

Preliminary communication

π -OLEFIN-IRIDIUM-KOMPLEXE

**VIII*. SYNTHESE, EIGENSCHAFTEN UND STRUKTUR 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 21. Dezember 1981)

Summary

Bis(η^4 -cyclooctadiene- μ -methyleneiridium), which has been described by Muetterties et al., was obtained by reaction of $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ with CH_3Li in the presence of excess COD (= 1,5-cyclooctadiene). The X-ray structure analysis shows a planar ligand arrangement around the iridium atoms with unsymmetrical methylene bridges (C_i symmetry). The Ir—Ir distance of 260.3 pm as well as the chemical properties prove a single metal—metal bond.

Der Verlauf der Reaktionen von $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (I) [1] (COD = 1,5-Cyclooctadien) mit Methyllithium in Gegenwart von Cyclooligoolefinen hängt stark von letzteren ab. So entsteht mit 1,3-Cyclohexadien (η^4 -1,3-Cyclohexadien)-(η^4 -COD) IrCH_3 [2], während mit 6,6-Dimethylfulven (η^4 -COD)[1-5- η -(2-propenyl)cyclopentadienyl]iridium gebildet wird [3]. Völlig unerwartet lieferte nun das System I/ CH_3Li /COD in Hexan oder Ether neben mehreren zersetzlichen, einkernigen Iridiumverbindungen einen leicht abtrennbaren, stabilen Zweikernkomplex der Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Ir}_2$ (II). Aufgrund der spektroskopischen Daten sowie der Röntgenbeugungsanalyse handelt es sich um Bis(η^4 -1,5-cyclooctadien- μ -methylene-iridium). Der Komplex II erwies sich als identisch mit einer kürzlich von Muetterties et al. beschriebenen und durch Umsetzung von I allein mit CH_3Li in Ether erhaltenen Verbindung [4]; die Anwesenheit von freiem COD bei der Reaktion ist also nicht erforderlich, erhöht jedoch nach unseren Untersuchungen merklich die Ausbeute an II. Der Syntheseweg zu II liefert erneut ein Beispiel dafür, dass μ -Methylen-Liganden in

*VII. Mitteilung: siehe Ref. 3.

Übergangsmetallkomplexen offensichtlich auch durch H-Transfer aus intermediär auftretenden Metallmethyl-Einheiten gebildet werden können [5].

Die orangefarbenen Nadeln von II verfärben sich unter N_2 ab $158^\circ C$ schwarz ohne zu schmelzen. Sie lösen sich gut in Benzol oder Toluol, mässig gut in Ether und schlecht in Hexan; die Lösungen sind luftempfindlich. Im Massenspektrum erscheint das Molekül-Ion bei $m/z = 630$ (bezogen auf ^{193}Ir), die Basispeak-Gruppe liegt um $m/z = 594$. Übergangssignale (erhalten mittels der "linked-scan"-Technik im U_A/B -Mode) beweisen, dass das Molekül-Ion eine bzw. gekoppelt zwei CH_4 -Einheiten abspaltet, wobei es sich um die Eliminierung der $\mu-CH_2$ -Liganden unter Wasserstoffübertragung aus den COD-Methylengruppen handeln sollte.

Im Gegensatz zu anderslautenden Literaturangaben [4] beobachten wir im 1H -NMR-Spektrum (80 MHz, Benzol- d_6) lediglich drei Singulets; das typisch im Tieffeldbereich bei δ 7.78 ppm (4H) auftretende scharfe Signal ist den $\mu-CH_2$ -Protonen zuzuordnen; die etwas breiteren Resonanzen bei 4.62 (8H, olefinisch) und 2.06 ppm (16H, Methylen) sind charakteristisch für η^4 -COD-Liganden an Metallzentren in symmetrischer Umgebung. Beim Abkühlen deutet sich eine allmähliche Vergrößerung der Halbwertsbreite des $\mu-CH_2$ -Signals relativ zu den übrigen Resonanzen an (verfolgt bis $-65^\circ C$ in Toluol- d_8), ansonsten bleibt das Spektrum unverändert.

Gemäss der Röntgenbeugungsanalyse von II (vgl. Fig. 1) liegen die Iridium- und die μ -Methylen-C-Atome sowie die Mittelpunkte der C=C-Bindungen der COD-Liganden in einer Ebene; das Molekül weicht jedoch von der zu erwartenden D_{2h} -Symmetrie aus bislang unbekanntem Gründen ab. Die Ir- μ -C-Abstände sind symmetrisch verzerrt, d.h. $d(Ir-C9) = d(Ir'-C9') = 203(2)$ pm und $d(Ir-C9') = d(Ir'-C9) = 194(2)$ pm; ähnliche Abweichungen gelten für die Ir-(COD)-Abstände, es resultiert C_i -Symmetrie. Die Ir-C9-Ir-Winkel betragen 81.7° , offenbar ein typischer Wert für $\mu-CH_2$ -Komplexe [6].

Der Ir-Ir'-Abstand ist mit 260.3 pm auffallend kurz; die bislang beobachteten Werte für Ir-Ir-Einfachbindungen bewegen sich zwischen 267 und

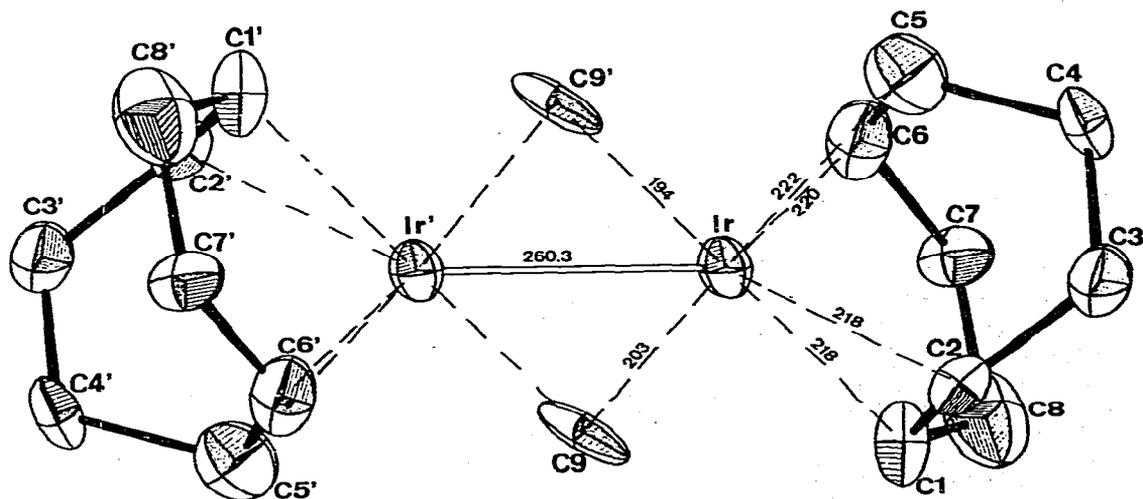


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung des Moleküls II.

298 pm. Aufgrund des Diamagnetismus käme allerdings als Alternative für II nur eine Dreifachbindung in Betracht; damit würden beide Ir-Atome der Edelgasregel gehorchen, wie wir sie bislang allgemein bei π -Olefin-Iridium-Komplexen bestätigt fanden [2,3,7]. Gegen eine Ir=Ir-Bindung sprechen jedoch drei Argumente: 1. Der Bindungsabstand wäre immer noch relativ lang, für eine Ir=Ir-Bindung wurde z.B. ein Abstand von 255 pm gefunden [8]; 2. die planare Ligandenanordnung um die Ir-Atome legt dsp^2 -Hybridisierung und damit eine 16-Elektronenvalenzschale für jedes Metallatom nahe; 3. Versuche zur Einführung einer oder zweier weiterer μ -CH₂-Gruppen durch Umsetzung von II mit Diazomethan blieben entgegen dem für Metall-Metall-Mehrfachbindungen zu erwartenden Verhalten [9] ohne Erfolg. Der Existenz einer Ir-Ir-Einfachbindung in II ist deshalb Vorzug zu geben. Der kurze Bindungsabstand sollte durch die Methylenbrücken bedingt sein.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter Schutzgas durchgeführt werden. Zu einer Suspension von 0.96 g (1.43 mmol) I [1] in 70 cm³ Ether gibt man unter Rühren bei -78°C 0.5 cm³ COD und 3 cm³ (entspr. 4.5 mmol) einer etherischen CH₃Li-Lösung mit $c(\text{CH}_3\text{Li})$ 1.5 mol/dm³. Man hält die rotbraune Reaktionsmischung 4 h bei -50 bis -40°C und lässt dann auf Raumtemperatur erwärmen. Das Solvens und überschüssiges COD werden vollständig abgezogen, den Rückstand eluiert man in mehreren Portionen mit insgesamt 300 cm³ Hexan und filtriert jeweils über eine 5 cm hohe und 3 cm weite Schicht von Al₂O₃ (5% H₂O). Bereits beim Einengen der dunkelrotbraunen Hexanlösung auf ca. 30 cm³ tritt Kristallisation ein, die bei -78°C vervollständigt wird. Rekristallisation aus Toluol/Hexan unter Tiefkühlung liefert 310 mg (0.49 mmol; 34%) reines II. (Gef.: C, 34.22; H, 4.41; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf ¹⁹³Ir, 630. C₁₈H₂₈Ir₂ ber.: C, 34.38; H, 4.49%; Mol.-Masse, 628.86).

Röntgenbeugungsanalyse von II: Triklin, $P\bar{1}$, $Z = 1$; a 647.2(8), b 754.6(8), c 847.8(9) pm, α 93.09(9), β 95.42(9), γ 95.99(9)°. Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁, Mo-K α ; von 2386 unabhängigen Reflexen wurden 1964 mit $I \geq 2\sigma(I)$ für die Strukturbestimmung verwendet. Anisotrope Verfeinerung, R 6.9%.

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

Literatur

- 1 G. Winkhaus und H. Singer, Chem. Ber., 99 (1966) 3610.
- 2 J. Müller und H. Menig, J. Organometal. Chem., 191 (1980) 303.
- 3 J. Müller, R. Stock und J. Pickardt, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 1219.
- 4 G.F. Schmidt, E.L. Muetterties, M.A. Beno und J.M. Williams, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 78 (1981) 1318.
- 5 R.A. Andersen, R.A. Jones, G. Wilkinson, M.B. Hursthouse und K.M. Abdul Malik, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1977) 865.
- 6 W.A. Herrmann, C. Krüger, G. Goddard und I. Bernal, Angew. Chem., 89 (1977) 342; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 334.

- 7 J. Müller, H. Menig und P.V. Rinze, *J. Organometal. Chem.*, 181 (1979) 387; J. Müller, W. Hähnlein, H. Menig und J. Pickardt, *ibid.*, 197 (1980) 95.
- 8 P.L. Bellon, C. Benedicenti, G. Caglio und M. Manassero, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 946.
- 9 A.D. Clauss, P.A. Dimas und J.R. Shapley, *J. Organometal. Chem.*, 201 (1980) C31; L. Messerle und M.D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7789; W.A. Herrmann und C. Bauer, *J. Organometal. Chem.*, 204 (1981) C21;