

[3.3]Azobenzolophan **5** ist, ist auf die äußerst geringe Aktivierungsenergie  $E_a$  der  $tc \rightarrow tt$ -Isomerisierung in **1** zurückzuführen. Die  $tc$ -Form ist also um so instabiler, je kürzer die Ketten sind, die die beiden Azobenzoleinheiten miteinander verbinden.

### Experimentelles

9.6 g (35 mmol) 1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethan in 240 mL wasserfreiem THF wurden unter Stickstoff innerhalb 3 h in eine Suspension von 6.7 g (180 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 400 mL wasserfreiem THF getropft. Nach 21 h Rühren wurde vorsichtig mit 200 mL Wasser hydrolysiert, der Niederschlag wurde abfiltriert und THF aus dem THF/Wassergemisch abdestilliert. Ein weiterer, orangefarbener Feststoff, der im Wasser ausfiel, wurde durch Filtration abgetrennt und mit Dichlormethan extrahiert. Die Dichlormethanolösung wurde mit Wasser gewaschen und eingeeengt, der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/Chloroform 1/1 v/v). Die Fraktionen mit den  $R_f$ -Werten 0.90, 0.86 und 0.81 wurden eingeeengt, aus Dichlormethan umkristallisiert und durch <sup>1</sup>H-NMR- und FD-MS-Analyse sowie zufriedenstellende Elementaranalysen als **3,2** bzw. **1** identifiziert [10]. **1**: 22 mg (0.30%),  $F_p > 305^\circ\text{C}$ ,  $m/z$  416 ( $M^+$ ). **2**: 38 mg (0.52%),  $F_p = 286\text{--}288^\circ\text{C}$ ,  $m/z$  624 ( $M^+$ ). **3**: 17 mg (0.23%),  $F_p > 305^\circ\text{C}$ ,  $m/z$  832 ( $M^+$ ).

Eingegangen am 26. Juli 1989 [Z 3466]

- [1] a) D. Gräf, H. Nitsch, D. Ufermann, G. Sawitzki, H. Patzelt, H. Rau, *Angew. Chem.* 94 (1982) 385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 373; b) H. Rau, E. Lüdecke, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1616.
- [2] a) H.-W. Losensky, H. Spelthann, A. Ehlen, F. Vögtle, J. Bargon, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1190; b) U. Funke, H.-F. Grützmacher, *Tetrahedron* 43 (1987) 3787; c) S. Shinkai, Y. Honda, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 848.
- [3] D. J. Cram, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 5691; V. Boekelheide, R. A. Hollins, *ibid.* 92 (1970) 3512.
- [4] Ähnliche Synthese von [2.2](4,4')Stilbenophan: D. Tanner, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2313.
- [5] Synthese cyclischer Azoverbindungen durch Oxidation von Aminen: S. Shinkai, T. Minami, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1851.
- [6] Ähnlich verhalten sich [2.2.]Paracyclophan-Oligomere im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: I. Tabushi, H. Yamada, Y. Kuroda, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 1946.
- [7] In kristallinem **5** liegen die Atome der C=N=N-C-Einheit nicht in einer Ebene: G. Sawitzki, H. Rau, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 993.
- [8] Konformation von [2.2](4,4')Stilbenophan im Kristall: Y. Ito, S. Miyata, M. Nakatsuka, T. Saegusa, M. Takamoto, Y. Wada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 375.
- [9] D. Schulte-Frohlinde, *Liebigs Ann. Chem.* 612 (1958) 138.
- [10] Elementaranalyse und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weisen darauf hin, daß **2** und **3** jeweils 0.5 mol CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/mol **2** bzw. **3** enthalten.

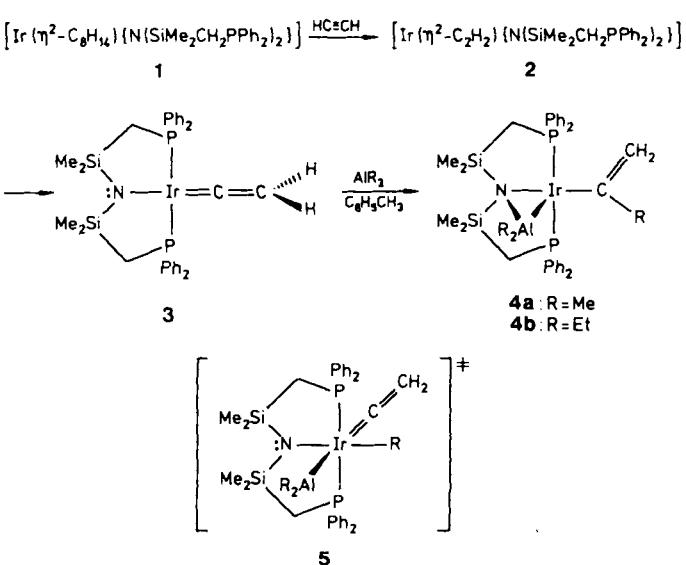
kurzlebig<sup>[6]</sup>; sie können jedoch durch Koordination an Metallkomplexe ebenfalls stabilisiert werden. Etliche Vinylidenmetall-Komplexe und die Reaktivität der koordinierten Vinylidene wurden beschrieben<sup>[7]</sup>. Abhängig vom L<sub>n</sub>M-Fragment kann das  $\alpha$ -C-Atom entweder nucleophil oder elektrophil angegriffen werden (vgl. **A**, **B**)<sup>[8]</sup>.



Wir berichten hier über eine neuartige Reaktion des komplexierten Vinylidens, bei der sich eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung bildet. Voraussetzung hierfür ist, daß das Metallzentrum des Komplexes koordinativ ungesättigt ist, so daß intramolekulare Insertionen von Elektrophilen gefördert werden.

Der orangerote Vinylideniridium-Komplex **3** wurde durch Addition von Acetylen an das Cyclooctenderivat **1**<sup>[9]</sup> über das kurzlebige  $\eta^2$ -Acetylenaddukt **2** hergestellt. Obwohl dieses nur spektroskopisch charakterisiert wurde, ist seine Identität zweifelsfrei erwiesen<sup>[10]</sup>. **2** wandelt sich in Benzol oder Toluol innerhalb 24 h zum Vinylidenkomplex **3** um, ohne daß <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch Zwischenstufen nachweisbar sind. Charakteristisch für den Vinylidenkomplex ist ein Hochfeldtriplett bei  $\delta = -3.53$  ( $^4J_{PH} = 3.5$  Hz)<sup>[11]</sup>; ähnliche Triplets weisen verwandte Vinylideniridium-Komplexe<sup>[12]</sup> auf.

Bei Zugabe von Trimethyl- oder Triethylaluminium zu einer Lösung von **3** in Toluol ändert sich deren Farbe von rot nach orangegelb. Gemäß <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren entsteht jeweils nur ein Produkt. Durch Kristallisation aus Toluol/Hexan erhält man die neuen Komplexe **4a**, **b**<sup>[13]</sup> in 70–80% Ausbeute (Schema 1).



Schema 1.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4a** ist strukturell mehrdeutig; bestimmte Signale lassen jedoch darauf schließen, daß AlMe<sub>3</sub> eine Methylgruppe auf den Vinylidenliganden über-

### Kupplung eines Vinylideniridium-Komplexes mit Trialkylaluminium; Bildung einer C-C-Bindung durch intramolekulare Insertion eines Vinylidenliganden\*\*

Von Michael D. Fryzuk \*, Neil T. McManus, Steven J. Rettig und Graham S. White

Sehr reaktive organische Moleküle können durch Koordination an Metallatome stabilisiert werden<sup>[1]</sup>. Hierzu zählen unter anderem Carbene<sup>[2]</sup>, Dehydrobenzole<sup>[3]</sup>, Cyclobutadiene<sup>[4]</sup> und Thiocarbonyle<sup>[5]</sup>. Vinylidene :C=CHR, Tautome terminaler Acetylene, sind bei normalen Temperaturen

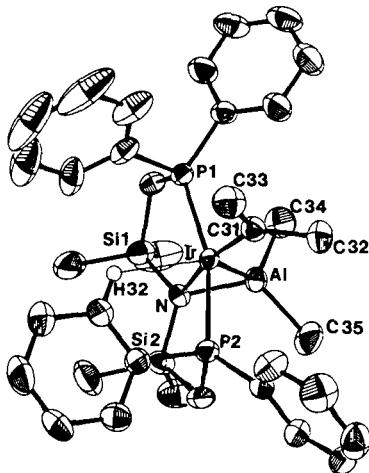
[\*] Prof. Dr. M. D. Fryzuk, Dr. N. T. McManus, Dr. S. J. Rettig [+], Dr. G. S. White

Department of Chemistry, University of British Columbia  
2036 Main Mall, Vancouver, B.C., V6T 1Y6 (Kanada)

[+] Röntgenstrukturanalyse, UBC Crystallographic Service

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom NSERC (Kanada) Stipendium für M.D.F., Postdoktoranden-Stipendium für G.S.W.) gefördert. Wir danken der Firma Johnson-Matthey für Chemikalienspenden.

tragen und einen Isopropenylliganden erzeugt hat und daß auch der AlMe<sub>2</sub>-Rest an den Komplex gebunden ist. Ähnlich sind die Verhältnisse in **4b**<sup>[13]</sup>. Um die Art der Bindung der AlMe<sub>2</sub>-Einheit zu ermitteln, untersuchten wird **4a** röntgenkristallographisch (Abb. 1)<sup>[14]</sup>.



Struktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir-P1 2.272(2), Ir-P2 2.294(2), Ir-N 2.373(5), Ir-Al 2.411(2), Ir-C31 2.041(6), C31-C33 1.348(9), C31-C32 1.505(8), Al-N 1.970(5), Al-C34 1.961(7), Al-C35 1.979(8), Ir-H32 2.68, P1-Ir-P2 161.86(5), Ir-C31-C32 115.8(4), Ir-C31-C33 125.8(5), C32-C31-C33 118.4(6), Ir-Al-N 64.7(1), N-Ir-Al 48.6(1), Ir-N-Al 66.7(1), Si1-N-Si2 119.8(3), C31-Ir-N 168.8(2).

Der AlIr-Komplex **4a** liegt verzerrt quadratisch-pyramidal vor; sein Isopropenylligand befindet sich in der äquatorialen Ebene, und die AlMe<sub>2</sub>-Gruppe ist apikal angeordnet, jedoch zum Stickstoffatom geneigt; sie überbrückt die Ir-N-Bindung. Die Ir-Al-Bindung von 2.411(2) Å ist geringfügig kürzer als die Rh-Al-Bindung von 2.4581(8) Å in [CpRh(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)]<sup>[15]</sup>. Die Ir-N-Bindungslänge im Ir-N-Al-Dreieck beträgt 2.373(5) und der Al-N-Abstand 1.970(5) Å, was typisch ist für einen Amidliganden, der zwei Metallatome überbrückt<sup>[16]</sup>. Das Stickstoffatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. In festem **4a** existiert ferner eine agostische C-H···Ir-Wechselwirkung eines Phenyl-*o*-H-Atoms; die Ir-H32-Bindungslänge beträgt 2.68 Å.

Die Komplexe **4a,b** entstehen wahrscheinlich über eine oxidative Addition<sup>[17]</sup> des AlIr<sub>3</sub>-Monomers an den 16-Elektronen-Ir<sup>I</sup>-Komplex **3**. Als Übergangszustand wird die Spezies **5** mit einem AlIr<sub>2</sub>-, einem Alkyl- und dem Vinylidenliganden durchlaufen (vgl. Schema 1). Eine Insertion des Vinylidenliganden in die Me-Ir-Bindung liefert die Isopropenyleinheit; die Nähe des Amid-N-Atoms zum Al-Atom erleichtert ohne Zweifel die Bindung der Amidbrücke.

Größtenteils wurde die Reaktivität des koordinierten Vinylidens an Systemen mit gesättigtem Metallzentrum untersucht. Während dies zur Entdeckung neuer Reaktivitätsmuster geführt hat, sollten am Metallzentrum ungesättigte Systeme neue Reaktionstypen ermöglichen. Ein Beispiel ist eine Protonierung über das Metallzentrum, wodurch der Vinyliden- in einen Carbinliganden überführt wird<sup>[18]</sup>.

Unser spezieller dreizähniger Ligand hat die Isolierung eines AlIr-Komplexes ermöglicht, der unter Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung entstand. Zur Zeit untersuchen wir weitere Anwendungen der intramolekularen Insertion sowohl von Vinyliden- als auch von Methylen-

liganden<sup>[19]</sup>, die an ungesättigte Metallzentren koordiniert sind.

Eingegangen am 10. Juli 1989 [Z 3428]

- [1] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987, S. 58.
- [2] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [3] S. L. Buchwald, R. B. Neilsen, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1047; M. A. Bennett, H. Schwemlein, *Angew. Chem. 101* (1989) 1349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1296.
- [4] A. Efraty, *Chem. Rev.* 77 (1977) 691.
- [5] a) I. M. Butler, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 359; b) P. V. Yanoff, *Coord. Chem. Rev.* 23 (1977) 183.
- [6] R. P. Duran, V. T. Amorebieta, A. J. Colussi, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3154.
- [7] a) M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 59; b) R. S. Iyer, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 910; c) A. Mayr, K. C. Schaefer, E. Y. Huang, *ibid.* 106 (1984) 1517; d) K. R. Birdwhistell, T. L. Tonker, J. L. Templeton, *ibid.* 107 (1985) 4474; e) S. J. Landon, P. M. Shulman, G. L. Geoffroy, *ibid.* 107 (1985) 6739; f) B. E. Boland-Lussier, M. R. Churchill, R. P. Hughes, A. L. Rheingold, *Organometallics* 1 (1982) 628; g) G. Consiglio, F. Morandini, G. F. Ciani, A. Sironi, *ibid.* 5 (1986) 1977; h) R. G. Beever, M. J. Freeman, M. Green, C. E. Morton, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 68; i) G. Consiglio, R. Schwab, F. Morandini, *ibid.* 1988, 25.
- [8] a) D. R. Senn, A. Wong, A. T. Patton, M. Marsi, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6096; b) A. Davison, J. P. Selegue, *ibid.* 102 (1980) 2455; c) H. Werner, J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1022; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 981; d) J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 340 (1988) 161.
- [9] M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, S. J. Rettig, *Organometallics* 4 (1986) 2469.
- [10] 2: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.03 (s; SiCH<sub>3</sub>), 1.70 (vt; N = 5.4 Hz; PCH<sub>2</sub>), 2.40 (s; C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 7.08 (m; p/m-H), 7.70 (m; o-H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 11.9(s). IR(KBr): ν = 1958 cm<sup>-1</sup> [ν(C≡C)]; siehe H. Werner, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 105.
- [11] 3: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -3.53 (t, <sup>4</sup>J(PH) = 3.5 Hz; =CH<sub>2</sub>), 0.16 (s; SiCH<sub>3</sub>), 1.90 (vt, N = 5.3 Hz; PCH<sub>2</sub>), 7.08 (m; p/m-H), 7.94 (m; o-H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 15.8(s). <sup>13</sup>C-NMR (75.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 91.6 (s; β-C), 268.1 (t, <sup>2</sup>J(PC) = 7.0 Hz; α-C). IR(KBr): ν = 1648 cm<sup>-1</sup> [ν(C=C)]. Korrekte C,H,N-Analyse.
- [12] a) D. Höhn, H. Otto, M. Dziallas, H. Werner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 852; b) F. J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem.* 97 (1985) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 406; c) H. Werner, J. Wolf, G. Müller, C. Krüger, *ibid.* 96 (1984) 421 bzw. 23 (1984) 431; d) *J. Organomet. Chem.* 342 (1988) 381.
- [13] 4a: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 0.07 (s; SiCH<sub>3</sub>), 0.50 (s; AlCH<sub>3</sub>), 1.91 (dvt, J<sub>gem</sub> = 14.3, N = 5.2 Hz) und 2.53 (dvt, N = 5.3 Hz; PCH<sub>2</sub>), 4.77 und 6.01 (s; =CH<sub>2</sub>), 7.20 (m; p/m-H), 7.92 und 8.03 (m, o-H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 18.0 (s). IR(KBr): ν = 1590 cm<sup>-1</sup> [ν(C=C)]. 4b: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.06 und 0.48 (s; SiCH<sub>3</sub>), 1.88 (dvt, J<sub>gem</sub> = 1.44, N = 5.1 Hz) und 2.53 (dvt, N = 5.3 Hz; PCH<sub>2</sub>), 0.61 (m; Al-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.46 (t, J = 8.1 Hz; AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.19 (q, J = 7.4 Hz; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.98 (t; J = 7.4 Hz; CH<sub>2</sub>ClI<sub>3</sub>), 4.84 und 5.96 (br.s; =CH<sub>2</sub>), 7.18 (m; p/m-H), 7.85 und 7.98 (m; o-H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 17.7 (s). IR(KBr): ν = 1586 cm<sup>-1</sup> [ν(C=C)]. Korrekte C,H,N-Analyse.
- [14] C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>AlIrNP<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 819.08, monoklin (aus Toluol/Hexan), Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, Z = 4, a = 18.823(6), b = 9.701(2), c = 21.359(8) Å, β = 111.78(2)°, V = 3622(2) Å<sup>3</sup>, ρ<sub>obs</sub> = 1.50 g cm<sup>-3</sup>, μ(MoK<sub>α</sub>) = 38.73 cm<sup>-1</sup>, F(000) = 1648. 8600 gemessene Reflexe (Rigaku AFC6, MoK<sub>α</sub>, λ = 0.71069 Å), T = 21 °C, ω-2θ-Scan, 2θ ≤ 55.1°; 8352 unabhängige Reflexe, empirische Absorptionskorrektur, Schweratommethode, Lorentz- und Polarisationskorrektur, R = 0.034, R<sub>w</sub> = 0.040 (w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>)) für 5723 beobachtete Reflexe (I > 3.00σ(I)) und 379 Parameter, maximale Restelektronendichte 1.85 eÅ<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54150, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] J. M. Mayer, J. C. Calabrese, *Organometallics* 3 (1984) 1292.
- [16] Ähnliche Ir-N(Amin)-Abstände siehe M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2803; typische Al-N-Abstände siehe M. J. Zaworotko, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 268.
- [17] a) D. L. Thornt, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2575; b) K. Isobe, A. Vazquez de Miguel, A. Nutton, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 929.
- [18] A. Höhn, H. Werner, *Angew. Chem.* 98 (1986) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 737.
- [19] M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6708.