

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]

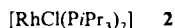
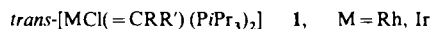
- [1] a) B. C. Antanaitis, P. Aisen, *Adv. Inorg. Biochem.* 5 (1983) 111; b) R. B. Lauffer, B. C. Antanaitis, P. Aisen, L. Que, Jr., *J. Biol. Chem.* 258 (1983) 14212; c) J. T. Sage, Y.-M. Xia, P. G. Debrunner, D. T. Keough, J. de Jersey, B. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7239, zit. Lit.; d) 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) 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. 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, $\alpha = 100.47(3)^\circ$, $\beta = 93.32(2)^\circ$, $\gamma = 98.49(3)^\circ$, $Z = 2$, $V = 3144.2$ 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 Metallatompositionen 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-Leopoldsdorfen 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**

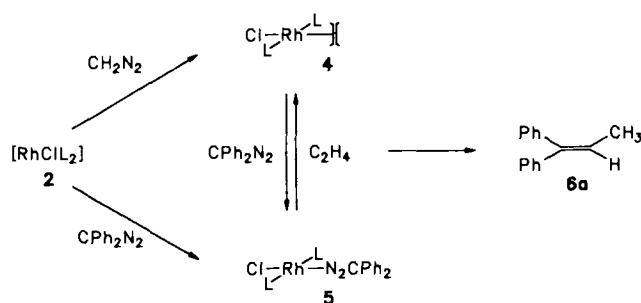
Von Justin Wolf, Lutz Brandt, Arno Fries und Helmut Werner*

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

talytische C-C-Verknüpfungsreaktion. Die zu **1** homologen Vinyliden-Komplexe $\text{trans-}[\text{MCl}(\text{C}=\text{CRR}')(\text{PiPr}_3)_2]$ (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 $\text{N}_2\text{C}_5\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 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. $\text{L} = \text{PiPr}_3$.

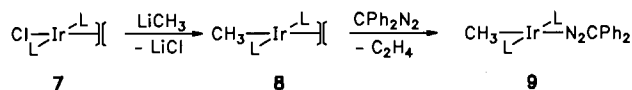
Versuche, den Komplex **5** für Cyclopropanierungen zu verwenden, erbrachten keinen Erfolg. Bei Einwirkung von Ethen stellt sich bei Raumtemperatur (in Benzol) ein Gleichgewicht zwischen **4** und **5** ein, das in Ethen-Atmosphäre weitgehend auf der Seite von **4** liegt. Bei Zugabe von Diphenyldiazomethan 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 $:\text{CPh}_2$ -Fragments des Diazoalkans mit dem Ethen-Isomer $:\text{CHCH}_3$ 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 $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{PiPr}_3)_2]$ ^[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 $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{N}_2)_2(\text{PiPr}_3)_2]$ ^[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-

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

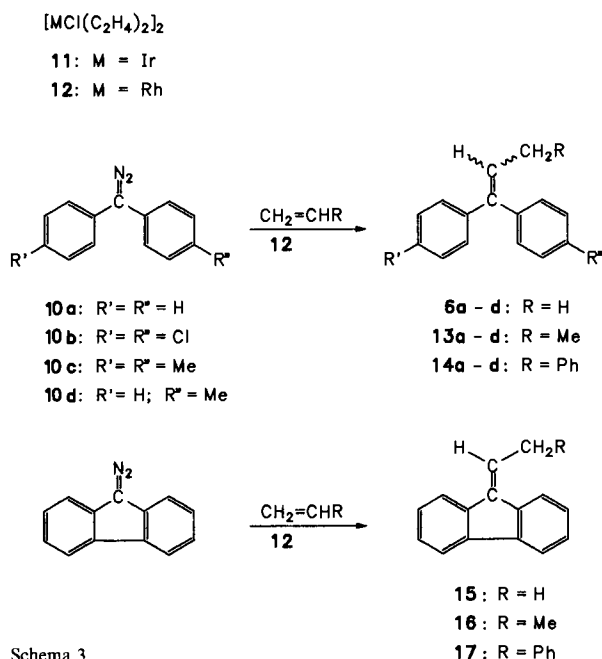
** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Kommission der Europäischen Gemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

den^[11]. Gegenüber Ethen ist **9** (auch in Ethen-Atmosphäre bei 60 °C) völlig inert. Bei der Reaktion von **7** mit CPh₂N₂ im Überschuß (Toluol, 60 °C) lassen sich geringe Mengen **6a** (ca. 10% bezogen auf **7**) nachweisen.



Schema 2. L = PiPr₃.

Wesentlich reaktiver als **7** und **8** gegenüber einem Gemisch aus Ethen und den Diaryldiazomethanen **10a–d** sind der Iridiumkomplex **11** und vor allem das Rhodium-Analogon **12**^[12] (Schema 3), mit dem auch eine *katalytische* Olefinsynthese gelingt. Mit 3 mg **12** in 15 mL Toluol werden bei sechsstündigem Erwärmen auf 50 °C für **6a–d** Umsatzzahlen von 125, 460, 515 und 105 erreicht. Bei Verwendung von Propen oder Styrol an Stelle von Ethen resultieren die dreifach substituierten Ethen-Derivate **13a–d** bzw. **14a–d**, wobei die Umsatzzahlen allerdings erheblich niedriger liegen. Die Abtrennung der Olefine von den metallhaltigen Bestandteilen erfolgt durch Säulenchromatographie (Al₂O₃, Aktivitätsstufe III) mit Pentan; die Olefine wurden durch ¹H-NMR- und Massenspektren identifiziert. Mit 9-Diazofluoren erhält man mit Ethen, Propen und Styrol die Verbindungen **15–17**. Nach Abklingen der katalytischen Olefinbildung kann man auch Cyclopropanierungsprodukte, z. B. 1,1,2-Triphenylcyclopropan (aus **10a** und Styrol), nachweisen. Eine Cyclopropanierung von Styrol mit **10a** ist auch thermisch möglich^[13], wurde aber in Abwesenheit von **12** unter den hier gewählten Bedingungen nicht gefunden.

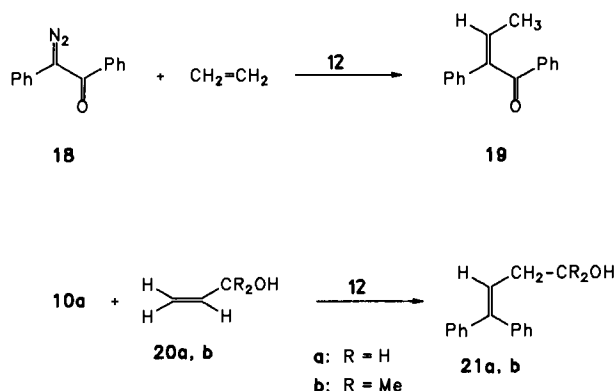


Schema 3.

Die Umsatzzahlen für die Bildung von **6a–d** sind weitgehend unabhängig davon, ob in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol und Toluol oder in polaren Solventien wie Aceton gearbeitet wird. In Methanol entsteht aus **10a** und Ethen neben **6a** auch das Insertionsprodukt MeOCHPh₂.

Für die C-C-Verknüpfung können auch Diazoketone und funktionalisierte Olefine eingesetzt werden (Schema 4). So

erhält man z. B. aus Diazodiphenylethanon **18** und Ethen die α,β-ungesättigte Carbonylverbindung **19**, wobei stereoselektiv nur das *Z*-Isomer entsteht. Bei 50 °C in Toluol beträgt die Umsatzzahl ca. 15. Aus CPh₂N₂ **10a** und **20a, b** sind die ungesättigten Alkohole **21a, b** zugänglich, von denen **21b** bisher unbekannt war.



Schema 4.

Über den Mechanismus der neuen Olefinsynthese können vorerst nur Vermutungen geäußert werden. Da **6a** sowohl aus **4** und CPh₂N₂ als auch aus **5** und C₂H₄ entsteht, nehmen wir an, daß *beide* Reaktionspartner – Olefin und Diazoalkan – zunächst am Metall koordiniert werden und sich durch metallgesteuerte Cycloaddition ein MN₂C₃-Sechsring bildet. Nach Abspaltung von N₂ könnte daraus ein Metallacyclobutan-Derivat entstehen, aus dem durch β-H-Verschiebung eine η³-Allyl(hydrido)-Zwischenstufe resultiert; Wanderung des Hydrido-Liganden zu einem terminalen C-Atom des Allylrestes führt schließlich zum Olefin unter Rückbildung der katalytisch aktiven Spezies.

Wir versuchen gegenwärtig, auf unabhängige Weise Metallacyclobutan-Derivate, die den postulierten Zwischenstufen ähnlich sind, herzustellen und herauszufinden, ob sie zu entsprechenden Olefinen reagieren.

Eingegangen am 27. Dezember 1989 [Z 3705]

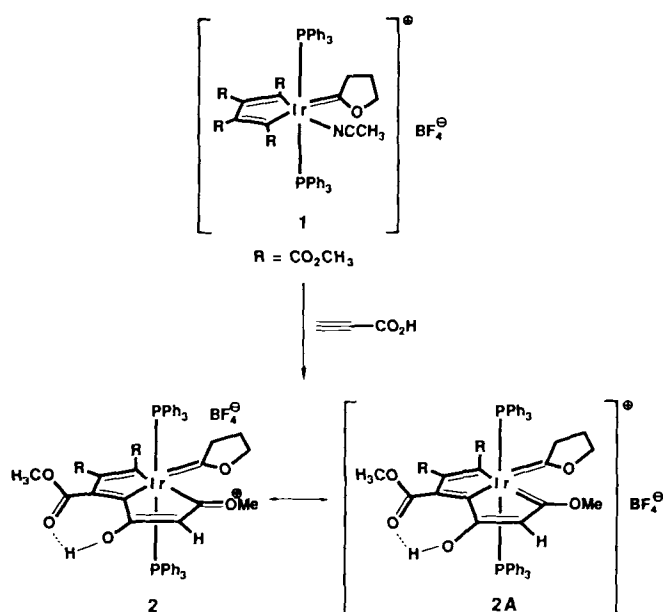
- [1] a) F. J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem.* 97 (1985) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 406; b) A. Höhn, H. Otto, M. Dziallas, H. Werner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 852; c) H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H. Otto, J. Wolf, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 722; d) A. Höhn, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 382 (1990) 255.
- [2] A. Höhn, H. Werner, *Angew. Chem.* 98 (1986) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 737.
- [3] C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1828.
- [4] *Arbeitsvorschrift für 5*: Eine Lösung von 335 mg (0.73 mmol) **2** in 20 mL Ether wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 142 mg (0.73 mmol) CPh₂N₂ in 5 mL Ether versetzt, wobei sofort eine Farbänderung von Violett nach Grün eintritt. Nach 10 min Rühren wird die Lösung auf ca. 5 mL eingeeengt, mit 30 mL Pentan versetzt und auf –78 °C gekühlt. Man erhält einen grünen, oxidationsempfindlichen Feststoff; Ausbeute 368 mg (77%); Fp = 94 °C (Zers.). IR (KBr): ν(N₂CPh₂) = 1940(br) cm⁻¹; ¹H-NMR (90 MHz, C₆D₆): δ = 7.2(m; C₆H₅), 2.35(m; PCH), 1.26(dvt, N = 13.3 Hz, J(HH) = 7.1 Hz; PCCH₃); ¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 129.5, 128.9, 125.1, 124.35 (4 × s; Phenyl-C-Atome), 78.7(s, br; CN₂), 23.6(vt, N = 18.2 Hz; PCCH₃), 20.0(s; PCCH₃).
- [5] Übersicht über M(N₂CR₂)-Komplexe: a) A. Albini, H. Kisch, *Top. Curr. Chem.* 65 (1976) 105; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 800.
- [6] K. D. Schramm, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1231, 2435.
- [7] M. Cowie, S. J. Loeb, J. R. McKeer, *Organometallics* 5 (1986) 854.

- [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. B* 39 (1984) 1505.
- [11] **9** (Herstellung analog der von **5**): Ausbeute 83%; dunkelgrüne, oxidationsempfindliche Kristalle. IR(KBr): $\tilde{\nu}(N_2CPh_2) = 2040(s) cm^{-1}$; 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 Brückenkopfatom**

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 Metallacyclocloctatrien-Komplexen, in denen das Metall eine Brückenkopfposition besetzt. Kürzlich entdeckten wir eine neue Kupplungsreaktion der Carbenliganden in Metallacyclobis(carben)-Komplexen^[2]; entsprechend sollte die Reaktion von Propiolsäure^[3] und dem kationischen Metallacyclus-carben-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

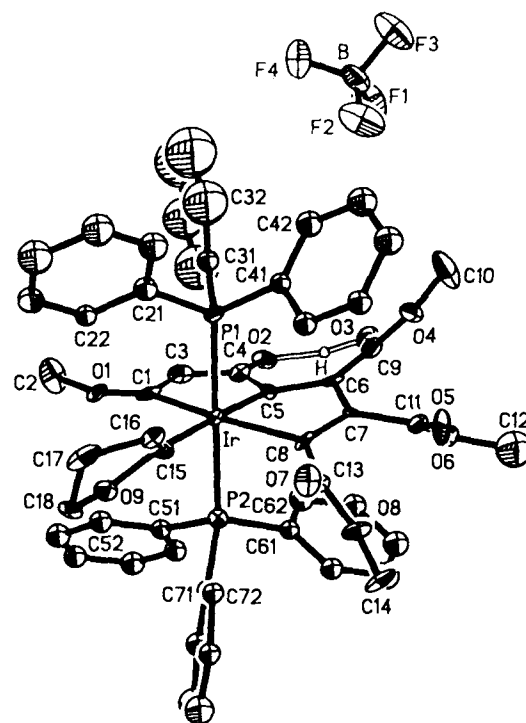


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP).

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 Brückenkopfposition 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