

Abb. 1. a) Struktur von **2** im Kristall (ohne H-Atome) mit Bindungslängen in pm und dem Winkel Si1-Si2-Si3. Standardabweichungen: $\sigma(\text{Si}-\text{I}) = 0.1$, $\sigma(\text{Si}-\text{Si}) = 0.1$, $\sigma(\text{Si}-\text{C}) = 0.4$ pm; $\sigma(\text{Si}/\text{Si}/\text{Si}) = 0.1^\circ$. Die Zahlen sind die kristallographischen Benennungen der Atome. Die Verbindung kristallisiert triklin: $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 1094.2$, $b = 1827.8(5)$, $c = 931.1(2)$ pm; $\alpha = 93.04(2)$, $\beta = 111.39(2)$, $\gamma = 99.88(2)^\circ$; $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.360 \text{ g cm}^{-3}$, 6306 hkl mit $F > 3\sigma(F)$, $R = 0.030$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51754, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. b) + c) Newman-Projektionen. d)-f) In diesen Projektionen entlang der Verbindungslinie zweier nicht direkt gebundener C-Atome ist jeweils ein Si-Atom das die beiden C-Atome verknüpfende Zentrum.

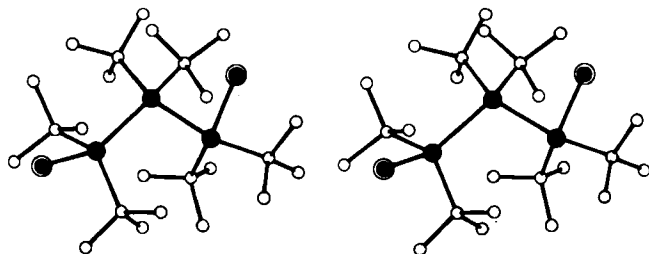


Abb. 2. Stereobild von **2** (Si = ●; I = ●; C = ○; H-Atome weggelassen). Die Orientierung entspricht derjenigen in Abb. 1a.

aus. Daher ist wohl die aus der Strukturanalyse erhaltene Konformation zugleich die optimale. Man kann aber nur vermuten, daß auch die ungleichmäßige Streckung beider Si-Si-Bindungen erforderlich ist, um die inneren Spannungen optimal zu reduzieren.

Inzwischen wurde von Wiberg et al.^[6] das thermisch bemerkenswert stabile $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ **4** beschrieben. Es weist eine noch längere Si-Si-Bindung auf (269.7 pm, $\text{PBO} = 0.26^{[6]}$). Die Streckungen der Si-C-Bindungen und die Winkeldeformationen ähneln den bei **1** und **2** beobachteten. Die Bindungslängen $d(\text{Si}-\text{Si})$ in **1**, **2** und **4** sind mit n (mittlere Anzahl sperriger Substituenten pro Si-Atom einer Si-Si-Bindung) = 2, 2.5 bzw. 3 linear korreliert:

$$d(\text{Si}-\text{Si}) = (18.6n + 214) \text{ pm} \quad (\text{b})$$

Mit $n = 1.5$ erhält man $d = 245$ pm, den Mittelwert für die Bindungslängen in den *cis-cis*- und *cis-trans*-isomeren 1,2,3-Tri-*tert*-butyl-1,2,3-trimesitylcyclotrisilanen^[7]. Dies bedeutet, daß der sterische Einfluß einer Mesitylgruppe etwa halb so groß ist wie der einer *tert*-Butylgruppe. Die normale Länge einer Einfachbindung (235 pm) erwartet

man für $n \leq 1.1$, also in einem Cyclotrisilan mit sechs Substituenten, deren sterischer Einfluß halb so groß ist wie der von *tert*-Butylgruppen oder in einem Disilan mit sechs Substituenten, die nur ein Drittel des Einflusses von *tert*-Butylgruppen haben. Man könnte also (b) zur Klassifizierung von Substituenten nach ihrem sterischen Einfluß verwenden.

Ein weiterer Aspekt ergibt sich aus dem Vergleich der Si-Si-Bindungslängen in **1** mit denen in **2** und **4**: Nimmt man für den Aufbau des Si_3 -Rings von **1** gebogene Bindungen an, so ergibt sich aus dem Si-Si-Abstand von 251 pm durch „Analogrechnung“ mit einem Modellbaukasten^[8] für die lineare Bindung $d = 265$ pm. Dies wäre dann die „normale“ Länge einer Si-Si-Bindung zwischen zwei Atomen mit *tert*-Butylgruppen als Substituenten.

Eingegangen am 16. Januar,
veränderte Fassung am 1. September 1986 [Z 1627]

CAS-Registry-Nummern:

1: 89463-49-0 / **2**: 105251-61-4.

- [1] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 96 (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 302.
- [2] M. Weidenbruch, A. Schäfer, J. *Organomet. Chem.* 269 (1984) 201.
- [3] *Arbeitsvorschrift*: **2**: Bei Raumtemperatur wird zu 2.00 g (4.69 mmol) **1** in 30 mL *n*-Hexan solange eine Lösung von Iod in *n*-Hexan getropft, bis die Rotfärbung nicht mehr verschwindet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüssigen Iods im Vakuum und Umkristallisieren des verbleibenden Feststoffs aus Isopropanol erhält man 2.26 g (71%) farblose Kristalle von **2**. MS (70 eV): m/z 623 ($M^+ - t\text{Bu}$, 4%), 539 ($M^+ - t\text{Bu}_2\text{Si}$, 39), 481 (53).
- [4] Berechnet nach $\log(\text{PBO}) = [d(1) - d(\text{PBO})]/60$ mit $d(1)$ = Länge einer normalen Einfachbindung (= 235 pm); vgl. L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [5] A. G. Brook (Toronto), persönliche Mitteilung.
- [6] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* 98 (1986) 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 79.
- [7] J. C. Dewan, S. Murakami, J. T. Snow, S. Collins, S. Masamune, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 892.
- [8] H. G. von Schnering, unveröffentlicht.

Prototropien in (Pentamethylcyclopentadienyl)iridium-Komplexen mit Pyrazol-Liganden**

Von Daniel Carmona, Luis A. Oro*, M. Pilar Lamata,
José Elguero*, María del Carmen Apreda,
Concepción Foces-Foces und Félix H. Cano*

Das wachsende Interesse an (Pentamethylcyclopentadienyl)iridium-Komplexen beruht darauf, daß sie die C-H-Bindungen von Alkanen aktivieren können^[1]. Doch wurden bisher vorwiegend Komplexe mit Trimethylphosphan als Ligand untersucht^[1a,b] und nur wenige mit N-Donor-Liganden synthetisiert^[2,3]. Wir beschreiben nun die Her-

[*] Prof. Dr. L. A. Oro, Dr. D. Carmona
Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
Universidad de Zaragoza, C.S.I.C.
E-50009 Zaragoza (Spanien)

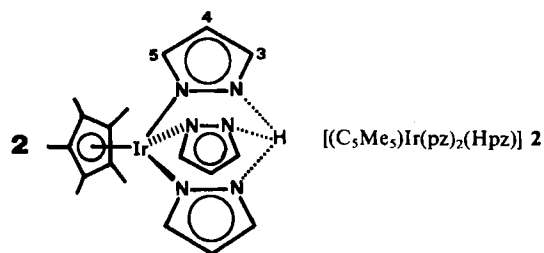
Dr. M. P. Lamata
Cátedra de Química I
Escuela Universitaria de Ingenieros Técnicos Industriales
Corona de Aragón 35, E-50009 Zaragoza (Spanien)

Prof. Dr. J. Elguero
Instituto de Química Médica, C.S.I.C.
Juan de la Cierva 3, E-28006 Madrid (Spanien)

Prof. Dr. F. H. Cano, Dr. M. C. Apreda, Dr. C. Foces-Foces
Departamento de Rayos X, Instituto Rocasolano, C.S.I.C.
Serrano 119, E-28006 Madrid (Spanien)

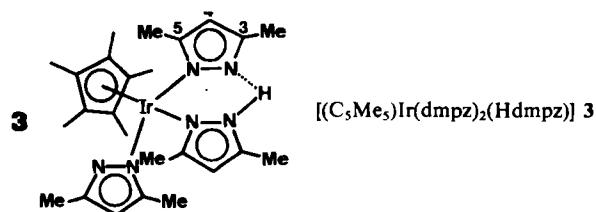
[**] Diese Arbeit wurde von der C.A.I.C.Y.T. gefördert. Wir danken Herrn Prof. S. García-Blanco für seine Unterstützung.

stellung und Charakterisierung einkerniger (Pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)-Komplexe mit Pyrazol-Liganden. Einige der neuen Komplexe liefern in Lösung sehr ungewöhnliche ^1H -NMR-Spektren.



Bei der Umsetzung von $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}]_2(\mu\text{-Cl})_2$ **1**^[4] mit Pyrazol (Hpz) und KOH in Methanol entsteht der Komplex **2**^[5], der ^1H -NMR- und IR-spektroskopisch sowie durch Elementaranalyse charakterisiert wurde. Im ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl_3 , 293 K) sind neben dem Signal der C_5Me_5 -Gruppe bei $\delta = 1.50$ die Signale des AMX-Spinsystems, wie es für *N*-substituierte Pyrazole typisch ist ($\delta = 6.14$ (H^4), 6.99 (H^5), 7.61 (H^3); $J(\text{H}^3, \text{H}^4) = J(\text{H}^4, \text{H}^5) = 2.0$, $J(\text{H}^3, \text{H}^5) = 0.6$ Hz), und das Signal eines *N*-gebundenen H-Atoms bei $\delta = 11.24$ zu sehen (Intensitätsverhältnis 15 : 9 : 1)^[6]. Daraus läßt sich auf eine Äquivalenz der drei Pyrazol-Liganden schließen. Obwohl ein intermolekularer Protonenaustausch nicht völlig ausgeschlossen werden kann, spricht doch mehr für einen intramolekularen Austausch: Die Pyrazol-Liganden sollten um die Ir-N-Bindungen beliebig rotieren und so eine Konformation einnehmen können, in der eine dynamische H-Brücke wahrscheinlich ist.

King und Bond^[7] schlugen bereits früher für Komplexe der Form $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})(\text{pz})(\text{Hpz})]$ ($n = 1-3$) eine Struktur mit chelatisiertem Proton vor. Unsere Darstellung von **2** soll nun nicht notwendigerweise eine verzweigte H-Brücke implizieren, denn viel wahrscheinlicher ist eine auf der NMR-Zeitskala schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen drei äquivalenten Strukturen mit chelatisiertem Proton. Das IR-Spektrum von **2** in Nujol zeigt eine sehr breite Bande mittlerer Intensität für die N-H-Valenzschwingung bei $3200-2000\text{ cm}^{-1}$. Daher dürfte auch im Festkörper eine starke Assoziation gemäß $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ vorliegen^[8], wobei die beiden daran beteiligten Pyrazolringe sehr wahrscheinlich zum selben Molekül gehören.



Mit 3,5-Dimethylpyrazol (Hdmpz) entsteht statt **2** der einkernige, gelbe Komplex **3** (spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert)^[9]. Im ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, CDCl_3 , 293 K) sind neben dem Signal der C_5Me_5 -Gruppe bei $\delta = 1.45$ die Signale zweier Arten von dmpz-Liganden im Verhältnis 2 : 1 zu sehen. Die beiden äquivalenten dmpz-Liganden haben ein *N*-gebundenes H-Atom gemeinsam, wie an der Entschirmung von H^4 zu erkennen ist ($\delta = 2.33$ (Me^3), 1.50 (Me^5), 5.72 (H^4)). Der dritte

Pyrazol-Ligand ist nicht protoniert ($\delta = 2.22$ (Me^3), 0.42 (Me^5), 5.39 (H^4))^[10]. Zwei Aspekte dieses Spektrums sind besonders auffällig: 1. Der dritte Ligand ist nicht an der Prototropie beteiligt. 2. Das Signal des Me^5 -Substituenten des nicht protonierten Liganden liegt bei ungewöhnlich niedriger Frequenz. Daher waren wir an einer Röntgen-Strukturanalyse von **3** interessiert^[11].

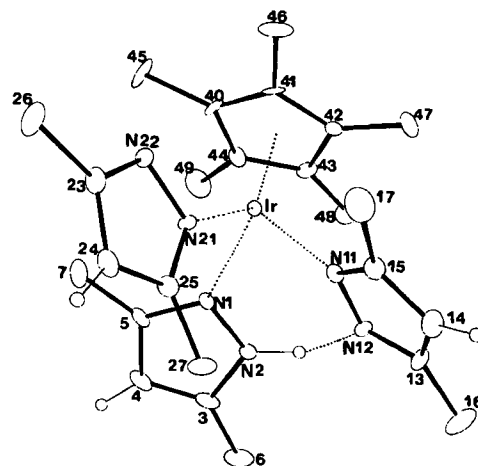
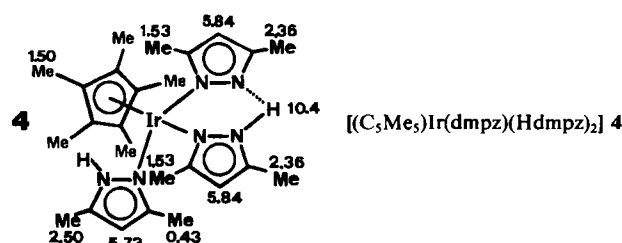


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ir-C₅Me₅ 1.800(7), Ir-N1 2.092(6), Ir-N11 2.078(6), Ir-N21 2.085(6), N2...N12 2.647(8); N1-Ir-C₅Me₅ 125.3(3), N11-Ir-C₅Me₅ 124.3(3), N21-Ir-C₅Me₅ 131.9(4), N1-Ir-N11 89.2(2), N1-Ir-N21 84.8(2), N11-Ir-N21 87.8(2).

Obwohl die H-Atome nicht genau lokalisiert werden konnten, sind sie zur Veranschaulichung in Abbildung 1 eingezeichnet. Die gefundene Struktur erklärt beide Beobachtungen aus der NMR-Spektroskopie: 1. Der sehr kurze Abstand N2-N12 (2.647(8) Å) und das Auftreten eines H-Atoms zwischen beiden N-Atomen belegen eine starke H-Brücke zwischen beiden Liganden. Die Energiebarriere für einen Protonentransfer von N2 zu N12 ist sicherlich sehr klein, so daß - in Einklang mit den ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen - in Lösung ein schneller Austausch wahrscheinlich ist. 2. Durch die Orientierung des dritten Liganden kann sich das freie Elektronenpaar von N22 an der Prototropie nicht beteiligen, und C27 befindet sich über einem Pyrazolring, so daß die Me^5 -Gruppe durch den Ringstrom abgeschirmt wird.



Durch Reaktion von **3** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Me}_2\text{CO}$ mit einer äquimolaren Menge wäßriger HBF_4 erhält man den gelben Komplex **4**^[12]. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 293 K) folgt eindeutig, daß das zweite Proton an den nicht chelatisierten Pyrazolring gebunden ist, da die Lage der ihm zuzuordnenden Signale am stärksten verändert ist. Entsprechend beobachtet man im IR-Spektrum von **4** in

Nujol eine starke und scharfe Bande für die N-H-Valenzschwingung bei 3410 cm^{-1} zusätzlich zur erwarteten breiten Absorptionsbande im Bereich von $3200\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ ^[8]. Analog erhält man aus **2** und wäßriger HBF_4 (Molverhältnis 1:2) den Komplex $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{Hpz})_3](\text{BF}_4)_2$ **5**, der auch durch Reaktion des solvatisierten Komplexes $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{Me}_2\text{CO})_3](\text{BF}_4)_2$ **6** mit Pyrazol zugänglich ist^[13].

Das auffallend unterschiedliche Verhalten der Pyrazol- und 3,5-Dimethylpyrazol-Komplexe beruht auf dem sterischen Einfluß der Methylgruppe in 5-Position^[15], die eine andere räumliche Anordnung der Liganden erzwingt und dazu führt, daß ein Pyrazolring stärker basisch ist.

Eingegangen am 26. Mai,
veränderte Fassung am 5. September 1986 [Z 1791]

- [1] a) A. J. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3929; b) M. J. Wax, J. M. Stryker, J. M. Buchanan, C. A. Kovac, R. G. Bergman, *ibid.* **106** (1984) 1121; c) J. K. Hoyano, A. D. McMaster, W. A. G. Graham, *ibid.* **105** (1983) 7190; d) neuere Übersicht: R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **85** (1985) 245.
- [2] P. M. Maitlis, *Chem. Soc. Rev.* **10** (1981) 1.
- [3] L. A. Oro, D. Carmona, M. P. Puebla, M. P. Lamata, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *Inorg. Chim. Acta* **112** (1986) L11.
- [4] J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5970.
- [5] **Arbeitsvorschrift: 2:** Eine Suspension von 100.0 mg (0.125 mmol) **1** in 10 mL MeOH wurde mit 51.3 mg (0.753 mmol) Pyrazol und 0.497 mmol KOH (5.84 mL einer 0.0852 molaren methanolischen Lösung) versetzt. 0.5 h Rühren, Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ liefert 93.0 mg gelbe Kristalle von **2**; Ausbeute: 70%; korrekte C,H,N-Analyse.
- [6] Das ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 293 K) von **2** ist in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur: $\delta=8.5$ ($^1J=128.5\text{ Hz}$; C_5Me_5), 88.1 ($^2J=2.8$; C_5Me_5), 139.2 ($^1J=183.9$, $^2J=8.2$, $^3J=5.4$; C^3), 104.8 ($^1J=172.9$, $^2J=10.5$; C^4), 136.6 ($^1J=181.7$, $^2J=6.9$; C^5).
- [7] R. B. King, A. Bond, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1334.
- [8] L. A. Oro, D. Carmona, M. P. Lamata, A. Tiripicchio, F. J. Lahoz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 15, zit. Lit.
- [9] Mit Hdmzp statt Hpz wurde **3** analog zu **2** [5] erhalten; Ausbeute: 70%; IR (Nujol): $\tilde{\nu}=3200\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ (m, sehr breit; $\tilde{\nu}(\text{NH})$) [7]; korrekte C,H,N-Analyse.
- [10] Das ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{COCD}_3$, 293 K) von **3** zeigt Signale bei $\delta=8.7$ (C_5Me_5), 88.1 (C_5Me_5), 12.3 und 12.7 (Me^3 und Me^5), 149.9 (C^3), 106.0 (C^4), 144.4 (C^5) für die beiden äquivalenten dmpz-Liganden sowie $\delta=14.0$ (Me^3), 11.1 (Me^5), 147.0 und 146.5 (C^3 und C^5), 103.3 (C^4) für den dritten dmpz-Liganden.
- [11] Röntgen-Strukturanalyse von **3**: $P\bar{1}$, $a=16.590(3)$, $b=9.444(1)$, $c=8.944(1)\text{ Å}$, $\alpha=100.97(1)$, $\beta=75.95(1)$, $\gamma=104.28(1)^\circ$, $V=1034.7(3)\text{ Å}^3$, $Z=2$, $R=0.044$ für 4378 unabhängige Reflexe mit $I>3\sigma(I)$ (Philips-PW-1100-Diffraktometer, $\text{CuK}\alpha$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52145, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] **Arbeitsvorschrift: 4:** Eine Lösung von 150.0 mg (0.244 mmol) **3** in 10 mL $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Me}_2\text{CO}$ (Volumenverhältnis 4:1) und 0.244 mmol HBF_4 (48.6 μL einer wäßrigen Lösung mit 35 Gew.-% HBF_4) wurde 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Lösung fielen bei Zugabe von Et_2O gelbe Kristalle aus, die abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute: 144.1 mg (84%); korrekte C,H,N-Analyse.
- [13] **Arbeitsvorschrift: 5:** Aus **2**: Analog zur Darstellung von **4** aus **3** [12], aber mit einem Molverhältnis HBF_4 :**2**=2:1. Ausbeute: 74%. Aus **6** [14]: 102.4 mg (1.504 mmol) Pyrazol wurden zu einer Lösung von **6** (in situ hergestellt durch Behandeln von 150.2 mg (0.188 mmol) **1** in 10 mL Me_2CO mit 147.1 mg (0.755 mmol) AgBF_4) gegeben. Die Lösung wurde 1 h gerührt. **5** fiel nach Einengen der Lösung im Vakuum und Zugabe von Et_2O aus. Ausbeute: 213.0 mg (80%); ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 293 K, externes TMS): $\delta=1.64$ (C_5Me_5), 6.72 (H^4), 8.06 und 8.18 (H^3 und H^5), $J(\text{H}^3,\text{H}^4)=J(\text{H}^4,\text{H}^5)=3\text{ Hz}$, 12.37 (breit; NH); korrekte C,H,N-Analyse.
- [14] C. White, S. J. Thompson, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1654.
- [15] Vergleiche ^1H -NMR-Daten der *ortho*- und *para*-Methyl-Derivate von $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{X}]$: W. D. Jones, F. J. Feher, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2376.

Asymmetrische Photocycloadditionen mit optisch reinen, spirocyclischen Enonen.

Einfache Synthese von (+)- und (-)-Grandisol

Von Martin Demuth*, Albert Palomer, Heinz-Dieter Sluma, Ashesh K. Dey, Carl Krüger und Yi-Hung Tsay

Photochemische [2+2]-Cycloadditionen von Enonen und verwandten Chromophoren an Olefine wurden unter dem Aspekt der asymmetrischen Induktion schon mehrfach untersucht^[1]. In neueren Arbeiten, die ein auch von uns erprobtes Prinzip verwenden, wurden Enone^[2] oder Verbindungen mit enonartigen, photoreaktiven Einheiten^[3] eingesetzt, die eine chirale Hilfsgruppe enthalten. Diese wird nach der Cycloaddition abgespalten und damit der chirale Hilfsstoff zurückgewonnen. Unser Ziel war es, eine Enoneinheit möglichst einfach aus gängigen Materialien herzustellen, das Enon starr, d. h. spirocyclisch, mit dem Hilfsstoff zu verknüpfen (neuartiges Prinzip zur Stereoselektendifferenzierung) und diesen nach der Cycloaddition unter milden Bedingungen zurückzugewinnen (Vermeidung von Isomerisierungen). Diese Anforderungen erfüllen die Dioxacyclohexenone (-)-**2** und (-)-**3** (Abb. 1)^[4].

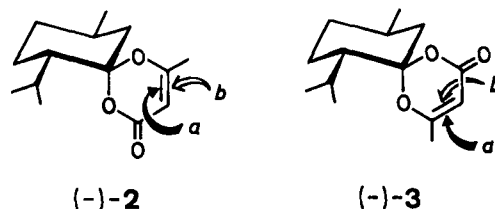
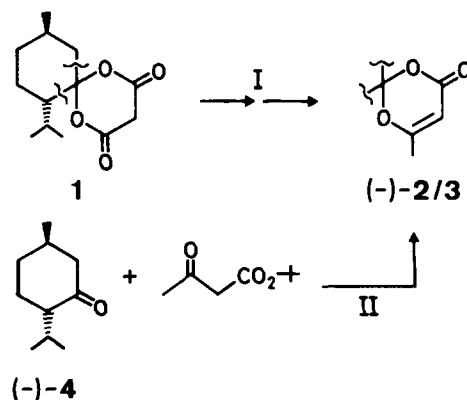


Abb. 1. An die Dioxacyclohexenone (-)-**2** und (-)-**3** addieren sich Olefine *a*-selektiv.

Ein Gemisch von (-)-**2** und (-)-**3** kann auf zwei Wegen erhalten werden: Umlagerung des Dioxacyclohexadions **1**^[5] nach Acetylierung (Acetylchlorid, Pyridin; analog^[6]) in ein 1:1-Gemisch von (-)-**2** und (-)-**3** (Diglyme, 120°C , analog^[7]) (Schema 1, Weg I; ca. 10% Ausbeute); in einem Schritt durch Kondensation von (-)-Menthon (-)-**4** mit Acetessigsäure-*tert*-butylester in Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure (Schema 1, Weg II; ca.



Schema 1.

* Priv.-Doz. Dr. M. Demuth, Dipl.-Chem. A. Palomer, Dr. H.-D. Sluma, Dr. A. K. Dey
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34-36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr
Prof. Dr. C. Krüger, Dr. Y.-H. Tsay (Kristallstrukturanalyse)
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr