

- [5] J. P. Guthrie, P. A. Cullimore, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 1281.
[6] D. A. Buckingham, F. R. Keene, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5649.
[7] T. Yamana, Y. Mizukami, A. Tsuji, Y. Yasuda, K. Masuda, *Chem. Pharm. Bull.* 20 (1972) 881–891.
[8] P. F. B. Barnard, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2140.
[9] R. Breslow, R. Fairweather, J. Keana, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1969) 2135.
[10] a) M. A. Bennett, G. B. Robertson, P. O. Whimp, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5649; b) C. M. Jensen, W. C. Troglar, *ibid.* 108 (1986) 723.
[11] N. J. Curtis, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 625.
[12] a) A. W. Zanella, P. C. Ford, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 795; b) *Inorg. Chem.* 14 (1975) 42.
[13] J. Chin, M. Banaszczyk, V. Jubian, X. Zou, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 186.
[14] a) J. Chin, M. Banaszczyk, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4103; b) J. Chin, V. Jubian, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 839.

Zn^{II}Fe^{III}- und Fe^{II}Fe^{III}-Komplexe mit einer neuartigen (μ -Phenoxy)bis(μ -diphenylphosphato)-dimettall(II,III)-Einheit als Modellkomplexe für aktive Zentren von violetten Phosphatasen**

Von Klaus Schepers, Bernd Bremer, Bernt Krebs*, Gerald Henkel, Erika Althaus, Bernd Mosel und Werner Müller-Warmuth

Violette, saure Phosphatasen sind wichtige eisenhaltige Nicht-Häm-Proteine, die die Hydrolyse von aktivierte Phosphorsäureestern katalysieren^[1]. Das aktive Zentrum des Uteroferrins (VP1^[1b]) und der Phosphatase aus Rindermilz^[1d, e, f] besteht in der inaktiven violetten Form aus einer Fe^{III}Fe^{III}-Einheit, in der die Eisen-Ionen in high-spin-Konfiguration vorliegen und stark antiferromagnetisch gekoppelt sind ($-J > 150 \text{ cm}^{-1}$ ^[1d]). Die enzymatisch aktive rosafarbene Form von VP1 enthält ein gemischvalentes Fe^{II}Fe^{III}-Zentrum mit einer schwächeren antiferromagnetischen Kopplung der high-spin-Ionen ($J = -19.8(5) \text{ cm}^{-1}$ ^[2]). In der oxidierten Form von VP1 wurde eine fest gebundene Phosphatgruppe nachgewiesen, jedoch ist bislang umstritten, ob diese Phosphatgruppe verbrückend oder terminal koordiniert^[3]. Spektroskopisch und kinetisch wurde ein violetter, gemischvalenter Uteroferrin(red.)-Phosphat-Komplex charakterisiert, der ein pH-abhängiges Absorptionsmaximum zwischen 530 und 561 nm zeigt^[4]. Die antiferromagnetischen Spinwechselwirkungen sind nur schwach ($J = -6.0(5) \text{ cm}^{-1}$ ^[2]).

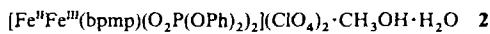
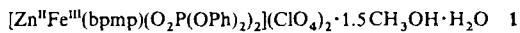
In einer aus Kidneybohnen isolierten Phosphatase (VP2) liegt dagegen ein gemischtkerniges Zn^{II}Fe^{III}-Zentrum vor, dessen Struktur der der Fe^{II}Fe^{III}-Einheit in der reduzierten Form von VP1 vermutlich sehr ähnlich ist^[5]. VP2 zeigt eine Absorptionsbande bei $\lambda_{\max} = 560 \text{ nm}$, die einem Charge-Transfer-Übergang von einem Tyrosin-Liganden zum Fe^{III}-Zentrum zugeordnet werden kann. Ein weiteres enzymatisch

aktives Fe^{II}Fe^{III}-Derivat von VP2 hat ein nahezu gleiches ESR-Spektrum wie die gemischvalente Form von VP1^[6].

Dieisen(III)-Modellkomplexe mit (μ -Oxo)bis(μ -phosphato)-, (μ -Oxo)bis(μ -phenylphosphato)-, Tris(μ -phosphato)-oder Tris(μ -phenylphosphato)-Gruppen konnten mit dem Liganden 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazaacyclonanon erhalten werden; eine verbrückende Koordination von Diphenylphosphat liegt im zweikernigen Fe^{III}-Komplex $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{O}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2)_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{Hydrotris}(1\text{-pyrazolyl})\text{borat}$) vor^[7].

Bisher war es nicht gelungen, gemischvalente phosphatverbrückte Modellverbindungen für die aktive Form der violetten Phosphatasen zu synthetisieren und zu charakterisieren. Wir berichten hier erstmals über Modellkomplexe für die aktiven Zentren von VP1 und VP2, in denen Phosphorsäureester an die zweikernigen Einheiten Fe^{II}Fe^{III} und Zn^{II}Fe^{III} koordiniert sind. Als Ligand wurde 2,6-Bis[2-(2-pyridylmethyl)aminomethyl]-4-methylphenol (Hbpmp) eingesetzt, das sich für die Synthese zweikerniger gemischvalenter Eisenkomplexe als geeignet erwiesen hat^[8].

Die Reaktion äquimolarer Mengen von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und ZnBr_2 in Methanol mit Hbpmp führt nach Zusatz von Diphenylphosphat zu blauschwarzen Kristallen von **1**. Die analoge Reaktion mit zwei Äquivalenten $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ergibt dunkelgrüne Kristalle von **2**.



Die Struktur von **1** ist in Abbildung 1 dargestellt^[9]. Das Molekül enthält eine μ -phenoxyverbrückte Zn^{II}Fe^{III}-Einheit, bei der die Metallzentren zusätzlich durch zwei μ -Diphenylphosphato-Brücken verknüpft sind. Die Stickstoffdonoren

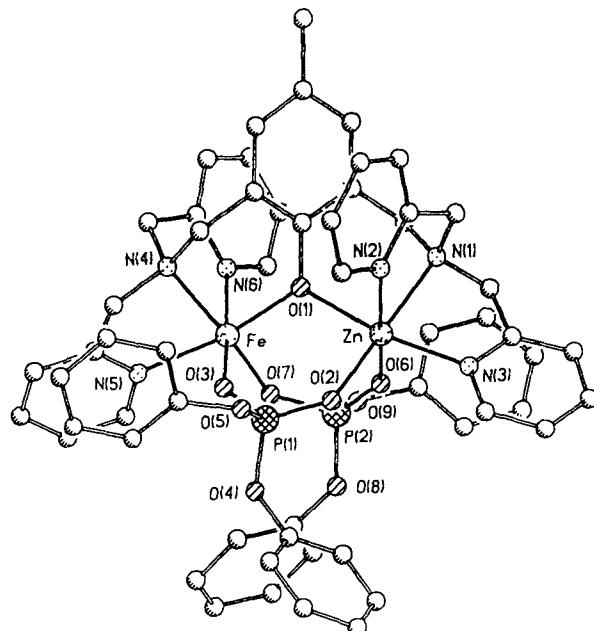


Abb. 1. Struktur des Kations $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpmp})(\text{O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2]^{2+}$ im Kristall von **1**. Wichtige Abstände [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Fe···Zn 3.695(1), Fe···P1 3.281(1), Zn···P1 3.212(1), Fe···P2 3.183(1), Zn···P2 3.325(1), Fe-O1 2.031(2), Zn-O1 2.176(2), Fe-O3 1.984(3), Zn-O6 2.065(3), Fe-O7 1.966(2), Zn-O2 2.026(3), Fe-N4 2.177(3), Zn-N1 2.180(3), Fe-N5 2.104(3), Zn-N3 2.119(3), Fe-N6 2.125(3), Zn-N2 2.127(3), P1-O2 1.490(3), P1-O3 1.492(3), P2-O6 1.475(3), P2-O7 1.505(2); Fe-O1-Zn 122.8(1).

des Liganden bpmp[⊖] vervollständigen durch faciale Koordination eine oktaedrische Umgebung beider Metallzentren. Der Zn···Fe-Abstand von 3.695 Å in **1** (und der ähnliche

* Prof. Dr. B. Krebs, Dipl.-Chem. K. Schepers, Dipl.-Chem. B. Bremer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-4400 Münster

Prof. Dr. G. Henkel
Fachgebiet Anorganische Chemie/Festkörperchemie der Universität
Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg

Prof. Dr. W. Müller-Warmuth, Dipl.-Chem. E. Althaus, Dr. B. Mosel
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Schloßplatz 7, D-4400 Münster

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesminister für Forschung und Technologie und dem Fonds der chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. W. Haase, Dipl.-Ing. H.-P. Fleischhauer und Dipl.-Ing. S. Gehring für die Durchführung und Auswertung der magnetischen Messungen. Prof. Dr. H. Witzel gilt unser Dank für anregende Diskussionen.

Fe^{...}Fe-Abstand in **2**^[10]) ist – offenbar verursacht durch den größeren „Biß-Abstand“ des Phosphats – deutlich größer als in den carboxylatüberbrückten Zn^{II}Fe^{III}- und Fe^{II}Fe^{III}-Analoga (3.438 bzw. 3.365 Å^[8d]). Hier zeigt sich eine besondere (möglicherweise für die katalytische Wirkung wichtige) Flexibilität des hydroxo(alkoxo)verbrückten Dimetall(II,III)-Zentrums. $d(\text{Zn} \cdots \text{Fe})$ ähnelt dagegen dem aus EXAFS-Messungen an der nativen Kidneybohnen-Phosphatase in Gegenwart von Phosphat ermittelten Wert von 3.65 Å^[11].

1 hat bei Raumtemperatur ein magnetisches Moment von 6.15 μ_B . Die magnetischen Suszeptibilitäten (Faraday-Methode) lassen sich für kristallines **2** zwischen 4.2 und 289.5 K mit einem isotropen Heisenberg-Modell, $H' = -2J \cdot S_1 \cdot S_2$ ($S_1 = 2$, $S_2 = 5/2$) und $g = 2.06(4)$ anpassen. Es wurde schwach antiferromagnetisches Verhalten festgestellt; die Kopplungskonstante ($J = -6.2(5)$ cm⁻¹) stimmt gut mit dem für den reduzierten Uteroferrin-Phosphat-Komplex bestimmten Wert überein.

Elektrochemische Untersuchungen an **1** zeigen einen reversiblen Einelektronen-Ladungstransfer bei einem Potential von +143 mV. Der mit einem nur sehr geringen Peakstrom beobachtete Übergang bei +765 mV ist auf geringe Verunreinigungen von **1** mit Fe^{II} zurückzuführen. Für **2** ergeben sich zwei reversible Einelektronen-Übergänge bei Potentialen von $E_1 = +135$ mV und $E_2 = +755$ mV, die den Redoxpaaren Fe^{II}Fe^{II}/Fe^{II}Fe^{III} und Fe^{II}Fe^{III}/Fe^{III}Fe^{III} zuzuordnen sind. Die Cyclovoltammogramme von **1** und **2** sind in Abbildung 2 dargestellt.

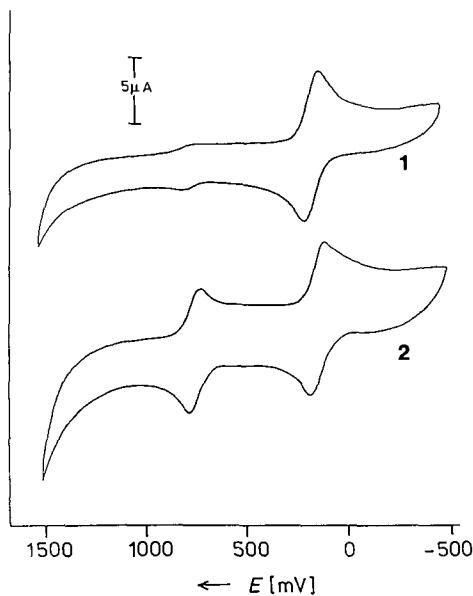


Abb. 2. Cyclovoltammogramme von **1** und **2** (vs. SCE). 0.1 M (*n*Bu)₄NClO₄ in MeCN unter Argon. Meßgeschwindigkeit: 100 mV s⁻¹.

Die thermodynamische Stabilitätskonstante des gemischtvaleenten Komplexes **2** kann für das Komproportionierungs-Gleichgewicht $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}})^+ + (\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}})^- \rightleftharpoons 2(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})$ anhand der Beziehung $E_2 - E_1 = R \cdot T \cdot F^{-1} \cdot \ln K$ zu $K = 3.2 \times 10^{10}$ abgeschätzt werden.

Im Mößbauer-Spektrum von **1** treten bei 298 K zusätzlich zum Fe^{III}-Dublett stark verbreiterte, wahrscheinlich Fe^{II} zuzuordnende Signale auf. Bei 4.2 K werden Aufspaltungen beobachtet, die auf magnetische Hyperfeinwechselwirkungen zurückgeführt werden können. Die Mößbauer-Spektren von **2** konnten für die Temperaturen 300, 100 und 4.2 K ange-

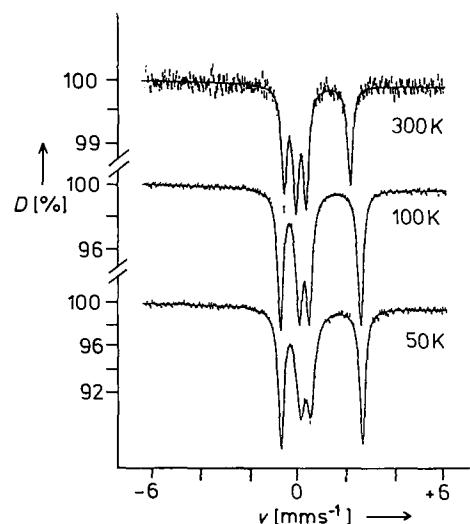


Abb. 3. ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektren einer polykristallinen Probe von **2**. v : Geschwindigkeit, D : Durchlässigkeit.

paßt werden (Abb. 3). Die Werte der Isomerieverschiebungen δ (bezogen auf metallisches Eisen bei 298 K) und der Quadrupolaufspaltungen ΔE_Q sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Alle Spektren von **2** zeigen zwei getrennte Quadrupoldoublets gleicher Intensität, die lokalisierten high-spin-Fe^{II}- und high-spin-Fe^{III}-Valenzzuständen zuzuordnen sind. Die

Tabelle 1. Mößbauer-Parameter von **2** ($\delta \pm 0.01$ mm s⁻¹; $\Delta E_Q \pm 0.02$ mm s⁻¹).

T [K]	Fe ^{II}		Fe ^{III}	
	δ_1 [mm s ⁻¹]	ΔE_{Q1} [mm s ⁻¹]	δ_2 [mm s ⁻¹]	ΔE_{Q2} [mm s ⁻¹]
300	1.05	2.75	0.37	0.43
100	1.16	3.35	0.48	0.41
50	1.17	3.39	0.49	0.43

entsprechenden Werte für den Uteroferrin(red.)-Phosphat-Komplex betragen bei 119 K $\delta = 1.23$ bzw. 0.54 mm s⁻¹ ($\Delta E_Q = 2.76$ bzw. 0.78 mm s⁻¹), für Uteroferrin (red.) ohne Phosphat^[4] $\delta = 1.22$ bzw. 0.53 mm s⁻¹ ($\Delta E_Q = 2.63$ bzw. 1.78 mm s⁻¹) sowie für Rindermilz-Phosphatase (red.) bei 77 K^[1f] $\delta = 1.17$ bzw. 0.67 mm s⁻¹ ($\Delta E_Q = 2.65$ bzw. 1.27 mm s⁻¹). Für den carboxylatverbrückten Komplex $[\text{Fe}_2(\text{bpmp})(\text{OPr})_2](\text{BPh}_4)_2$ sind ähnliche Mößbauer-Daten ($\delta = 1.13$ bzw. 0.48 mm s⁻¹, $\Delta E_Q = 2.69$ bzw. 0.50 mm s⁻¹ bei 55 K) wie für **2** erhalten worden^[8e]. Eine Valenzfluktuation, die schneller ist als 10⁻⁷ s, geht aus dem Raumtemperaturspektrum von **2** nicht hervor. Die Spektren bei 25, 10 und 4.2 K weisen auf magnetische Hyperfeinwechselwirkungen hin, konnten aber bisher noch nicht angepaßt werden.

Im Elektronenspektrum von **1** in Methanol wird nur ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 569$ nm ($\epsilon \approx 800$ cm⁻¹ mol⁻¹) beobachtet, das einem Charge-Transfer-Übergang vom Phenolat zum Fe^{III}-Ion zugeordnet wird. Das UV/VIS-Spektrum von **2** im Methanol zeigt den entsprechenden Übergang bei $\lambda_{\text{max}} = 610$ nm ($\epsilon \approx 950$ cm⁻¹ mol⁻¹). Zusätzlich wird eine Schulter bei $\lambda = 365$ nm ($\epsilon \approx 3480$ cm⁻¹ mol⁻¹) beobachtet, die einem Charge-Transfer-Übergang vom Fe^{II} zum Pyridin zugeordnet werden kann^[8d].

Arbeitsvorschrift:

1: 0.41 g $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.8 mmol) und 0.18 g ZnBr_2 (0.8 mmol) werden in je 10 mL Methanol gelöst und zu einer Lösung von 0.44 g Hbpmp (0.8 mmol)

in 30 mL Methanol gegeben. Nach Zugabe von 0.4 g Diphenylphosphat (1.6 mmol) in 10 mL Methanol bilden sich blauschwarze Kristalle von **1**. Kleine Mengen von Oxidationsmitteln (H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$) verhindern nicht die geringfügige Verunreinigung mit Fe^{II} .

2: Die Synthese gelingt durch analoge Umsetzung von 0.82 g $[Fe(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O]$ (1.6 mmol) mit 0.44 g Hbpmp (0.8 mmol) und 0.4 g Diphenylphosphat (1.6 mmol).

Eingegangen am 8. Januar 1990 [Z 3730]

- [1] a) B. C. Antanaitis, P. Aisen, *Adv. Inorg. Biochem.* 5 (1983) 111; b) R. B. Laufer, B. C. Antanaitis, P. Aisen, L. Que, Jr., *J. Biol. Chem.* 258 (1983) 14212; c) J. T. Sage, Y.-M. Xia, P. G. Debrunner, D. T. Keough, J. de Jersey, B. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7239, zit. Lit.; d) B. A. Averill, J. C. Davis, S. Burman, T. Zirino, J. Sanders-Loehr, T. M. Loehr, J. T. Sage, P. G. Debrunner, *ibid.* 109 (1987) 3760; e) D. Müntermann, M. Dietrich, H. Suerbaum, H. Witzel, *Eur. J. Biochem.* im Druck; f) K. Cichutek, H. Witzel, F. Parak, *Hyperfine Interact.* 42 (1988) 885.
- [2] E. P. Day, S. S. David, J. Peterson, W. R. Dunham, J. J. Bonvoisin, R. H. Sands, L. Que, Jr., *J. Biol. Chem.* 263 (1988) 15561.
- [3] D. T. Keough, J. L. Beck, J. de Jersey, B. Zerner, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 108 (1982) 1643.
- [4] J. W. Pyrz, J. T. Sage, P. G. Debrunner, L. Que, Jr., *J. Biol. Chem.* 261 (1986) 11015.
- [5] J. L. Beck, L. A. McConachie, A. C. Summors, W. N. Arnold, J. de Jersey, B. Zerner, *Biochim. Biophys. Acta* 869 (1986) 61.
- [6] J. L. Beck, J. de Jersey, B. Zerner, M. P. Hendrich, P. G. Debrunner, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3317.
- [7] a) S. Drücke, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, H. P. Fleischhauer, S. Gehring, W. Haase, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8622; b) W. H. Armstrong, S. J. Lippard, *ibid.* 107 (1985) 3730.
- [8] a) M. Suzuki, H. Kanatomi, I. Murase, *Chem. Lett.* 1981, 1745; b) M. Suzuki, A. Uehara, H. Oshio, K. Endo, M. Yanaga, S. Kida, K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 60 (1987) 3547; *ibid.* 61 (1988) 3907; c) A. S. Borovik, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2345; A. S. Borovik, L. Que, Jr., V. Papaefthymiou, E. Müncck, L. F. Taylor, O. P. Anderson, *ibid.* 110 (1988) 1986; d) A. S. Borovik, V. Papaefthymiou, L. F. Taylor, O. P. Anderson, L. Que, Jr., *ibid.* 111 (1989) 6183.
- [9] Kristallstrukturdaten von **1**: Triklin, $P\bar{I}$, $a = 10.179(3)$, $b = 13.312(5)$, $c = 23.950(7)$ Å, $\alpha = 100.47(3)$, $\beta = 93.32(2)$, $\gamma = 98.49(3)$, $Z = 2$, $V = 3144.2$ Å 3 , Meßtemperatur 150 K, $Mo_K\text{-Strahlung}$ ($\lambda = 0.71069$ Å), 11623 symmetriuneabhängige Reflexe, davon 7624 mit $I > 1.96 \sigma(I)$, $R = 0.0495$, $R_w = 0.0448$, Strukturlösung mit direkten Methoden; beide Metallatpositionen wurden als jeweils mit $(Zn + Fe)$ besetzt betrachtet und mit gekoppelten Besetzungs faktoren (Summe 1) verfeinert. Das Ergebnis dieser Verfeinerung (100% mit Fe auf Pos. 1 und 90% Zn + 10% Fe auf Pos. 2) läßt sich in Einklang mit den thermischen Parametern, mit strukturchemischen Überlegungen (Bindungsängen) und spektroskopischen Daten als geordnete Besetzung der Pos. 1 mit Fe^{III} und der Pos. 2 mit Zn^{II} (+ Fe^{II}) interpretieren. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54476, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] K. Schepers, B. Bremer, G. Henkel, B. Krebs, unveröffentlicht.
- [11] a) B. Krebs, G. Henkel, S. Priggemeyer, P. Eggers-Borkenstein, H. Witzel, M. Körner, D. Müntermann, H.-F. Nolting, C. Hermes, *J. Inorg. Biochem.* 36 (1989) 263; b) P. Eggers-Borkenstein, S. Priggemeyer, B. Krebs, G. Henkel, H. Witzel, M. Körner, H.-F. Nolting, C. Hermes, unveröffentlicht.

Rhodium-katalysierte Synthese dreifach substituierter Olefine aus Ethen-Derivaten und Diazoalkanen**

Von *Justin Wolf, Lutz Brandt, Arno Fries und Helmut Werner**

Bei Versuchen zur Darstellung quadratisch-planarer Carben-Komplexe des Typs **1** entdeckten wir eine neuartige, *ka-*

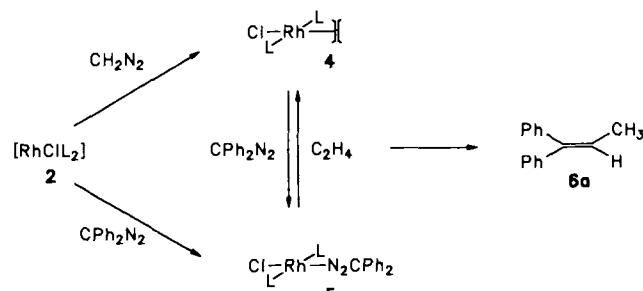
*talytische C-C-Verknüpfungsreaktion. Die zu **1** homologen Vinyliden-Komplexe *trans*-[MCl(=C=CRR')(PiPr₃)₂] sind bekannt^[1] und (für M = Ir) auch zur Synthese kationischer Carbin-Komplexe *trans*-[MCl(≡C-CHRR')(PiPr₃)₂]⁺ verwendet worden^[2].*

trans-[MCl(=CRR')(PiPr₃)₂] **1**, M = Rh, Ir

[RhCl(PiPr₃)₂] **2**

trans-[RhCl(=CH₂)(PiPr₃)₂] **3**

Die monomere, dreifach koordinierte Rhodiumverbindung **2** (Schema 1), aus der der Vinyliden-Komplex *trans*-[RhCl(=C=CH₂)(PiPr₃)₂] hergestellt worden war^[1a, c], reagiert mit Diazomethan in Ether nicht zum Carben-Komplex **3**, sondern hauptsächlich zum Ethen-Komplex **4**^[3]. Ob **3** dabei als Zwischenstufe auftritt, ließ sich bisher nicht eindeutig klären. Die Umsetzung von **2** mit Diphenyldiazomethan führt ebenfalls nicht zu einem Carben-, sondern zu dem Diazoalkan-Komplex **5**^[4], der unter Argon bei Normalbedingungen stabil ist. Die Lage der N-N-Valenzschwingung bei 1940 cm⁻¹ im IR-Spektrum von **5** spricht für eine "end-on"-Koordination des CPh₂N₂-Liganden^[5]. Strukturell vergleichbare Iridiumverbindungen des Typs *trans*-[IrCl(η¹-N₂CR₂)(PPh₃)₂] mit konjugativ stabilisierten Diazoalkanen wie N₂C₅X₄ (X = Cl, Br) und N₂C(COPh)₂ wurden von Ibers et al.^[6] und Cowie et al.^[7] beschrieben und ihr Aufbau für N₂C₅Cl₄ als Ligand auch durch eine Röntgenstrukturanalyse geklärt^[6].



Schema 1. L = PiPr₃.

Versuche, den Komplex **5** für Cyclopropanierungen zu verwenden, erbrachten keinen Erfolg. Bei Einwirkung von Ethen stellt sich bei Raumtemperatur (in Benzol) ein Gleichgewicht zwischen **4** und **5** ein, das in Ethen-Atmosphäre weitgehend auf der Seite von **4** liegt. Bei Zugabe von Diphenyldiazomethan im Überschuß und Erhöhung der Temperatur auf ca. 40 °C bildet sich in *katalytischer* Reaktion überraschenderweise 1,1-Diphenylpropen **6a** (Schema 1), das formal durch Verknüpfung des :CPh₂-Fragments des Diazoalkans mit dem Ethen-Isomer :CHCH₃ entsteht^[8]. Bei 35–40 °C in Aceton, Benzol oder Toluol werden für **6a** Umsatzzahlen von ca. 30 erreicht; danach tritt eine Desaktivierung des Katalysators ein.

Aus CPh₂N₂ und dem in situ aus [IrCl(C₈H₁₄)₂] und PiPr₃ gebildeten und bereits für die Synthese anderer Organoiridiumverbindungen verwendeten Komplex *trans*-[IrCl(C₈H₁₄)(PiPr₃)₂]^[1a, b, 9] läßt sich das Iridium-Analogon von **5** nicht herstellen. Es entsteht hierbei, wie auch aus dem Ir-Komplex **7** und CPh₂N₂, hauptsächlich die Distickstoff-Verbindung *trans*-[IrCl(N₂)(PiPr₃)₂]^[10]. Tauscht man jedoch den Chloro-Liganden in **7** gegen CH₃ aus und setzt den so erhaltenen Komplex **8** (Schema 2) mit CPh₂N₂ unter sehr schonenden Bedingungen in Ether um, so kann der Diphenyldiazomethan-Komplex **9** fast quantitativ isoliert wer-

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dr. J. Wolf, Dipl.-Chem. L. Brandt, A. Fries
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Kommission der Europäischen Gemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.