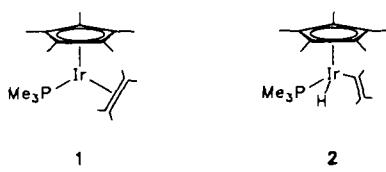


Zweifach Vinyl-verbrückte Ir₂-Komplexe durch C-H-Aktivierung **

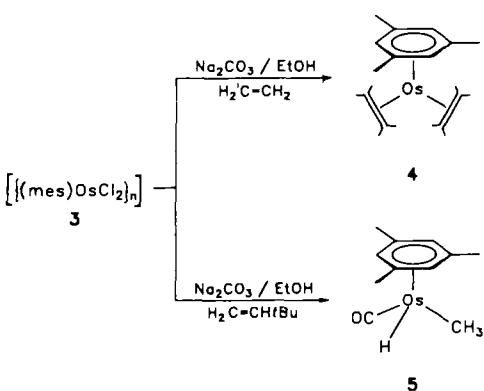
Von Angelika Nessel, Oliver Nürnberg, Justin Wolf und Helmut Werner *

Professor Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstag gewidmet

Vinylmetallkomplexe bilden sich aus nichtaktivierten Olefinen $H_2C=CHR$ ($R = H$, Alkyl, Aryl) im allgemeinen nur unter sehr drastischen Reaktionsbedingungen. Bergman und Stoutland hatten 1985 beobachtet, daß bei der Photolyse von $[Cp^*IrH_2(PMe_3)_2]$ ($Cp^* = C_5Me_5$) in Gegenwart von Ethen neben der erwarteten Verbindung $[Cp^*Ir(C_2H_4)(PMe_3)_2]$ 1 auch der Hydrido(vinyl)-Komplex $[Cp^*IrH(HC=CH_2)(PMe_3)_2]$ 2 entsteht, der thermisch (bei ca. 180 °C) zu 1 isomerisiert^[1]. Wir berichten hier über zweikernige, durch zwei Vinylgruppen verbrückte Iridiumkomplexe, die aus leicht zugänglichen Vorstufen und $H_2C=CHtBu$ in Gegenwart einer Base ohne photochemische Aktivierung entstehen.



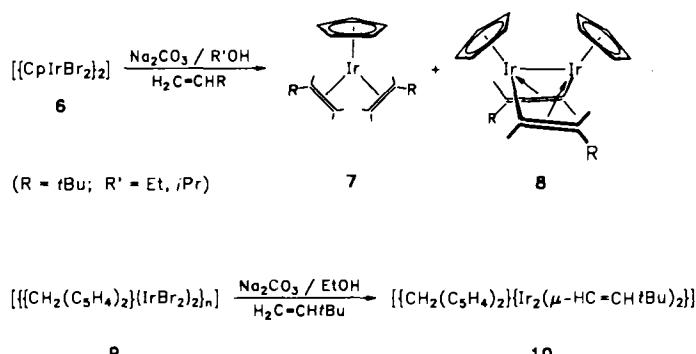
Nach Maitlis et al.^[2] reagiert $[(Cp^*IrCl_2)_2]$ mit Ethen in Gegenwart von $Na_2CO_3/EtOH$ zu $[Cp^*Ir(C_2H_4)_2]$. Der Mesitylenosmium-Komplex 3 verhält sich analog und liefert bei der Umsetzung mit C_2H_4 und $Na_2CO_3/EtOH$ die Verbindung 4^[3]. Ersetzt man Ethen jedoch durch 3,3-Dimethyl-1-buten, so wird der Carbonyl(hydrido)methyl-Komplex 5 gebildet^[4]. Markierungsexperimente bestätigen, daß die Liganden CO, CH_3 und H durch schrittweise Fragmentierung von Ethanol in der Koordinationssphäre des Metalls entstehen.



Die Reaktion von $[(CpIrBr_2)_2]$ 6 ($Cp = C_5H_5$) mit $H_2C=CHtBu$ und $Na_2CO_3/EtOH$ führt entgegen unserer Erwartung nicht zu $[CpIrH(CH_3)(CO)]$ ^[5], sondern liefert ein Produktgemisch, in dem neben $[CpIr(H_2C=CHtBu)_2]$ 7^[6] in geringer Menge auch der Zweikernkomplex 8 vorhanden ist. Bei Verwendung von $iPrOH$ (statt EtOH) wird dieser in 30 % Ausbeute isoliert. Sowohl die 1H - als auch die ^{13}C -NMR-

Daten^[7], die das Vorliegen eines β -C-substituierten Vinylliganden bestätigen, belegen die Struktur von 8.

In eindeutiger Weise reagiert der aus $[(CH_2(C_5H_4)_2)_2Ir(C_2H_4)_2]$ und Brom erhältliche, in fester Form polymere Komplex 9^[8] mit $H_2C=CHtBu$ und $Na_2CO_3/EtOH$. Nach



3 h Erwärmen auf 75–80 °C wird in ca. 60 % Ausbeute ein roter, kurzzeitig luftstabiler Feststoff 10 (Abb. 1) isoliert, dessen NMR-Daten^[7] denen von 8 sehr ähnlich sind^[9]. Beide Vinylgruppen sind an ein Metallatom σ - und an das andere Metallatom π -gebunden, d.h. sie verbrücken die Metallzentren. Bemerkenswert ist der Ir-Ir-Abstand von 2.5495(5) Å, der wesentlich kürzer als der einer Ir-Ir-Einfachbindung ist (2.70–2.75 Å)^[10] (die in 10 aus elektronischen Gründen vorliegen muß) und im Bereich einer Ir-Ir-Doppelbindung (2.554 Å)^[11] liegt. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich die hohe Spannung, die von dem Bis(cyclopentadienyl)methan-Liganden auf das restliche Komplexfragment ausgeübt wird. Ein Indiz für diese Spannung ist der Winkel C17-C18-C19, der mit 119.1(9)° um ca. 10° gegenüber dem Tetraederwinkel aufgeweitet ist^[12]. Die M-C- und C-C-Bindungslängen in der $[Ir_2(\mu-HC=CHtBu)_2]$ -Einheit korrelieren recht gut mit denjenigen in dem Rhodiumkomplex $[(C_9H_6Me)_2Rh_2(\mu-HC=CH_2)(\mu-MeC=CHMe)]$, der aus $[(C_9H_6Me)_2Rh(C_2H_4)_2]$ und 2-Butin entsteht^[13].

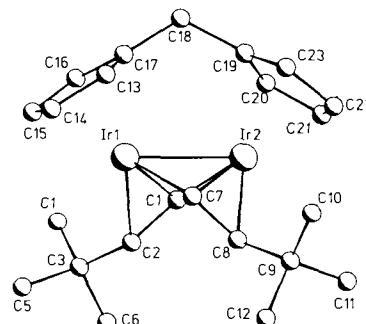


Abb. 1. Struktur von 10 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ir1-Ir2 2.5495(5), Ir1-C1 2.098(9), Ir1-C2 2.212(9), Ir1-C7 2.037(9), Ir2-C1 2.010(9), Ir2-C7 2.137(9), Ir2-C8 2.204(9), C1-C2 1.40(1), C7-C8 1.42(1), Ir1-C1-Ir2 76.7(3), Ir1-C7-Ir2 75.2(3), Ir1-Ir2-C1 52.2(3), Ir2-Ir1-C7 54.2(3), Ir1-Ir2-C7 50.6(3), Ir2-Ir1-C1 50.1(3), C1-C2-C3 124(1), C7-C8-C9 123.1(8), C17-C18-C19 119.1(9).

Die Verbindung 10 ist unseres Wissens das erste Beispiel für einen Ir-Zweikernkomplex, in dem zwei Iridiumatome in der Oxidationsstufe + II durch drei Organylreste verbrückt sind und keine terminalen Liganden wie CO, PR_3 , Cl koordiniert sind. Im Hinblick auf die Synthese ist die unter relativ milden Bedingungen mit $Na_2CO_3/EtOH$ stattfindende Aktivierung einer C-H-Bindung in $H_2C=CHtBu$ hervorzuheben, die zur Bildung der Vinylgruppierung führt. Über eine Um-

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. A. Nessel, Dipl.-Chem. O. Nürnberg, Dr. J. Wolf
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, W-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert. Wir danken Herrn M. Schulz für die Unterstützung bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

wandlung von $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$ in $\text{HC}=\text{CHR}$ ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Ph}$) in einem einkernigen Rheniumkomplex mit $i\text{BuOK}$ als Base haben *Gladysz* und Mitarbeiter kürzlich berichtet^[14], wobei vermutlich die positive Ladung am Metallzentrum für den Reaktionsverlauf entscheidend ist.

Arbeitsvorschriften

8: Eine Suspension von 121 mg (0.15 mmol) 6[15] in 10 mL *i*PrOH wird mit 500 mg (4.72 mmol) Na₂CO₃ und 0.4 mL (3.17 mmol) H₂C=CH*t*Bu versetzt und 3 h auf 75 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Solvens entfernt, der Rückstand mit 25 mL Pentan extrahiert und der Extrakt im Vakuum zur Trockne eingeengt. Das verbleibende rotbraune Öl wird in 4 mL Hexan gelöst und die Lösung über Al₂O₃ (neutral, Aktivitätsstufe V, Säulenhöhe 20 cm) chromatographiert. Mit Hexan wird zuerst eine orangefarbene und danach eine gelbe Fraktion eluiert. Von letzterer wird das Solvens abgezogen und der Rückstand aus 2 mL Pentan bei -78 °C umkristallisiert. Man erhält gelbe, kurzzeitig luftstabile Kristalle; Ausbeute 30 mg (30%); Fp = 154 °C (Zers.). Korrekte Elementaranalyse.

10: Herstellung analog **8**, ausgehend von **9[8]**, in Ethanol; rote Kristalle; Ausbeute 59%; $F_p = 159^\circ\text{C}$ (Zers.). Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 22. März 1991 [Z 4521]

[1] a) P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4581; b) J. Silvestre, M. J. Calhorda, R. Hoffmann, P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *Organometallics* **5** (1986) 1841; c) P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5732. Für umgekehrte Reihenfolge der thermodynamischen Stabilität, d. h. $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHR})] < [\text{Ir}]\text{H}(\text{HC}=\text{CHR})$ ($[\text{Ir}] = [\text{IrCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)]$), siehe: d) H. Werner, T. Dirnberger, M. Schulz, *Angew. Chem.* **100** (1988) 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 948; e) C. K. Ghosh, J. K. Hoyano, R. Krentz, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5480.

[2] K. Moseley, J. W. Kang, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2875.

[3] S. Stahl, H. Werner, *Organometallics* **9** (1990) 1876.

[4] S. Stahl, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 2944.

[5] Bildung bei Photolyse von $[\text{CpIr}(\text{CO})_2]$ in $\text{CH}_4/\text{C}_6\text{F}_{14}$: J. K. Hoyano, A. D. McMaster, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7190.

[6] $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.98$ (s, C_5H_3), 2.67 (d, $J(\text{H},\text{H}) = 10.6$ Hz, H cis zu $t\text{Bu}$), 1.56 (d, $J(\text{H},\text{H}) = 8.3$ Hz, H trans zu $t\text{Bu}$), 0.97 (s, $t\text{Bu}$), 0.34 (dd, $J(\text{H},\text{H}) = 10.6$ und 8.3 Hz, $=\text{CH}t\text{Bu}$).

[7] 8: $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.71$ (d, $J(\text{H},\text{H}) = 9.6$ Hz, $\text{HC}=\text{CH}t\text{Bu}$), 5.03 (s, C_5H_3), 2.42 (d, $J(\text{H},\text{H}) = 9.6$ Hz, $\text{HC}=\text{CH}t\text{Bu}$), 1.04 (s, $t\text{Bu}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 97.2$ (s, $\text{HC}=\text{CH}t\text{Bu}$), 78.8 (s, C_5H_3), 69.3 (s, $\text{HC}=\text{CH}t\text{Bu}$), 35.2 (s, CCH_3), 31.2 (s, CCH_3).

10: $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.02$ (d, $J(\text{H},\text{H}) = 9.8$ Hz, $\text{HC}=\text{CH}t\text{Bu}$), 5.65, 5.04, 4.10, 3.91 (jeweils s, CH von C_5H_4), 3.90 (m, CH_2), 2.77 (d, $J(\text{H},\text{H}) = 9.8$ Hz, $\text{HC}=\text{CH}t\text{Bu}$), 1.08 (s, $t\text{Bu}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 98.75$ (s, $\text{HC}=\text{CH}t\text{Bu}$), 85.8, 82.9, 78.9, 77.0 (jeweils s, CH von C_5H_4), 69.7 (s, $\text{HC}=\text{CH}t\text{Bu}$), 66.0 (s, C von C_5H_4), 34.5 (s, CCH_3), 31.4 (s, CCH_3), 28.1 (s, CH_2).

[8] A. Nessel, *Dissertation*, Universität Würzburg 1991.

[9] Kristalle aus Benzol; Kristallgröße $0.4 \times 0.35 \times 0.15$ mm 3 ; monoklin, Raumgruppe $\text{C}2/c$; $Z = 8$; $a = 20.050(8)$, $b = 8.843(1)$, $c = 24.25(1)$ Å; $\beta = 99.53(2)^\circ$; $V = 4241$ Å 3 ; $\varrho_{\text{exp.}} = 2.16$ g cm $^{-3}$; $\varrho_{\text{ber.}} = 2.18$ g cm $^{-3}$; max. $2\theta = 40^\circ$ ($\text{Mo}_\text{K}\alpha$), $\bar{\lambda} = 0.70930$ Å, Graphitmonochromator, Zirconiumfilter, $\omega/2\theta$ scan); 4140 unabhängige Reflexe, Lp- und empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 62.5$ cm $^{-1}$, ψ -scan-Verfahren, min. Transmission 34%). Direkte Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung mit Programmpaket SDP (Enraf-Nonius), Wasserstoffatome nach idealer Geometrie berechnet, nach der Riding-Methode variiert; $R = 0.032$, $R_w = 0.041$ für 1742 Strukturfaktoren ($I_0 > 3\sigma(I_0)$); Reflex/Parameter 6.55; Restelektronendichte +0.96/-1.16 eÅ $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSID-55364, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[10] a) D. M. Heinekey, S. T. Michel, G. K. Schulte, *Organometallics* **8** (1989) 1241; b) W. D. McGhee, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4246; c) M. D. Rausch, R. G. Gastinger, S. A. Gardner, R. K. Brown, J. S. Wood, *ibid.* **99** (1977) 7870.

[11] R. G. Ball, W. A. G. Graham, D. M. Heinekey, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, B. M. Mattson, S. T. Michel, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 2023.

[12] In dem weniger gespannten zweikernigen Rhodiumkomplex $[\{\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\}_2\{\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\}]$ beträgt der C-CH $_2$ -C-Winkel 112.3(4)°; H. Werner, H. J. Scholz, R. Zolk, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4531.

[13] P. Caddy, M. Green, L. E. Smart, N. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 839.

[14] T.-S. Peng, J. A. Gladysz, *Organometallics* **9** (1990) 2884.

[15] Herstellung aus $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ und Br_2 in Hexan; J. Wolf, unveröffentlichte Ergebnisse.

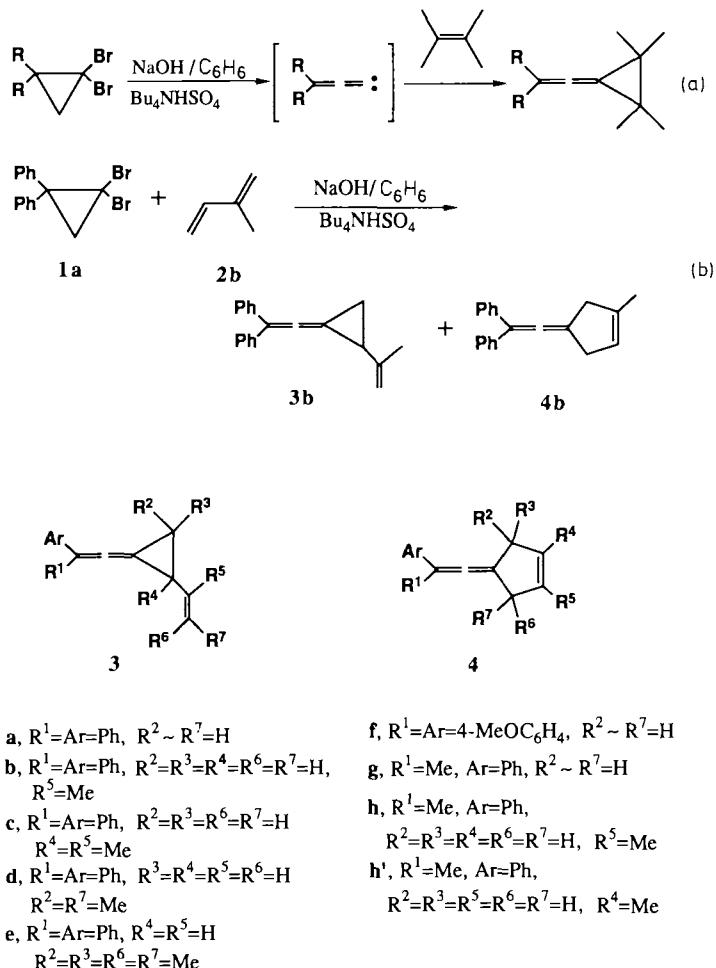
Eine ungewöhnliche Addition von 1,2-Alkadienyliden-Carbenen an 1,3-Diene; 1,4-Addition an starre und flexible 1,3-Diene

Von *Hikaru Sugita, Kazuhiko Mizuno*, Toshiki Mori, Kakuzo Isagawa* und Yoshio Otsuji**

Elektrophile Carbene, z. B. Dihalogencarbene, reag

mit 1,3-Dienen gewöhnlich in einer 1-

Elektrophile Carbene, z. B. Dihalogencarbene, reagieren mit 1,3-Dienen gewöhnlich in einer 1,2-Addition zu Cyclopropan-Derivaten^[1]. Die 1,4-Addition von Carbenen und Carben-Analoga ist sehr selten und im wesentlichen beschränkt auf *cisoid*-fixierte Diene^[2-6]. Schon früher fanden wir, daß 1,2-Alkadienyliiden-Carbene glatt aus 2,2-disubstituierten 1,1-Dibrom-cyclopropanen durch doppelte Dehydrobromierung unter Phasen-Transfer-Bedingungen hergestellt und an Alkene unter Bildung von Alkenyldencyclopropanen addiert werden können [Gl. (a)]^[6-8]. Wir berichten nun, daß die 1,2-Alkadienyliiden-Carbene mit 1,3-Dienen sowohl unter 1,2- als auch unter 1,4-Addition reagieren. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel dafür, daß die 1,4-Addition derartiger Carbene sogar bei stereochemisch flexiblen 1,3-Dienen zum Hauptreaktionsweg wird.



Die Behandlung von 1,1-Dibrom-2,2-diphenylcyclopropan **1a** mit 50proz. wäßriger NaOH-Lösung unter Phasen-Transfer-Bedingungen in Gegenwart von 2-Methyl-1,3-butadien **2b** im Überschuß ergab das 1,2- und das 1,4-Addukt

[*] Dr. K. Mizuno, Dr. K. Isagawa, Prof. Dr. Y. Otsuji, H. Sugita, T. Mori
 Department of Applied Chemistry, College of Engineering
 University of Osaka Prefecture
 Sakai, Osaka 591 (Japan)