

Preliminary communication

π -OLEFIN-IRIDIUM-KOMPLEXE

X*. EINSCHIEBUNG VON DIPHENYLACETYLEN IN DIE METHYLEN-IRIDIUM-BINDUNG VON BIS(η^4 -CYCLOOCTADIEN- μ -METHYLEN-IRIDIUM)

JÖRN MÜLLER*, BARBARA PASSON und JOACHIM PICKARDT

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

(Eingegangen den 13. Juli 1982)

Summary

Bis(η^4 -cyclooctadiene- μ -methyleniridium) reacts with acetylenes to yield various products. In the case of diphenylacetylene two compounds have been isolated from the reaction mixture and identified as a 1/1 adduct containing a μ - η^1, η^3 -1,2-diphenylallyl ligand (X-ray structure analysis), and as 1,2,4,5-tetraphenylbenzene.

Kürzlich wurde über die Synthese [2,3] sowie die Strukturanalyse [3] von Bis(η^4 -cyclooctadien- μ -methyleniridium) (I) berichtet. Zwischen den Metallzentren existiert eine (wenn auch mit 260.3 pm auffallend kurze) Einfachbindung, so dass die Ir-Atome lediglich eine 16-Elektronen-Valenzschale erreichen. Dieser Umstand veranlasste uns dazu, Reaktionen von I mit geeigneten Donorliganden zu untersuchen, die zu edelgaskonfigurierten Spezies führen sollten.

Der Komplex I reagiert mit überschüssigem Diphenylacetylen in n-Hexan bei Raumtemperatur innerhalb von 20 min quantitativ ab. Die massenspektrometrische Untersuchung des Produktes beweist das Vorliegen eines Gemisches mehrerer Substanzen. Auf chromatographischem Wege konnten davon bislang farbloses $C_{30}H_{22}$ (II) und rotes $C_{32}H_{38}Ir_2$ (III) in reiner Form abgetrennt werden. Die Verbindung II, die in geringer Ausbeute entsteht, wurde anhand ihres 1H -NMR- und Massenspektrums sowie des Schmelzpunktes als 1,2,4,5-Tetraphenylbenzol identifiziert.

Die Zusammensetzung von III, dem Hauptprodukt der Reaktion, entspricht

*IX. Mitteilung siehe Ref. 1.

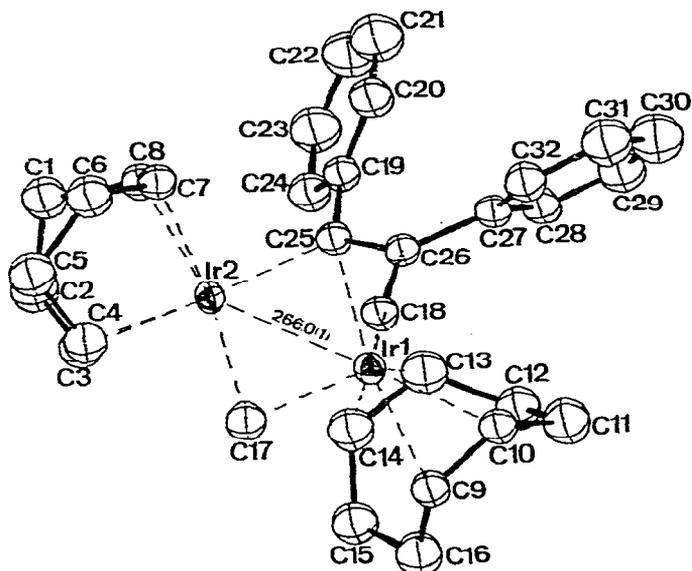


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung des Moleküls III.

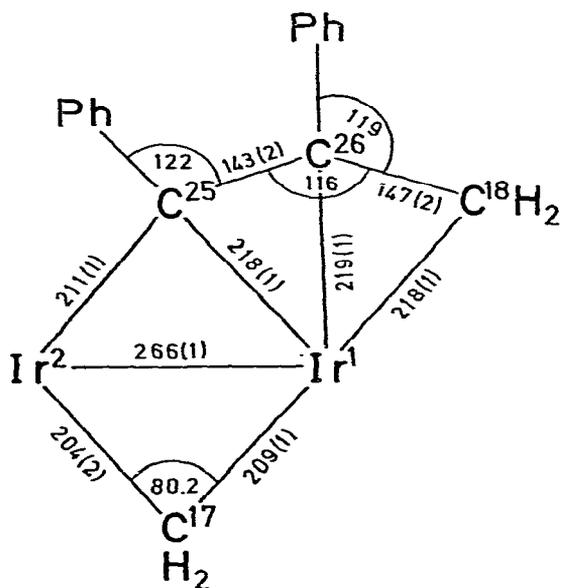


Fig. 2. Schematischer Strukturausschnitt von III.

einem 1/1-Addukt von I und C_2Ph_2 . Das sehr komplizierte 400 MHz- 1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) von III beweist eine im Gegensatz zu I völlig unsymmetrische, starre Struktur. Es ist nur mehr eine μ -Methylengruppe vorhanden, die als AM-System bei δ 10.17 und 11.0 ppm mit $^2J(AM)$ 6 Hz erscheint und gegenüber den μ - CH_2 -Protonen von I (7.78 ppm) stark tieffeldverschoben ist. Ferner belegt eine Signalgruppe zwischen 6.8 und 7.6 ppm das Vorliegen zweier unterschiedlicher Phenylringe.

Anhand der Röntgenbeugungsanalyse (vgl. Fig. 1) wurde III als Bis(η^4 -cyclo-octadien)- μ -methylen- μ - η^1, η^3 -1,2-diphenylallyl-diiridium identifiziert. Darin weist das Ir(1)-Atom formal eine 18-, das Ir(2)-Atom eine 16-Elektronenkonfiguration auf. Wichtige Abstände (in pm, Standardabweichungen in Klammern) und Winkel sind im Schema des zentralen Molekülteils in Fig. 2 wiedergegeben. Der Ir—Ir-Abstand sowie die Ir— μ -CH₂-Abstände sind im Vergleich zu I etwas aufgeweitet. Die Abstände der gegenüber Ir(1) als η^3 -Allyleinheit fungierenden Atome C(25), C(26) und C(18) zu Ir(1) sind fast exakt gleich gross; die Länge der Ir(2)—C(25)- σ -Bindung (η^1 -Allyliridium-Einheit) ist etwas geringer. Der Komplex III kann als "Einschiebungsprodukt" von Diphenylacetylen in eine Ir— μ -CH₂-Bindung von I aufgefasst werden. Über Insertionen ähnlicher Art an Eisen-, Ruthenium- und Osmium-Komplexen wurde unlängst von anderer Seite berichtet [4,5].

Offensichtlich stellt III ein Zwischenprodukt auf dem Wege zu II dar, dessen Bildung über die Einschiebung eines zweiten Diphenylacetylen in eine noch intakte Ir— μ -CH₂-Bindung von III und nachfolgende Kombination beider Allylliganden unter Wasserstoffübertragung bzw. Dehydrierung erklärt werden kann.

In den Eluaten der Chromatographie des Produktgemisches der Reaktion von I mit C₂Ph₂ wurden ferner massenspektrometrisch neben C₆Ph₆ (*m/z* 534) weitere Ir-Komplexe bei *m/z* 670 (möglicherweise CODIrC₅HPh₄) und 958* (formal [CODIrC₂Ph₂]₂) sowie höherkernige Spezies nachgewiesen. Ihre Reinigung und Identifizierung steht noch aus.

Die Reaktion von I mit Hexin-3 verläuft etwas langsamer, führt aber ebenfalls zu einem komplexen Produktgemisch. Aus diesem wurde bisher lediglich die Verbindung C₃₄H₅₄Ir₂ [formal (COD)₂Ir₂(C₆H₁₀)₃] analysenrein isoliert, deren Struktur noch unbekannt ist, die jedoch laut NMR-Spektrum keine μ -CH₂-Liganden mehr enthält.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter Schutzgas durchgeführt werden. Zu einer Suspension von 310 mg (0.49 mmol) I in 25 cm³ n-Hexan gibt man bei 20°C unter Rühren 440 mg (2.47 mmol) Diphenylacetylen. Nach 15 min ist eine dunkelbraune Lösung entstanden. Man lässt noch ca. 15 h stehen, engt ein und chromatographiert an Al₂O₃ (5% H₂O) bei -10°C über eine 50 cm lange und 1 cm weite Säule. Mit n-Hexan wird eine gelbe, auseinandergezogene Zone eluiert, die III und nicht umgesetztes C₂Ph₂ enthält. Letzteres kristallisiert nach Einengen der Lösung auf ca. 50 cm³ bei -78°C aus. Nach weiterem Einengen auf etwa 15 cm³ erhält man bei -78°C 220 mg (0.27 mmol; 56%) ziegelrote Nadeln von III; Zers. ab 173°C. (Gef.: C, 47.52; H, 4.73; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf ¹⁹³Ir, 808. C₃₂H₃₈Ir₂ ber.: C, 47.62; H, 4.75%; Mol.-Masse, 807.09).

Röntgenbeugungsanalyse von III: Triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$; a 1035.2(5), b 1398.6(5), c 924.7(1) pm, α 100.36(1), β 94.26(1), γ 89.11(1)°. Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁, Mo- K_{α} ; es wurden 3137 unabhängige Reflexe für die Strukturbestimmung berücksichtigt. Anisotrope Verfeinerung, R 5.1%.

*bezogen auf ¹⁹³Ir.

Mit Hexan/Toluol (5/1) lässt sich bei der Chromatographie eine braune, mit reinem Toluol sodann eine schwarzrote Zone eluieren. Vereinigt man beide, zieht das Solvens ab und versetzt mit wenig Ether, so hinterbleibt ein grauer Rückstand. Nach Umkristallisation desselben aus Ether erhält man 40 mg (0.10 mmol; 21%) farbloses, kristallines II.

Dank. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen, der Firma Degussa, Hanau, für eine wertvolle Sachspende.

Literatur

- 1 J. Müller, W. Hähnlein und B. Passon, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- 2 G.F. Schmidt, E.L. Muetterties, M.A. Beno und J.M. Williams, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 78 (1981) 1318.
- 3 J. Müller, B. Passon und J. Pickardt, J. Organometal. Chem., 228 (1982) C51.
- 4 A.F. Dyke, S.A.R. Knox, P.J. Naish und G.E. Taylor, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1980) 803.
- 5 A.D. Clauss, J.R. Shapley und S.R. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 7387.