

## REAKTION DES RADIKALANIONS TETRACYANOÄTHYLENID MIT IRIDIUM(I)- UND RHODIUM(I)-KOMPLEXEN $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{Cl}$

W. BECK, R. SCHLODDER und K. H. LECHLER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 27. September 1972)

### SUMMARY

The reaction of *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{Cl}$  ( $\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}$ ) with the radical anion tetracyanoethylene (TCNE $^{\cdot-}$ ) yields the binuclear complexes  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{M}-\text{HCBD}-\text{M}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  (HCBD = 1,1,2,3,4,4-hexacyanobutenediide), which are also accessible from *trans*- $\text{Na}_2\text{HCBD}$  and  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{Cl}$ . In the case of the iridium complex the dimeric compound  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{NC})_2\text{CC}(\text{CN})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  is also obtained. In these reactions TCNE $^{\cdot-}$  disproportionates into TCNE $^{2-}$  and TCNE. The infrared spectra, preparation and bonding of these complexes are discussed.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung von *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{Cl}$  ( $\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}$ ) mit dem Radikalanion Tetracyanoäthylenid (TCNE $^{\cdot-}$ ) führt zu den zweikernigen Komplexen  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{M}-\text{HCBD}-\text{M}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  (HCBD = 1,1,2,3,4,4-Hexacyanobutendiid), die auch aus *trans*- $\text{Na}_2\text{HCBD}$  und  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{Cl}$  zugänglich sind. Mit Iridium wird zusätzlich die dimere Verbindung  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Ir}(\text{NC})_2\text{CC}(\text{CN})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  erhalten. Bei diesen Reaktionen disproportioniert TCNE $^{\cdot-}$  in TCNE $^{2-}$  und TCNE. Die IR-Spektren der Verbindungen werden mitgeteilt und Bildungsweise und Bindungsverhältnisse diskutiert.

### EINLEITUNG

Reaktionen des  $\pi$ -aciden Tetracyanoäthylens (TCNE) mit Übergangsmetallkomplexen sind Gegenstand vieler Untersuchungen. Die Bindung des TCNE an ein Übergangsmetallatom ist überraschend vielseitig. In Carbonylkomplexen von Chrom, Molybdän und Wolfram  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{TCNE}]^1$  und einigen  $d^8$ -Übergangsmetallkomplexen wie  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{Cl} \cdot \text{TCNE}$  ( $\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}$ ) $^2$ ,  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{TCNE}^3$ ,  $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{TCNE}^4$  ist das Cyanoolefin über die  $\text{>C}=\text{C}<$ -Doppelbindung $^5$  an das Zentralatom gebunden. Koordination über ein Nitril-Stickstoffatom wurde in Komplexen des Vanadins ( $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{VXTCNE}$ ) ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ) $^6$  gefunden. Basolo und Mitarb. $^7$  fanden bei der Umsetzung von *N,N'*-Äthylenbis(acetylacetoniminato)-kobalt(II)  $[\text{Co}(\text{acacen})]$  mit TCNE in Gegenwart von Pyridin dimere, sehr instabile Komplexe  $[\text{Co}(\text{acacen})\text{py}]_2\text{TCNE}$ , für die eine Struktur mit TCNE-Brücken vor-

geschlagen wurde. Ferrocen<sup>8</sup> bildet charge-transfer Komplexe; mit Kobaltocen<sup>9</sup> und Dibenzolchrom<sup>10</sup> findet dagegen eine vollständige Ladungstrennung und Salzbildung statt. Keteniminato-Verbindungen (M-N=C=C(CN)-C(CN)<sub>2</sub>R (R=H, CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) entstehen durch Einschlebung von TCNE in die Metall-Wasserstoffbindung einiger Iridium(I)-Hydridokomplexe<sup>11</sup> und in die Metall-Kohlenstoffbindung<sup>12</sup>, z.B. von ( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Im Anschluss an frühere Arbeiten über Tricyano-methanidkomplexe<sup>13</sup> und im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Abhängigkeit der integralen Intensität der  $\nu$ (CO) Valenzschwingung in planaren (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(CO)X-Komplexen (M=Rh, Ir) vom anionischen Liganden X (X=Halogenide, Pseudohalogenide, Imide und andere)<sup>14</sup> wurde versucht, das Radikal-anion TCNE<sup>-</sup> in diese Komplexe als Liganden einzuführen. Wir berichten im folgenden über Reaktionen der planaren Verbindungen (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(CO)Cl (M=Rh, Ir) mit KTCNE<sup>-</sup>.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der Umsetzung der Vaska-Verbindung (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ir(CO)Cl mit Kalium-tetracyanoäthylenid (KTCNE) in THF/CH<sub>3</sub>CN erhält man nach 4 Stdn. bei Raumtemperatur in guter Ausbeute eine orangegelbe, mikrokristalline Verbindung (I). Bei langer Reaktionsdauer (mehrere Tage) wird nur ein rotorange-farbener Komplex (IIa) in sehr geringer Ausbeute isoliert. Diese Verbindung kann auch als Nebenprodukt (Aufarbeitung der Mutterlauge) in geringer Menge bei kurzen Reaktionszeiten erhalten werden. Bei der Reaktion der analogen Rhodiumverbindung [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Rh(CO)Cl] mit KTCNE wird nur eine rotorange-farbene Verbindung (IIb) in guter Ausbeute erhalten.

Die erhaltenen Komplexe zeigen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eine sehr intensive, nahezu symmetrische  $\nu$ (CO)-Valenzschwingung bei 2000 cm<sup>-1</sup> (siehe Tabellen 1 und 2). Die Lage dieser  $\nu$ (CO)-Schwingung deutet auf einen vierfach koordinierten Ir<sup>I</sup>- bzw. Rh<sup>I</sup>-Komplex<sup>15</sup> hin. Die Intensität der charakteristischen Absorptionen des PPh<sub>3</sub>-Liganden lässt auf ein Verhältnis von CO/PPh<sub>3</sub> = 1/2 schließen. Die Elementaranalysen ergeben für den orangegelben Ir<sup>I</sup>-Komplex (I) ein Verhältnis von Ir/N = 1/2,

TABELLE 1

IR-SPEKTREN VERSCHIEDENER TCNE-VERBINDUNGEN IM BEREICH VON 2400-800 cm<sup>-1</sup> (fest in KBr)

	TCNE	KTCNE <sup>16,6</sup>	Na <sub>2</sub> TCNE <sup>16,6</sup>	[(Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Ir(CO)] <sub>2</sub> TCNE <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> TCNE
$\nu$ (CN)	2255 sst 2216 st	2253 s 2198 st 2178 st 2171 st	2160 st 2095 st	2175 st 2098 sst	2268 m —
$\nu$ (CO)				1972 (sch) <sup>b</sup> 1965 sst	
$\nu$ (CC)	1570 (Ra)	1370	1260 m 984 s	1256 m 976 s	

<sup>a</sup> Die Absorptionen der Triphenylphosphin-Gruppen sind nicht aufgeführt.

<sup>b</sup> In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird nur eine symmetrische Bande bei 1972 cm<sup>-1</sup> beobachtet.

<sup>c</sup> s, schwach; m, mittel; st, stark; sst, sehr stark; (sch), Schulter.

TABELLE 2

IR-SPEKTREN VERSCHIEDENER HEXACYANO BUTEN-VERBINDUNGEN IM BEREICH VON 2400–800 (in  $\text{cm}^{-1}$  fest in KBr)

	<i>cis</i> -HCBD <sup>20</sup>	<i>trans</i> -HCBD <sup>20</sup>	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})]_2\text{HCBD}^a$	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})]_2\text{HCBD}^a$
$\nu(\text{CN})$		2232	2208 s	2207 s
	2174		2195 (sch)	2196 (sch)
		2174	2181 st	2181 st
			2170 (sch)	
		2141	2141 st	2147 st } <sup>b</sup>
				2136 st }
	2128		2130 (sch)	2122 (sch)
			1998 sst	1982 sst } <sup>c</sup>
				1973 sst }
$\nu(\text{CO})$	1531		1523 (sch)	1531 s
$\nu(\text{CC})$		1515	1510 s	1513 (sch)
	1359		1344 s	1346 s
	1289	1279	1296 st	1295 st
		1263	1268 (sch)	1273 m
	1250			1260 (sch)
		1029	1020 (sch)	1019 (sch)
		806	812 s	812 s

<sup>a</sup> Die Absorptionen der Triphenylphosphin-Gruppen sind nicht aufgeführt.<sup>b</sup> In Methylenchlorid wird nur eine symmetrische Bande bei  $2137 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet.<sup>c</sup> In Methylenchlorid wird nur eine symmetrische Bande bei  $1982 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

für die rotorangen Komplexe (IIa und IIb) ein Verhältnis Metall/N = 1/3; die osmotrisch in  $\text{CHCl}_3$  ermittelten Molgewichte weisen die Verbindungen als zweikernige Komplexe aus.

Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass es sich beim gelborangen Iridium(I)-Komplex (I) um eine dimere Verbindung  $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_2\text{TCNE}$  mit Tetracyanoäthylen als Brückenliganden handelt. Tabelle 1 enthält die IR-Absorptionen von I sowie einiger anderer TCNE-Verbindungen.

Aus dem Vergleich der IR-Absorptionen von (I) und des Dinatriumtetracyanoäthandiids lässt sich schliessen, dass eine  $\text{TCNE}^{2-}$ -Brücke über die Stickstoffatome der Nitrilgruppen an das Zentralatom gebunden ist (Fig. 1)\*. Bei einer Koordination des  $\text{TCNE}^{2-}$ -Brückenliganden über die C-Atome der zentralen  $\text{>C-C<}$ -Bindung sollte man eine starke kurzwellige Verschiebung der  $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingung gegenüber dem freien  $\text{TCNE}^{2-}$ -Anion erwarten. Im Tetracyanoäthan liegt die langwelligste  $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingung bei  $2268 \text{ cm}^{-1}$ ; in den TCNE-Addukten einiger  $d^8$ -Übergangsmetallkomplexe wie  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{ClTCNE}^2$ ,  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IrClTCNE}^{18}$  mit einer Cyclopropan-ähnlichen Struktur beobachtet man die  $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingung bei 2235 bzw.  $2211 \text{ cm}^{-1}$ . Basolo und Crumbliss<sup>7</sup> schlugen für die Komplexe  $[\text{Co}(\text{acacen})\text{py}]_2\text{TCNE}$  ebenfalls einen über Stickstoff gebundenen TCNE-Brückenliganden vor. Die  $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingungen der beiden isomeren Kobalt-Komplexe<sup>7</sup> stimmen nicht mit den  $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen des zweikernigen Iridiumkomplexes überein.

\* Sowohl beim *cis*- als auch beim *trans*-Isomeren ist das Molekül wahrscheinlich um die zentrale C–C-Bindung verdrillt<sup>17</sup>.

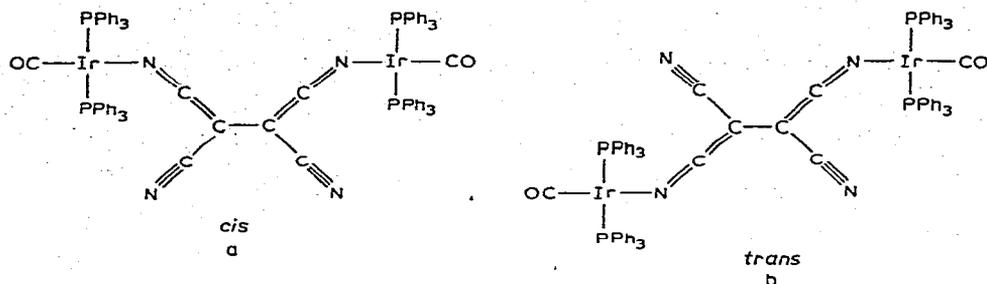


Fig. 1. Strukturvorschlag für I.

CNDO/2-Berechnungen<sup>6</sup> an TCNE, TCNE<sup>-</sup> und TCNE<sup>2-</sup> ergaben für die zentrale C-C-Bindung im Tetracyanoäthandiid eine  $\pi$ -Bindungsordnung von 0.12 (TCNE: 0.86). Im komplexgebundenen TCNE<sup>2-</sup> wird die  $\nu(\text{C}-\text{C})$ -Valenzschwingung der zentralen C-C-Bindung nur geringfügig verschoben (1260 (frei) bzw. 1256  $\text{cm}^{-1}$  (gebunden)), so dass auch hier die freie Drehbarkeit um die C-C-Bindung vermutlich eingeschränkt ist. Messungen des Dipolmomentes in Benzol bei 25° ergaben für den Komplex (I) ein Dipolmoment von  $\mu = 7.80$  D. Wir nehmen daher an, dass das *cis*-Isomere (Ia) vorliegt.

Für das *cis*-Isomere (Punktgruppe  $C_{2v}$ ) sind vier  $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen zu erwarten, die sich wie  $2A_1$  und  $2B_1$  transformieren und nach den Auswahlregeln alle im IR-Spektrum auftreten sollten; für das *trans*-Isomere (Punktgruppe  $C_{2h}$ ) sind dagegen 2  $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen ( $B_u$ ) IR aktiv und zwei ( $A_g$ ) Raman erlaubt. Die Zahl der  $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen lässt jedoch keinen Schluss auf die Symmetrie zu, da auch bei Percyanoolefinen und -aliphaten häufig nicht alle zu erwartenden  $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingungen gefunden werden. So beobachtet man im Keteniminato-Iridium(III)-Komplex  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NC}(\text{CN})\text{CC}(\text{CN})_2\text{H} \cdot \text{TCNE}$  nur  $3\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingungen<sup>11</sup>, in Tricyanovinylverbindungen  $(\text{NC})_2\text{CC}(\text{CN})\text{X}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$ ) nur eine  $\nu(\text{CN})$ -Schwingung<sup>19</sup>.

Eine asymmetrische Verbrückung der Iridiumatome über zwei Cyanogruppen, die am gleichen Kohlenstoff gebunden sind, erscheint unwahrscheinlich.

In den dimeren Komplexen IIa und IIb fungiert 1,1,2,3,4,4-Hexacyanobutendiid (HCBD) als Brückenligand. Tabelle 2 enthält die IR-Banden vom Dinatriumsalz des *cis*- und *trans*-HCBD und von IIa und IIb.

Der Vergleich der IR-Spektren weist darauf hin, dass die Komplexe fast ausschliesslich in der *trans*-Form (in Bezug auf die zentrale C=C-Doppelbindung) vorliegen. IIa und IIb enthalten nach dem IR-Spektrum jedoch auch geringe Anteile der entsprechenden *cis*-Verbindung. Eine Trennung der beiden Isomeren war bisher nicht möglich (Siehe Fig. 2).

Einfache HMO-Berechnungen<sup>21</sup> an HCBD<sup>2-</sup> ergeben, dass die  $\pi$ -Elektronendichte an den Stickstoffatomen der endständigen Nitrilgruppen am grössten ist. Wir nehmen an, dass der Ligand HCBD<sup>2-</sup> wie andere Percyanoliganden  $(\text{N}(\text{CN})_2$ ,  $\text{C}(\text{CN})_3$ )<sup>22</sup> über die N-Atome der grössten Elektronendichte an das Metall koordiniert ist. Im *cis*- $\text{K}_2\text{HCBD}$  steht das Anion HCBD<sup>2-</sup> über die Nitrilstickstoffatome mit den Gegenionen Kalium in Wechselwirkung und das Molekül ist sowohl um die C(1)-C(2) und C(3)-C(4)-Achse (ungefähr 29°) wie auch um die C(2)-C(3)-Achse (ungefähr 12°) verdrillt. Für das *trans*-Isomere berechnete Hoffmann<sup>17</sup> ebenfalls grosse Verdrillungs-

winkel [C(1)–C(2), C(3)–C(4) ungefähr 20°; C(2)–C(3) ungefähr 20°]. Dadurch werden die starken sterischen Hinderungen zwischen den Nitrilstickstoffatomen [*cis*-Isomeres: N(5)–N(10); *trans*-Isomeres: N(6)–N(7); N(8)–N(9)] teilweise aufgehoben. Sterische Gründe sprechen somit dafür, dass der HCBD-Brückenligand über die Stickstoffatome N(5) und N(10) [*trans*-Isomeres] und N(6) und N(9) [*cis*-Isomeres] an das Zentralatom gebunden ist.

Die dimeren Komplexe (IIa) und (IIb) wurden auch direkt aus (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(CO)Cl (M = Rh, Ir) und *trans*-Na<sub>2</sub>HCBD in Benzol/CH<sub>3</sub>CN erhalten:



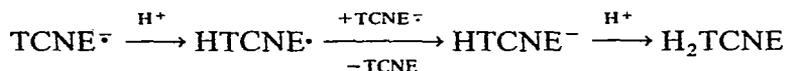
Sie sind mit den bisher beschriebenen Verbindungen identisch. Auch das *cis/trans*-Verhältnis ist ungefähr gleich.

Die Bildung von (I) lässt sich durch folgende Redoxreaktionen beschreiben:

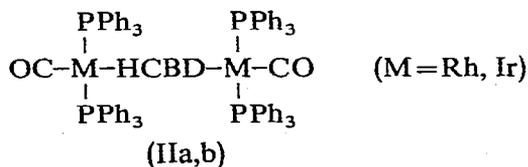
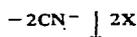
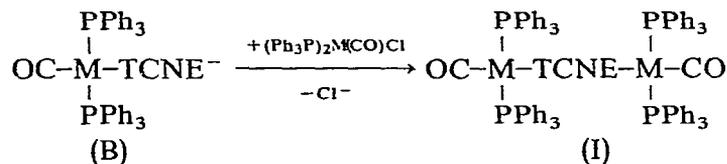
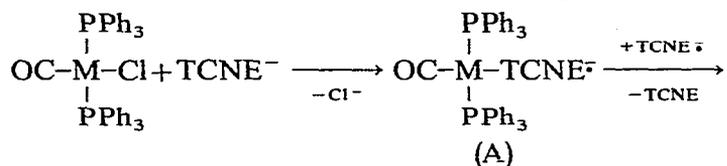


d.h. TCNE<sup>-</sup> disproportioniert in Gegenwart der Vaska-Verbindung zu TCNE und TCNE<sup>2-</sup>. Auch beim Ansäuern von Lösungen von TCNE<sup>-</sup> entsteht ein äquimolares Gemisch aus TCNE und TCNE<sup>2-</sup><sup>16</sup>. In unserem Fall wirkt somit der Iridium-Komplex als Lewis-Säure.

In Analogie zu dem von Webster<sup>16,23</sup> vorgeschlagenen Mechanismus für die Disproportionierung von TCNE<sup>-</sup>:



kann man annehmen, dass primär der Chloroligand durch das Radikalanion TCNE<sup>-</sup> verdrängt und der Radikal-Komplex A durch überschüssiges TCNE<sup>-</sup> zum anionischen Komplex B reduziert wird, der nunmehr mit (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M(CO)Cl den Komplex (I) bildet.



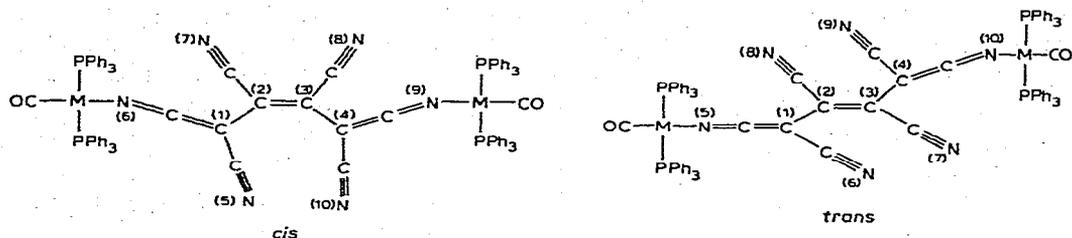
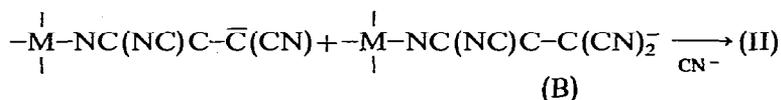


Fig. 2. Strukturvorschlag für II.

Das bei der Reaktion frei werdende TCNE wird komplexgebunden und kann in den isolierten Addukten  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl} \cdot \text{TCNE}^2$  (III) und  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{CN} \cdot \text{TCNE}$  (IV, V) ( $\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}$ ) nachgewiesen werden. Die Verbindungen (IV) und (V), die wahrscheinlich durch eine Nebenreaktion gebildet werden, wurden auch unabhängig aus  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{CN}$  und TCNE in Benzol dargestellt\*.

Da auch bei der Reaktion von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$  und  $\text{TCNE}^-$  ein TCNE-Addukt isoliert wurde, nehmen wir an, dass die Komplexe (IIa) und (IIb) ebenfalls durch Disproportionierung von  $\text{TCNE}^-$  entstehen. Möglicherweise dimerisiert die Zwischenstufe B unter Abspaltung von Cyanid nach einem Carben-Carbanion-Mechanismus<sup>26</sup>:



Da sich (I) langsam in Reaktionsmedium ( $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}/\text{TCNE}^-$ ) zersetzt, erhält man bei der Umsetzung von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$  und  $\text{TCNE}^-$  bei sehr langen Reaktionszeiten nur noch Komplex (IIa). Vermutlich ist der entsprechende Rhodiumkomplex  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Rh}(\text{NC})_2\text{CC}(\text{CN})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$  noch instabiler und lässt sich daher nicht mehr abfangen. Zudem hängt die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark vom Zentralatom ab ( $\text{Rh} \ll \text{Ir}$ ), so dass die Konkurrenzreaktion ( $\text{B} \rightarrow \text{II}$ ), deren Geschwindigkeit vom Zentralatom relativ unabhängig sein dürfte, bei der Reaktion ( $\text{M}=\text{Rh}$ ) überwiegt und primär der Komplex IIb gebildet wird.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer Modell 325. Molekulargewichte wurden osmometrisch (Mechrolab-Dampfdruck-Osmometer) in Chloroform, Dipolmomente in Benzol nach der Methode von Guggenheim erhalten. Alle Versuche wurden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre unter Ausschluss von Feuchtigkeit durchgeführt. Die frisch destillierten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Stickstoff gesättigt.

\* Baddley und Mitarb.<sup>24</sup> erhielten das TCNE-Addukt (IV) unter anderem durch Erhitzen des Iridium-Keteniminato-Komplexes  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{C}_6\text{N}_4\text{H} \cdot \text{TCNE}]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ . Eigene Versuche<sup>25</sup> zeigten, dass (IV) und (V) auch bei der Umsetzung von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{N}_3$  ( $\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}$ ) bzw.  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NO}$  und TCNE in Benzol/Äthanol entstehen.

Die Ausgangsverbindungen  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{Cl}$  ( $\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}$ ) wurden in sehr guter Ausbeute nach der Methode von Collman und Mitarb.<sup>27</sup> erhalten. Kaliumtetracyanoäthylenid (KTCNE) wurde aus Tetracyanoäthylen und Kaliumjodid in Acetonitril<sup>28</sup> erhalten. Das braungrüne metallisch glänzende Rohprodukt wurde mehrfach aus warmem Acetonitril umkristallisiert. *trans*-Dinatrium 1,1,2,3,4,4-hexacyanobutendiid ( $\text{Na}_2\text{HCBd}$ ) wurde nach Webster<sup>20</sup> aus 1,1,2,2-Tetracyanoäthan ( $\text{H}_2\text{TCNE}$ )<sup>29</sup> und einer Natriumhydridmineralöldispersion in Glyme (1,2-Dimethoxyäthan) dargestellt. Das rotorangefarbene Rohprodukt wurde zweimal aus heissem Acetonitril umkristallisiert.

(1)  $\mu$ -Tetracyanoäthylendiido-bis[(carbonyl)-bis(triphenylphosphin)iridium(I)] (I)

Zu einer Lösung von 1.0 g (1.28 mMol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$  in 100 ml THF werden 1.3 g (7.78 mMol) KTCNE in 60 ml Acetonitril gegeben. Die dunkelrote Lösung (KTCNE löst sich in THF/ $\text{CH}_3\text{CN}$  mit leuchtend roter Farbe) wird bei Raumtemperatur ca. 4 Stdn. gerührt. Die Lösungsmittel werden unter Feuchtigkeitsausschluss im Vakuum abgezogen und der schwarzbraune Rückstand in 200 ml Benzol aufgenommen. Das dunkelrote Filtrat (der braunschwarze Rückstand wird gesondert aufgearbeitet) wird eingeengt, ein hierbei ausfallender schwachgelber mikrokristalliner Niederschlag abfiltriert und 50 ml Acetonitril hinzugefügt. In der Kälte erhält man ein mikrokristallines orangegelbes Pulver, das mit wenig  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Durch wiederholtes Einengen der Mutterlauge und Zugabe von  $\text{CH}_3\text{CN}$  kann die Ausbeute ( $\sim 30\%$ ) noch gesteigert werden. Das Rohprodukt wird aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan umkristallisiert. Zers. pkt.: 207–210° (Gef.: C, 59.17; H, 3.83; N, 3.72; P, 8.28; Ir, 22.9; Mol.-Gew., 1613.  $\text{C}_{80}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ir}_2\text{P}_2$  ber.: C, 59.39; H, 3.75; N, 3.46; P, 7.66; Ir, 23.76%; Mol.-Gew., 1617.7). (I) ist gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mässig löslich in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Aceton und Benzol.

Die Mutterlauge wird bis zur Trockene eingeengt und der rotbraune Rückstand in sehr wenig  $\text{CH}_3\text{CN}$  wieder aufgenommen. Der orangefarbene Niederschlag ist ein Gemisch aus (I) und (IIa) (IR-Spektrum!).

(2)  $\mu$ -1,1,2,3,4,4-Hexacyanobutendiido-bis[(carbonyl)-bis(triphenylphosphin)iridium(I)] (IIa)

(a) aus  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$  und KTCNE. Eine Lösung von 300 mg (1.8 mMol) KTCNE und 200 mg (0.26 mMol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$  in THF/ $\text{CH}_3\text{CN}$  wird 90 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und, wie unter (1) beschrieben, aufgearbeitet. Das mikrokristalline rotorangefarbene Produkt wird mit wenig  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen und im Hochvakuum getrocknet (Gef.: C, 57.79; H, 3.53; N, 5.18.  $\text{C}_{84}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{O}_2\text{Ir}_2\text{P}_4$  ber.: C, 59.56; H, 3.57; N, 4.97%. Mol.-Gew., 1693.8.)

(b) aus  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$  und *trans*- $\text{Na}_2\text{HCBd}$ . 600 mg (0.77 mMol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$  werden in 100 ml Benzol und 90 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst. Nach Zugabe von 320 mg (1.28 mMol) *trans*- $\text{Na}_2\text{HCBd}$  wird die rote Suspension 5 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abgezogen und der dunkelrote Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Das rote Filtrat (das in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unlösliche  $\text{Na}_2\text{HCBd}$  wird verworfen) wird eingeengt und mit 10 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  versetzt. Das mikrokristalline Rohprodukt wird mit wenig  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Zers.pkt.: 242–244° (Gef.: C, 57.87; H, 4.06; N, 4.96; Mol.-Gew., 1692.  $\text{C}_{84}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{O}_2\text{Ir}_2\text{P}_4$  ber.: C, 59.56; H, 3.57; N, 4.97%. Mol.-Gew. 1693.8.) (IIa) ist gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mässig löslich in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Aceton und Benzol.

(3) *Chloro(carbonyl)(tetracyanoäthylen)bis(triphenylphosphin)iridium (III)*

Der unter (1) beschriebene schwarzbraune Rückstand enthält zum grössten Teil das in Benzol unlösliche KTCNE (IR-Spektrum) und KCl. Nach Waschen mit Wasser, Äthanol und Aceton bleibt ein gelbbrauner Rückstand, der aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan umkristallisiert wird. Schwachgelbe, mikrokristalline Verbindung. IR (fest in KBr): 2226 st ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2220 sch ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2055 sst ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 2038 m ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ). (Gef.: C, 56.72; H, 3.35; N, 6.35.  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{OClIrP}_2$  ber.: C, 56.86; H, 3.32; N, 6.17%). Diese Verbindung wurde bereits früher von Baddley<sup>2</sup> aus  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$  und TCNE erhalten. Das IR-Spektrum zeigt noch eine zusätzliche Bande bei  $2076\text{ cm}^{-1}$ , die auf  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{CN}\cdot\text{TCNE}$  als Verunreinigung hindeutet. In den meisten Fällen wird ein Gemisch aus (III) und (IV) isoliert.

(4) *Cyano(carbonyl)(tetracyanoäthylen)bis(triphenylphosphin)iridium (IV)*

(a) Der wie unter (1) beschrieben nach Einengen der benzolischen Lösung ausfallende schwach gelbe Niederschlag wird aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan umkristallisiert. IR (fest in KBr): 2226 st ( $\text{C}\equiv\text{N}_{\text{TCNE}}$ ), 2220 (sch) ( $\text{C}\equiv\text{N}_{\text{TCNE}}$ ), 2149 ss ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2076 sst ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 2055 st ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ).

(b) aus  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{CN}^{30}$  und TCNE. 100 mg (0.13 mMol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{CN}$  werden in 20 ml Benzol gelöst und eine benzolische Lösung von 80 mg (0.62 mMol) TCNE zugetropft. Die Lösung wird bei Raumtemperatur gerührt, der schwachgelbe Niederschlag abgefrittet und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan umkristallisiert. (Gef.: C, 59.09; H, 3.60; N, 7.80.  $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{OIrP}_2$  ber.: C, 58.79; H, 3.36; N, 7.79%.)

(5)  $\mu$ -1,1,2,3,4,4-Hexacyanobutendiido-bis[(carbonyl)-bis(triphenylphosphin)rhodium(I)] (IIb)

(a) aus  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$  und KTCNE. Die dunkelrote Lösung von 540 mg (0.78 mMol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$  und 540 mg (3.25 mMol) KTCNE in 40 ml THF und 20 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  wird bei Raumtemperatur ca. 50 Stdn. gerührt und wie unter (1) beschrieben, aufgearbeitet. Die rotorangefarbene mikrokristalline Verbindung wird aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan umkristallisiert. Schmp.: 231–232° (Gef.: C, 66.18; H, 4.19; N, 5.52; Mol.-Gew., 1508.  $\text{C}_{84}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_4\text{Rh}_2$  ber.: C, 66.58; H, 4.00; N, 5.55%; Mol.-Gew., 1515.2) (IIb) ist gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mässig löslich in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Aceton und Benzol. Nach kürzerer Reaktionszeit wird ein Gemisch aus  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$  und (IIb) erhalten.

(b) Aus  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$  und *trans*- $\text{Na}_2\text{HCBD}$ . Eine Lösung von 300 mg (0.44 mMol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$  in 50 ml Benzol und 30 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  wird mit 650 mg (2.60 mMol) *trans*- $\text{Na}_2\text{HCBD}$  versetzt. Die dunkelrote Suspension wird ca. 5 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und wie unter (2b) beschrieben, aufgearbeitet. (Gef.: C, 65.97; H, 3.96; N, 5.23; P, 8.57; Rh, 14.4.  $\text{C}_{84}\text{H}_{60}\text{N}(\text{O}_2\text{P}_4\text{Rh}_2$  ber.: C, 66.58; H, 4.00; N, 5.55; P, 8.18; Rh, 13.58%.)

(6) *Cyano(carbonyl)(tetracyanoäthylen)bis(triphenylphosphin)rhodium (V)*

(a) Aus  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{CN}^{30}$  und TCNE. 100 mg (0.15 mMol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{CN}$  werden in 50 ml Benzol gelöst und mit einer benzolischen Lösung von 100 mg (0.78 mMol) TCNE versetzt. Der gelbe Niederschlag wird abgefrittet, mit Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. IR (fest in KBr): 2222 (sch) ( $\text{C}\equiv\text{N}_{\text{TCNE}}$ ), 2217 st ( $\text{C}\equiv\text{N}_{\text{TCNE}}$ ), 2142 ss ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2089 sst ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 2072 m ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ). (Gef.: C, 67.86;

H, 4.32; N, 7.67;  $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{OP}_2\text{Rh} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  ber.: C, 67.64; H, 4.10; N, 7.89 %.) Nach Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan enthält die Verbindung nach der Analyse 1/2 Mol  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pro Rhodium. (Gef.: C, 63.14; H, 3.47; N, 8.37.  $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{OP}_2\text{Rh} \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  ber.: C, 62.73; H, 3.67; N, 8.22 %.)

(b) Der in Versuch (5a) beschriebene braunschwarze Rückstand enthält zum grössten Teil das in Benzol unlösliche KTCNE (IR-Spektrum) und KCl. Nach Waschen mit viel Wasser, Acetonitril und Äthanol verbleibt ein schmutziger gelbbrauner Rückstand, der aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan umkristallisiert wird. Gelbe mikrokristalline Verbindung, die nach der Analyse ebenfalls 1/2 Mol  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pro Rhodium enthält. (Gef.: C, 63.11; H, 3.62; N, 8.14.  $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{OP}_2\text{Rh} \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  ber.: C, 62.73; H, 3.67; N, 8.22 %.)

## DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Förderung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet. Der eine von uns (K. H. Lechler) dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Stipendiums für Lehramtskandidaten.

## LITERATUR

- 1 M. Herberhold, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 305.
- 2 W. H. Baddley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4545; 90 (1968) 3705.
- 3 W. H. Baddley und L. M. Venanzi, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 33.
- 4 P. Uguagliati und W. H. Baddley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5446.
- 5 F. R. Hartley, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 657.
- 6 M. F. Rettig und R. M. Wing, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2685.
- 7 A. L. Crumbliss und F. Basolo, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1676.
- 8 E. Adman, M. Rosenblum, S. Sullivan und T. N. Margulis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4540.
- 9 R. L. Brandon, J. H. Osieki und A. Ottenberg, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 1214.
- 10 J. W. Fitch und J. J. Lagowski, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 864.
- 11 J. S. Ricci, J. A. Ibers, M. S. Fraser und W. H. Baddley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3489.
- 12 S. R. Su, J. A. Anna und A. Wojcicki, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P21.
- 13 W. Beck, W. Hieber und G. Neumair, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 344 (1966) 285; W. Beck, R. E. Nitzschmann und H. S. Smedal, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 547.
- 14 R. Schlodder, S. Vogler und W. Beck, *Z. Naturforsch. B*, 27 (1972) 463.
- 15 L. Vaska und J. Peone, *Jun. Chem. Commun.*, (1971) 418.
- 16 O. W. Webster, W. Mahler und R. E. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3678.
- 17 E. Maverick, E. Goldish, J. Bernstein, K. N. Trueblood, S. Swaminathan und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3364.
- 18 P. Uguagliati, G. Degeganello, L. Bussetto und U. Beiluco, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1625.
- 19 C. L. Dickinson, D. W. Wiley und B. C. Mc Kusick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6132.
- 20 O. W. Webster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2898.
- 21 J. Kroner, unveröffentlicht.
- 22 J. Enemark und R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1516.
- 23 D. E. Paul, D. Lipkin und S. I. Weissman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1958) 116.
- 24 M. S. Fraser, G. F. Everitt und W. H. Baddley, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 403.
- 25 W. Beck, H. Lohmeier und R. Schlodder, unveröffentlicht.
- 26 W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York und London (1964) S.82,181,188.
- 27 J. P. Collman und J. W. Kang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 844.
- 28 O. W. Webster, W. Mahler und R. E. Benson, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 1470.
- 29 W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little und C. G. Krespan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2783.
- 30 K. v. Werner, *Dissertation Universität München*, (1972).