

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 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) verhindern nicht die geringfügige Verunreinigung mit Fe^{II} .

2: Die Synthese gelingt durch analoge Umsetzung von 0,82 g $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (1,6 mmol) mit 0,44 g Hbpm (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. Lauffer, 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. Münstermann, 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) 15 561.
- [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) 11 015.
- [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. Drüeke, K. Wiegardt, 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. Münck, 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, $P\bar{1}$, $a = 10.179(3)$, $b = 13.312(5)$, $c = 23.950(7)$ Å, $\alpha = 100.47(3)$, $\beta = 93.32(2)$, $\gamma = 98.49(3)^\circ$, $Z = 2$, $V = 3144.2$ Å³, Meßtemperatur 150 K, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), 11 623 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 7624 mit $I > 1.96 \sigma(I)$, $R = 0.0495$, $R_w = 0.0448$, Strukturlösung mit direkten Methoden; beide Metallatombesetzungen wurden als jeweils mit (Zn + Fe) besetzt betrachtet und mit gekoppelten Besetzungsfaktoren (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 (Bindungslängen) 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. Münstermann, 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**

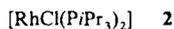
Von Justin Wolf, Lutz Brandt, Arno Fries und Helmut Werner*

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

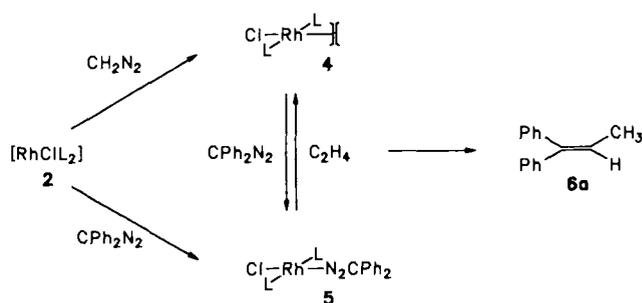
* Prof. Dr. H. Werner, Dr. J. Wolf, Dipl.-Chem. L. Brandt, A. Fries Institut für Anorganische Chemie der Universität Am Hubland, D-8700 Würzburg

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

talytische C-C-Verknüpfungsreaktion. Die zu **1** homologen Vinyliden-Komplexe $\text{trans-}[\text{MCl}(\text{C}=\text{CRR}')(\text{PiPr}_3)_2]$ sind bekannt^[1] und (für $\text{M}=\text{Ir}$) auch zur Synthese kationischer Carbin-Komplexe $\text{trans-}[\text{MCl}(\equiv\text{C-CHRR}')(\text{PiPr}_3)_2]$ ^[2] verwendet worden^[2].



Die monomere, dreifach koordinierte Rhodiumverbindung **2** (Schema 1), aus der der Vinyliden-Komplex $\text{trans-}[\text{RhCl}(\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$ 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 CPh_2N_2 -Liganden^[5]. Strukturell vergleichbare Iridiumverbindungen des Typs $\text{trans-}[\text{IrCl}(\eta^1\text{-N}_2\text{CR}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ mit konjugativ stabilisierten Diazoalkanen wie $\text{N}_2\text{C}_5\text{X}_4$ ($\text{X}=\text{Cl, Br}$) und $\text{N}_2\text{C}(\text{COPh})_2$ wurden von Ibers et al.^[6] und Cowie et al.^[7] beschrieben und ihr Aufbau für $\text{N}_2\text{C}_5\text{Cl}_4$ als Ligand auch durch eine Röntgenstrukturanalyse geklärt^[6].



Schema 1. $\text{L}=\text{PiPr}_3$.

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 :CPh_2 -Fragments des Diazoalkans mit dem Ethen-Isomer :CHCH_3 entsteht^[8]. Bei $35\text{--}40^\circ\text{C}$ in Aceton, Benzol oder Toluol werden für **6a** Umsatzzahlen von ca. 30 erreicht; danach tritt eine Desaktivierung des Katalysators ein.

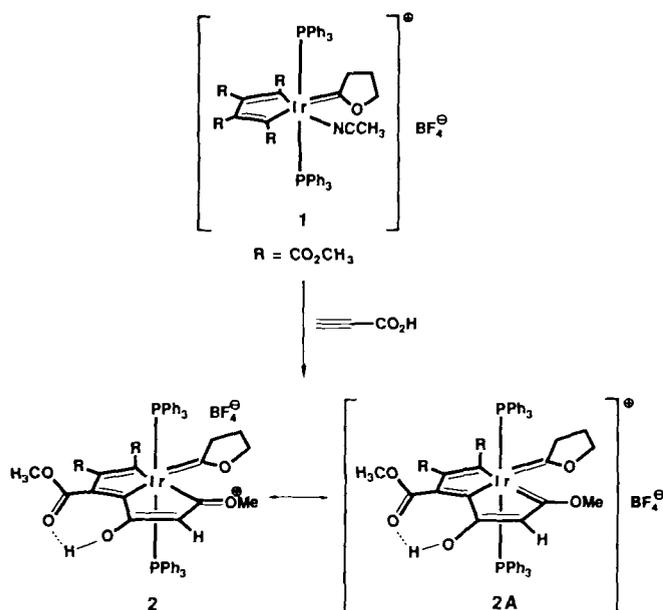
Aus CPh_2N_2 und dem in situ aus $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ und PiPr_3 gebildeten und bereits für die Synthese anderer Organoiridiumverbindungen verwendeten Komplex $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{PiPr}_3)_2]$ ^[1a, b, 9] läßt sich das Iridium-Analogon von **5** nicht herstellen. Es entsteht hierbei, wie auch aus dem Ir-Komplex **7** und CPh_2N_2 , hauptsächlich die Distickstoff-Verbindung $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{N}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$ ^[10]. Tauscht man jedoch den Chloro-Liganden in **7** gegen CH_3 aus und setzt den so erhaltenen Komplex **8** (Schema 2) mit CPh_2N_2 unter sehr schonenden Bedingungen in Ether um, so kann der Diphenyldiazomethan-Komplex **9** fast quantitativ isoliert wer-

- [8] Eine vergleichbare Ethen-Isomerisierung erfolgt auch bei Einwirkung von C_2H_4 auf den Keten-Komplex $[(\eta^4-Ph_2C=C=O)Fe(CO)_3]$; dabei entsteht unter anderem $[(\eta^4-Ph_2C=CHMe)Fe(CO)_3]$ (Ausb. 24%); W. A. Herrmann, J. Weichmann, B. Balbach, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* 231 (1982) C 69.
- [9] M. Schulz, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg 1988.
- [10] H. Werner, A. Höhn, *Z. Naturforsch.* B39 (1984) 1505.
- [11] **9** (Herstellung analog der von **5**): Ausbeute 83%; dunkelgrüne, oxidationsempfindliche Kristalle. IR(KBr): $\bar{\nu}(N_2CPh_2) = 2040(s) cm^{-1}$; 1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.15(m; C_6H_5)$, $2.45(m; PCH)$, $2.03(t, J(PH) = 7.4 Hz; IrCH_3)$, $1.27(dvt, N = 12.9 Hz, J(HH) = 7.1 Hz, PCHCH_3)$; ^{31}P -NMR (36.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 26.1(s)$; ^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 128.0, 125.9, 125.3, 122.7 (4 \times s; Phenyl-C-Atome)$, $69.1(s; CN_2)$, $23.7(vt, N = 24.0 Hz; PCCH_3)$, $19.9(s; PCCH_3)$, $-7.1(t, J(PC) = 8.1 Hz; IrCH_3)$.
- [12] R. Cramer, *Inorg. Synth.* 15 (1974) 15.
- [13] G. W. Griffin, A. F. Marcantonio, H. Kristinsson, R. C. Petterson, C. S. Irving, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2951.

Synthese und Struktur von anellierten Kohlenstoffringen mit einem Übergangsmetall als Brückenkopffatom**

Von Joseph M. O'Connor*, Lin Pu und Raj Chadha

Struktur und Bindungsverhältnisse metallacyclischer Komplexe werden wegen deren vielfältigen katalytischen wie auch stöchiometrischen Reaktionen weiterhin intensiv untersucht^[1]. Wir berichten hier über die unerwartete Synthese und die strukturelle Charakterisierung von Metallacyclooctatrien-Komplexen, in denen das Metall eine Brückenkopffosition besetzt. Kürzlich entdeckten wir eine neue Kupplungsreaktion der Carbenliganden in Metallacyclobis(carben)-Komplexen^[2]; entsprechend sollte die Reaktion von Propiolsäure^[3] und dem kationischen Metallacycluscarben-Komplex **1**^[4] zu einem Carbenvinyliden-Komplex führen.



[*] Prof. Dr. J. M. O'Connor, L. Pu
Department of Chemistry D-006
University of California at San Diego
La Jolla, CA 92093 (USA)
Dr. R. Chadha
UCSD Crystallographic Laboratory

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation (CHE-8721344) gefördert. Wir danken Johnson-Matthey für eine großzügige Spende an Metallen.

Beim Erhitzen von **1** und Propiolsäure in $CDCl_3$ auf $50^\circ C$ zeigt das 1H -NMR-Spektrum eine quantitative Umwandlung zu einem neuen Komplex **2**. Im 1H -NMR-Spektrum von **2** werden Signale bei $\delta = 13.22$ (s, 1 H) und 5.98 (br, 1 H), vier Singulets bei $3.34, 3.48, 3.60$ und 3.67 ($-OCH_3$) sowie die erwarteten Resonanzen der Wasserstoffatome der Triphenylphosphan- und des Carbenliganden^[5] gefunden. Aus dem $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **2** ging hervor, daß der gewünschte Vinylidenligand nicht vorhanden war, da nur ein Tieffeldsignal bei $\delta = 286$ (t, $J_{CP} = 7.6 Hz$) beobachtet wurde. Daneben trat ein Signal bei $\delta = 229.5$ (t, $J_{CP} = 7.5 Hz$) auf, das auf ein Acyl-Kohlenstoffatom hinwies. Elementaranalyse und Massenspektren deuteten auf einen Verlust von CO_2 und den Einbau eines C_2H_2 -Fragments aus der Propiolsäure in den ursprünglichen Iridiumkomplex hin.

Aus der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1, Tabelle 1)^[6] wird deutlich, daß eine neue metallacyclische Einheit über

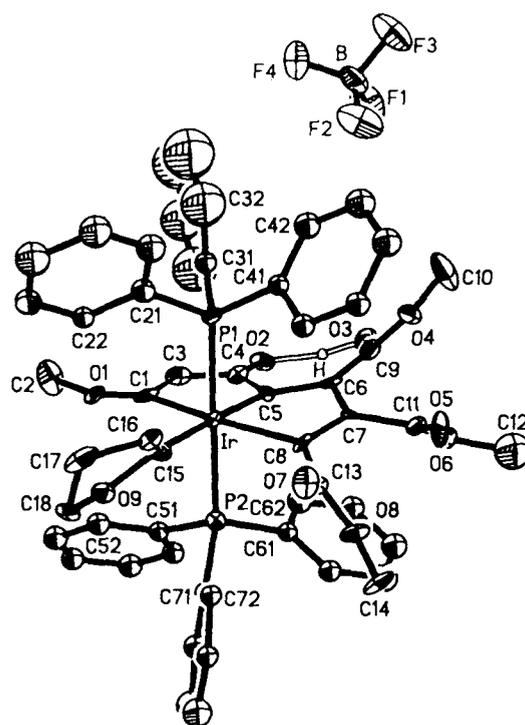


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP).

eine der ursprünglichen Bindungen des Metallacyclus gebildet wurde. Die Kohlenstoffatome C1 und C3 stammen vermutlich aus der Propiolsäure. Die Methoxygruppe eines Methylcarboxylat-Ringsubstituenten ist überraschenderweise jetzt an C1 des neuen Metallacyclus gebunden.

Eine Anzahl weiterer struktureller Besonderheiten verdient eine Erläuterung. Der ungewöhnlichste Aspekt der Struktur ist die Brückenkopffosition des Iridiumatoms im [3.3.0]-verbrückten Ringsystem. Diese Bindungssituation führt zu einer ausgeprägten Verzerrung der idealen oktaedrischen Umgebung des Iridiumatoms. Der Winkel C1-Ir-C8 beträgt $166.6(9)^\circ$, der Winkel C8-Ir-C15 $95.8(10)^\circ$ und der Winkel C1-Ir-C15 $97.4(10)^\circ$. Die C-Ir-C-Winkel von etwa 83° in beiden metallacyclischen Einheiten von **2** sind verglichen mit den Winkeln in entsprechenden Iridacyclopentadien-Strukturen um etwa 6° aufgeweitet^[1, 7].

Ein zweites überraschendes Strukturmerkmal ist ein methyliertes Acyl-Sauerstoffatom, was durch den Abstand