten dargestellt werden. 1 hat eine fluktuierende Struktur; dennoch stehen die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren<sup>[5]</sup> für Bedingungen langsamen Austausches in Einklang mit dem Vorliegen einer monomeren Spezies in Lösung, sei es das Kopf-Kopf- ( $C_s$ ) oder das in Schema 1 dargestellte Kopf-Schwanz-Isomer ( $C_2$ ). Kohlenmonoxid ersetzt unverzüglich das Diolefin in 1, und man erhält eine tiefviolette Lösung der extrem luftempfindlichen Verbindung  $[\text{Ir}(\mu\text{-C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)(\text{CO})_2]_2$  2<sup>[6]</sup>. Während dieser Reaktion verändert sich die relative Anordnung der verbrückenden Liganden; man erhält im Gleichgewicht in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  bei  $20^\circ\text{C}$  ein Gemisch der Kopf-Schwanz- und Kopf-Kopf-*cis*-Tetracarbonyl-Isomere von 2 im Verhältnis 1:3. Iod reagiert mit 2 in Dichlormethan unter Bestrahlung mit Sonnenlicht zum rot-orangen  $[\text{Ir}(\mu\text{-C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)\text{I}(\text{CO})_2]_2$  4, dem Produkt der transanula-

ren oxidativen Addition. Wird die Reaktion in Toluol durchgeführt, kommt es zur raschen Kristallisation des vierkernigen Clusters 3 als lichtbrechendem, braun-goldenem Feststoff in einer Ausbeute von 85%. 3 reagiert mit



Schema 1.

Iod in Dichlormethan schnell zu 4 weiter; in Toluol, in dem 3 wenig löslich ist, verläuft diese Reaktion langsam und erfordert intensive Bestrahlung mit sichtbarem Licht.

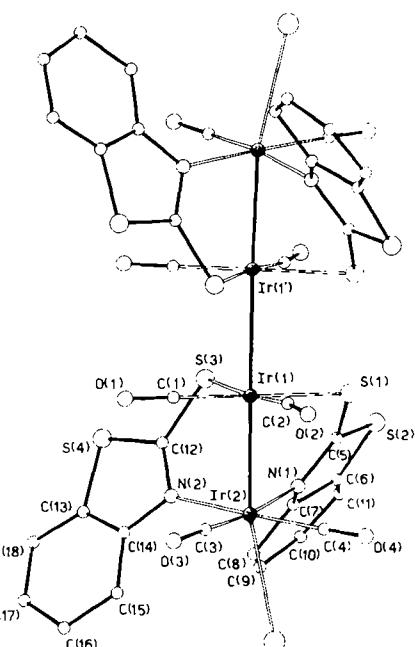


Abb. 1. Struktur von  $[\text{Ir}_4(\mu\text{-C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_4(\text{I})_2(\text{CO})_8]$  3 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^\circ$ ):  $\text{Ir}(1)\text{-Ir}(1')$  2.828(2),  $\text{Ir}(1)\text{-Ir}(2)$  2.731(2),  $\text{Ir}(2)\text{-I}$  2.892(3),  $\text{Ir}(1)\text{-S}(1)$  2.408(6),  $\text{Ir}(1)\text{-S}(3)$  2.382(7),  $\text{Ir}(2)\text{-N}(1)$  2.09(2),  $\text{Ir}(2)\text{-N}(2)$  2.11(2);  $\text{Ir}(1)\text{-Ir}(2)\text{-I}$  168.5(1),  $\text{Ir}(2)\text{-Ir}(1)\text{-Ir}(1')$  170.2(1). Die mit Strichen markierten Atome sind mit denen ohne Striche durch eine zweizählige Drehachse symmetriäquivalent.

Die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelten Strukturen der Komplexe 3 (als Toluol-Addukt) und 4

[\*] Prof. Dr. L. A. Oro, Dr. M. A. Ciriano, Dr. F. J. Lahoz, Dipl.-Chem. S. Sebastián  
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. Dr. M. Tiripicchio Camellini  
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Parma  
Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica del C.N.R.  
Viale delle Scienze, I-43100 Parma (Italien)

\*\* Diese Arbeit wurde von C.A.I.C.Y.T. (Spanien) und dem Gemeinschaftsprogramm C.S.I.C. - C.N.R. gefördert.

sind in den Abbildungen 1 bzw. 2 wiedergegeben<sup>[7]</sup>. Der Komplex 3 zeigt eine lineare Anordnung der vier Metallatome und kann als aus zwei zweikernigen Hälften gebildet aufgefaßt werden, die durch eine zweizählighe kristallographische Drehachse verbunden sind. Jede Hälfte besteht aus zwei Iridiumatomen in einem Abstand von 2.731(2) Å, was einer Metall-Metall-Bindung entspricht, die von zwei Benzothiazol-2-thiolat-Liganden überbrückt werden und an die zwei terminale Carbonylgruppen gebunden sind. Das äußere Iridiumatom, Ir(2), vervollständigt seine oktaedrische Koordination mit einem Iodatom, wogegen das innere, Ir(1), eine nicht überbrückte Metall-Metall-Bindung von 2.828(2) Å zum symmetrieanalogen Atom bildet. Die nahezu lineare Anordnung dreier Metall-Metall-Bindungen führt dazu, daß 3 ESR-spektroskopisch nicht beobachtet werden kann. Bemerkenswert ist die gleichartige Koordination der vier NS-Liganden, die über die Schwefelatome an die inneren und über die Stickstoffatome an die äußeren Iridiumatome gebunden sind. Soweit uns bekannt, wurde eine ähnliche lineare  $M_4$ -Anordnung bisher nur für  $[\text{Rh}_4(1,3\text{-disiocyanopropan})_8\text{Cl}]^{5\ominus}$ <sup>[8a]</sup> und wenige „Platinblau“-Analoga<sup>[8b]</sup> beschrieben.

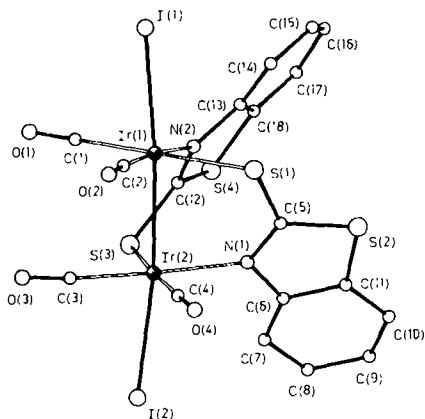


Abb. 2. Struktur von  $[[\text{Ir}(\mu\text{-C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)\text{I}(\text{CO})_2]_2]$  4 im Kristall. Ausgewählte Bindungsängste [Å] und -winkel [°]: Ir(1)-Ir(2) 2.676(2), Ir(1)-I(1) 2.797(2), Ir(2)-I(2) 2.788(2), Ir(1)-S(1) 2.386(5), Ir(2)-S(3) 2.395(6), Ir(1)-N(2) 2.10(2), Ir(2)-N(1) 2.13(1); Ir(2)-Ir(1)-I(1) 175.1(1), Ir(1)-Ir(2)-I(2) 173.5(1).

Das Endprodukt der oxidativen Addition, 4, hat zwei Iridiumatome im für eine Metall-Metall-Bindung typischen Abstand von 2.676(2) Å, die von zwei Benzothiazol-2-thiolat-Liganden Kopf-Schwanz-koordinierend überbrückt sind. Beide Iridiumatome weisen gleichartige oktaedrische Umgebung auf; jedes ist zusätzlich an zwei Carbonylgruppen und ein Iodatom gebunden. Alle Merkmale dieser Struktur erinnern an die von  $[\text{Ir}_2(\mu\text{-C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)(\text{CH}_2\text{I})\text{I}(\text{CO})_4]$  mit dem analogen N-C-S2-Pyridinthiolat-Liganden<sup>[4]</sup>.

Die Struktur von 3 läßt, was die Bildungsreaktion angeht, auf einen Angriff des Iods an einem der Metallzentren in 2 schließen, wobei vermutlich der rasch dimerisierende Radikalkomplex  $[\text{Ir}_2(\mu\text{-C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2\text{I}(\text{CO})_4]^\ominus$  gebildet wird, in dem eine Metall-Metall-Bindung vorliegt<sup>[9]</sup>. In einem solchen Reaktionsablauf könnte das zweite Metallzentrum, über das die M-M-Bindung zum vierkernigen Komplex geknüpft wird, die Spaltung des addierenden Moleküls (hier I<sub>2</sub>) „anchimer beschleunigen“<sup>[10]</sup>. In Einklang damit ist, daß die Addition von Iod an die nicht überbrückte Metall-Metall-Bindung in 3 sichtbares Licht

benötigt. Der Wechsel der relativen Anordnung der verbrückenden Liganden beim Übergang von 3 nach 4 verwundert nicht, da beide Verbindungen fluktuieren. Wir fanden also experimentelle Belege für die bisher nicht vermutete Beteiligung vierkerniger Komplexe an der oxidativen Addition an zweikernige Komplexe.

Eingegangen am 7. Oktober 1987 [Z. 2467]

- [1] a) H. Schmidbaur, R. Franke, *Inorg. Chim. Acta* 13 (1975) 85; b) weiterführende Literatur: A. L. Balch, C. T. Hunt, C. L. Lee, M. M. Olmstead, J. P. Farr, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3764; R. Poilblanc, *Inorg. Chim. Acta* 62 (1982) 75; J. L. Atwood, K. A. Beveridge, G. W. Bushnell, K. R. Dixon, D. T. Eadie, S. R. Stobart, M. J. Zaworotko, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4050; J. D. Basil, H. H. Murray, J. P. Fackler, Jr., J. Tocher, A. M. Mazany, B. Trzcińska-Bancroft, H. Knachel, D. Dudis, T. J. Delord, D. O. Marler, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6908; J. D. Scott, R. J. Puddephatt, *Organometallics* 5 (1986) 2522.
- [2] a) P. Kalck, J. J. Bonnet, *Organometallics* 1 (1982) 1211; b) R. J. Puddephatt, J. D. Scott, *ibid.* 4 (1985) 1221; J. V. Caspar, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3029.
- [3] a) L. A. Oro, M. A. Ciriano, F. Viguri, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, F. J. Lahoz, *Proc. XII. Int. Conf. Organomet. Chem.*, Wien 1985, S. 410; *Nouv. J. Chim.* 10 (1986) 75; b) M. A. Ciriano, L. A. Oro, J. J. Pérez-Torrente, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1737.
- [4] M. A. Ciriano, F. Viguri, L. A. Oro, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *Angew. Chem.* 99 (1987) 452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 444.
- [5]  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 8.56$  (d, 2 H; H-4), 7.38 (t, 2 H), 7.25-7.08 (überlappendes m, 4 H), 4.6 (br. s, 2 H; cod), 4.1 (br. s, 4 H; cod), 3.4 (br. s, 2 H; cod), 2.6-2.1 (br., 8 H; cod), 1.8-1.3 (br., 8 H; cod).  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $-50^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 178.2$  (2 C; C=S), 150.8, 134.5 (4 C; C-3a, C-7a), 125.9, 124.3, 120.4, 119.9 (8 C; C4, C5, C6, C7), 66.1, 65.4, 63.9, 62.6 (8 C; =CH cod), 32.2-31.1 (8 C; CH cod). In Übereinstimmung mit den IUPAC-Regeln sind die Kohlenstoffatome des heterocyclischen Liganden ausgehend vom heterocyclischen Schwefelatom numeriert.
- [6] Es gelang uns nicht, 2 als Festsubstanz analytisch rein zu isolieren. 2 zeigt aber das gleiche Muster der  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Banden sowie vergleichbare NMR-Daten wie die verwandten Verbindungen *cis*-Kopf-Schwanz- $[[\text{Rh}(\mu\text{-C}_7\text{H}_4\text{NS})(\text{CO})_2]_2]$  und *cis*-Kopf-Kopf- $[[\text{Rh}(\mu\text{-C}_7\text{H}_4\text{NO})(\text{CO})_2]_2]$  ( $\text{C}_7\text{H}_4\text{NO} =$  „2-Pyridonat“), deren Strukturen röntgenographisch bestimmt wurden, und *cis*- $[[\text{Rh}(\mu\text{-C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)(\text{CO})_2]_2]$  (unveröffentlichte Ergebnisse). Spektroskopische Daten: IR (Toluol):  $\tilde{\nu} = 2080$  (s), 2045 (m), 2005 (s), 1990 (w, sh) cm<sup>-1</sup>; Hauptprodukt:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.54$  (dd von d, 2 H; H-4), 7.03 (dd von d, 2 H; H-5), 6.75 (dd von d, 2 H; H-6), 6.53 (dd von d, 2 H; H-7);  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 182.7$  (2 C; C=S), 172.6, 172.1 (4 C; CO), 151.3, 133.0 (4 C; C-3a, C-7a), 126.1, 125.4, 120.6, 120.1 (8 C; C-4, C-5, C-6, C-7). Nebenprodukt:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.05$  (d, 2 H; H-4), 6.88 (dd von d, 2 H), 6.72 (dd von d, 2 H), 6.57 (dd von d, 2 H; H-7);  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 187.6$  (2 C; C=S), 173.6, 171.6 (4 C; CO), 151.0, 133.4 (4 C; C-3a, C-7a), 126.3, 125.1, 121.3, 118.9 (8 C; C-4, C-5, C-6, C-7).
- [7] Siemens-AED-Diffraktometer ( $\text{CuK}\alpha$ ): 3 (Toluol-Addukt): orthorhomatisch,  $Pccn$ ,  $Z=4$ ,  $a=12.563(4)$ ,  $b=20.122(8)$ ,  $c=23.363(7)$  Å;  $V=5906(3)$  Å<sup>3</sup>;  $3 < \theta < 70^\circ$ , 5913 Einzelreflexe, 2510 beobachtete mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R = 0.0629$ ,  $R_w = 0.0892$ . – Philips-PW-1100-Diffraktometer ( $\text{MoK}\alpha$ ): 4: triklin,  $P\bar{1}$ ,  $Z=2$ ,  $a=17.800(2)$ ,  $b=9.607(3)$ ,  $c=8.036(2)$  Å,  $\alpha=113.31(1)$ ,  $\beta=92.23(2)$ ,  $\gamma=78.32(1)^\circ$ ;  $V=1234.6(6)$  Å<sup>3</sup>;  $3 < \theta < 24^\circ$ , 3855 Einzelreflexe, 2107 beobachtete mit  $I > 3\sigma(I)$ ,  $R = 0.0416$ ,  $R_w = 0.0479$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe der Autoren und des Literaturzitats angefordert werden.
- [8] a) K. R. Mann, M. J. DiPietro, T. P. Gill, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3965; b) K. Matsumoto, H. Takahashi, K. Fuwa, *ibid.* 106 (1984) 2049; *Inorg. Chem.* 22 (1983) 4086.
- [9] Struktur und Bindung des verwandten paramagnetischen, kationischen Komplexes  $[[\text{Rh}(\mu\text{-RNNNR})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]_2\text{PF}_6]$  ( $\text{R} =$  *p*-Tolyl) (N. G. Connelly, C. J. Finn, M. J. Freeman, A. G. Orpen, J. Stirling, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1025) und die Darstellung sowie die ESR-Spektren der kationischen Radikale  $[\text{M}(\mu\text{-3.5-Me}_2\text{pz})(\text{cod})]^\ominus$  ( $\text{M} = \text{Rh}$ , Ir; pz = Pyrazolat) (D. O. K. Fjeldsted, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 908) wurden kürzlich beschrieben.
- [10] S. S. M. Ling, N. C. Payne, R. J. Puddephatt, *Organometallics* 4 (1985) 1546.