

Preliminary communication

π -OLEFIN-IRIDIUM-KOMPLEXE

XII*. UMSETZUNG VON CHLORO-CYCLOOCTADIEN-METHYL- IMIDAZOYL-IRIDIUM MIT METHYL- ODER PHENYLLITHIUM; UNGEWÖHNLICHE BILDUNG EINES IRIDACYCLOPENTADIENYL-KOMPLEXES

JÖRN MÜLLER*, CORINNA HÄNSCH 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 19. Oktober 1983)

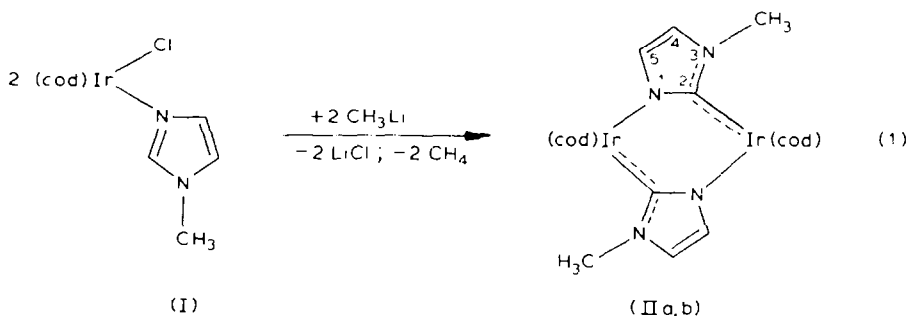
Summary

Reaction of CH_3Li with $(\text{cod})\text{Ir}(\text{mid})\text{Cl}$ (I) (cod = 1,5-cyclooctadiene; mid = 1-methylimidazole) in hexane yields a 1/1 mixture of two geometric isomers of $[(\text{cod})\text{IrL}]_2$ (IIa, IIb) where L is a μ -2,3-dihydro-1*H*-imidazole-1,2,2-triyl ligand. From the reaction of I with $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ a mixture is obtained of IIa, IIb, and a dinuclear complex containing a dibenzoiridacyclopentadienyl unit; the latter has been characterized crystallographically.

In einer vorangegangenen Arbeit [2] berichteten wir über die Einwirkung von CH_3Li auf $(\text{cod})\text{Rh}(\text{mid})\text{Cl}$ (cod = 1,5-Cyclooctadien; mid = 1-Methylimidazol), die über nicht isolierbares $(\text{cod})\text{Rh}(\text{mid})\text{CH}_3$ unter Methanabspaltung mit Orthometallierung in 2-Position der Imidazol-Ringe zu Bis(η -cyclooctadien- μ -2,3-dihydro-1*H*-imidazol-1,2,2-triylrhodium) führt. Bei der Umsetzung von CH_3Li mit $(\text{cod})\text{Ir}(\text{mid})\text{Cl}$ (I) [3] in Hexan beobachteten wir nun einen analogen Reaktionsverlauf. Das gemäss Gl. 1 gebildete, rotviolette Produkt II erwies sich jedoch laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als 1/1-Gemisch zweier geometrischer Isomere IIa und IIb, die sich chromatographisch soweit trennen liessen, dass zumindest IIa in reiner Form erhalten wurde.

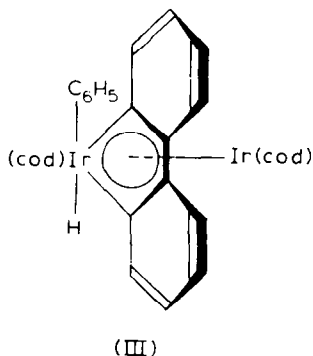
In den NMR-Spektren der Carbenkomplexe IIa und IIb erscheinen u.a. 4 Resonanzen (jeweils 2H) für die olefinischen cod-Protonen, was sich mit C_i - bzw. C_2 -Symmetrie der Moleküle vereinbaren lässt, womit eine koplanare Anordnung der Ligandensphären beider Ir-Atome ausscheidet. Die Existenz

*XI. Mitteilung siehe Ref. 1.



eines C_1 - und eines C_2 -Isomeren lässt sich am plausibelsten deuten, wenn man für jedes Ir-Atom planare Ligandenanordnung und für die N(1)-Atome der Brückenliganden pyramidale Geometrie annimmt. Die genaue Strukturzuordnung über eine Röntgenbeugungsanalyse scheiterte vorerst an der Gewinnung geeigneter Kristalle.

Die Umsetzung von I mit C_6H_5Li in Hexan führt ebenfalls zu einem 1/1-Gemisch von IIa und IIb, zusätzlich entsteht hier jedoch ein gelber, zweikerziger Komplex III, der chromatographisch gut abtrennbar ist und dessen nachstehend wiedergegebenes Strukturschema durch Röntgenbeugung (vgl. Fig. 1 und 2) und 1H -NMR-Spektrum ermittelt wurde.



In III bildet das Ir(2)-Atom mit den Atomen C(23), C(24), C(29) und C(34) eines *o*-Diphenylensystems (C(23)–C(34)) eine an das Ir(1)-Atom η^5 -gebundene, planare Iridacyclopentadienyl-Einheit mit folgenden Bindungsabständen (soweit nicht in Fig. 2 enthalten): Ir(1)–Ir(2), 276.7(1); Ir(1)–C(23), 227.5(6); Ir(1)–C(24), 233.1(6); Ir(1)–C(29), 231.1(6); Ir(1)–C(34), 233.5(7) pm. Jedes Ir-Atom trägt ferner einen η^4 -gebundenen cod-Liganden in der üblichen Bootform, wobei die betreffenden Ir–C-Abstände für Ir(1) im Mittel 214.3 ± 1.3 , für Ir(2) im Mittel 223.1 ± 1.8 pm betragen. Das Ir(2)-Zentrum ist überdies mit einem σ -gebundenen Phenylring (C(17)–C(22); Ir(2)–C(17), 213.3(7)) und einem Hydridoliganden verknüpft; letzterer gibt sich im 1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) durch ein scharfes Signal bei -10.90 ppm zu erkennen. Beide Ir-Atome weisen somit eine 18-Elektronen-Valenzschale auf. Wie aus Fig. 2 hervorgeht, wird die Äquidistanz der C–C-Abstände in der *o*-Diphenyleneinheit und damit aromatische Resonanz der Phenylenringe durch die Ausbildung des Iridacyclopentadienyl-Systems aufgehoben.

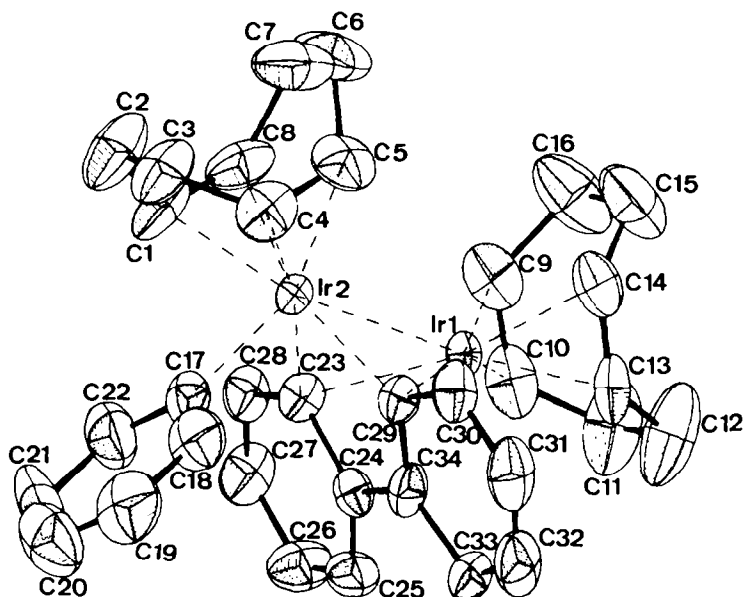


Fig. 1. ORTEP-Darstellung des Moleküls III (die H-Atome wurden weggelassen).

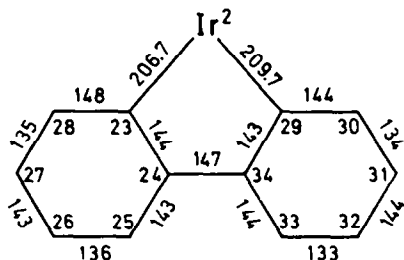


Fig. 2. Die Dibenzocyclopentadienyl-Einheit von III (Abstände in pm).

Während Metallacyclopentadienyl-Komplexe in grösserer Zahl bekannt sind [4] und auch im Falle des Iridiums bereits existieren [5,6], liegt in III das erste Dibenzometallacyclopentadienyl-System vor. Bislang wurden Metallacyclopentadienyl-Verbindungen fast ausschliesslich aus zwei (substituierten) Acetylenmolekülen und geeigneten reaktiven Metallkomponenten erhalten [4]. Die Synthese von III stellt demgegenüber ein interessantes Novum dar. Wenn auch über den Bildungsmechanismus noch Unklarheit herrscht, so scheint doch festzustehen, dass er über einen Orthoringschluss zweier Iridiumphenyl-Bausteine verläuft und nicht etwa eine Orthodimetallierung von Diphenyl (als Nebenkomponente in den verwendeten C_6H_5Li -Lösungen enthalten) einschliesst. So lässt sich im Produktgemisch der Umsetzung von I mit CH_3Li in Gegenwart von Diphenyl kein zu III analoger Komplex nachweisen. Andererseits ist die Entstehung von III nicht an das Vorhandensein des Imidazol-Liganden im Edukt I geknüpft, denn III lässt sich auch als eines der Produkte der Reaktion von $[(cod)IrCl]_2$ mit C_6H_5Li identifizieren.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter Schutzgas durchgeführt werden.

(1) *Umsetzung von I mit CH₃Li*. Zu einer Suspension von 627 mg (1.5 mmol) I in 20 ml Hexan gibt man unter Rühren bei -78°C 1.9 ml etherische CH₃Li-Lösung mit $c(\text{CH}_3\text{Li})$ 1.6 mol/l und lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wobei eine orangefarbene Lösung entsteht. Diese wird über Al₂O₃ (5% H₂O) unter Nachwaschen mit Hexan filtriert; nach Abziehen des Solvens verbleiben 270 mg orangeroter Feststoff. Anschliessend wird an Al₂O₃ (5% H₂O) über eine 50 cm lange, 1.5 cm weite Säule bei -20°C chromatographiert. Mit Hexan lässt sich zunächst eine gelbe Fraktion eluieren, die 60 mg eines gelben Öls liefert, das laut Massenspektrum C₁₇H₂₅Ir enthält, möglicherweise (η^4 -Cyclooctadien)(η^4 -cyclooctatrien)methyliridium. Mit Hexan/Toluol (2/8) wird anschliessend eine rotviolette Zone eluiert, aus der nach Einengen und Abkühlen auf -78°C das 1/1-Isomerengemisch IIa/IIb (200 mg; 35%) kristallisiert; Zers. ab 170°C . (Gef.: C, 37.54; H, 4.33; N, 7.06; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf ¹⁹³Ir, 764. C₂₄H₃₄Ir₂N₄ ber.: C, 37.78; H, 4.49; N, 7.34%; Mol.-Masse, 763.00). Bei einer erneuten Chromatographie des Isomerengemisches mit Hexan/Toluol (2/5) unter sonst gleichen Bedingungen lässt sich aus dem ersten Drittel der rotvioletten Zone reines IIa isolieren.

¹H-NMR-Spektrum (270 MHz; C₆D₆; δ -Werte) von IIa; 7.01 (d, 2H), H⁵; 6.27 (d, 2H), H⁴; 4.26 (m, br., 4H), 3.88 (m, 2H), 3.65 (m, 2H), cod (olefinisch); 3.24 (s, 6H), CH₃; 2.48 (m, br., 8H), 2.15 (m, 4H), 1.82 (m, 4H), cod (CH₂).

¹H-NMR-Spektrum (270 MHz; C₆D₆; δ -Werte) von IIb: 6.87 (d, 2H), H⁵; 6.31 (d, 2H), H⁴; 4.59 (m, 2H), 3.88 (m, 2H), 3.73 (m, br., 4H), cod (olefinisch); 3.33 (s, 6H), CH₃; 2.48 (m, br., 8H), 2.15 (m, 4H), 1.82 (m, 4H), cod (CH₂).

(2) *Reaktion von I mit C₆H₅Li*. Umsetzung und Aufarbeitung wie bei 1. Ansatz: 418 mg (1 mmol) I in 20 ml Hexan, 2 mmol C₆H₅Li (etherische Lösung mit $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{Li})$ 1.4 mol/l). Die Chromatographie an Al₂O₃ (5% H₂O; Säule 30 cm lang, 1.5 cm weit) liefert mit reinem Hexan eine hellgelbe Zone, aus der ca. 40 mg Diphenyl erhalten werden; mit Hexan/Toluol (5/2) wird sodann eine intensiv gelbe Fraktion eluiert, aus der unter Tiefkühlung gelbes η^5 -{1-(η^4 -Cyclooctadien)-1-hydrido-1-phenyl-dibenzo[*b,d*] iridacyclopentadienyl} η^4 -cyclooctadieniridium(*Ir-Ir*) (III) (60–90 mg; 14–22%) kristallisiert; Zers. ab 190°C . (Gef.: C, 49.05; H, 4.51; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf ¹⁹³Ir, 832. C₃₄H₃₈Ir₂ ber.: C, 49.14; H, 4.61%; Mol.-Masse, 831.11). Mit Hexan/Toluol (2/5) lässt sich schliesslich eine rotviolette Zone eluieren, die das 1/1-Isomerengemisch IIa/IIb enthält (140 mg; 37%).

¹H-NMR-Spektrum (270 MHz; C₆D₆; δ -Werte) von III: 7.43 (m, 2H), 6.99 (m, 4H), 6.76 (m, 4H), 6.63 (m, 3H), aromatische H; 4.19 (m, 2H), 3.69 (m, 2H), 2.89 (m, 2H), 2.65 (m, 2H), cod (olefinisch); 2.23 ("s", br., 4H), 1.93 ("s", br., 8H), 1.65 (m, 4H), cod (CH₂); -10.90 (s, 1H), Ir-H.

Röntgenbeugungsanalyse von III*: Triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$; a 1229.6(5), b 1376.1(5), c 1012.3(5) pm, α 104.91(5), β 121.73(5), γ 92.31(5)^o. Vierkreis-

*Der vollständige Datensatz wurde hinterlegt beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD 50625.

diffraktometer Syntex $P2_1$, Mo- K_α ; es wurden 3585 unabhängige Reflexe mit $2\theta \leq 45^\circ$ für die Strukturbestimmung berücksichtigt. Anisotrope Verfeinerung, $R = 3.47\%$.

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 und B. Passon, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1358.
- 2 J. Müller und R. Stock, Angew. Chem., im Druck.
- 3 G. Zassinovich, G. Mestroni und A. Camus, J. Organomet. Chem., 91 (1975) 379.
- 4 Vgl. die Literaturübersicht in: H. Yamazaki, K. Yasufuku und Y. Wakatsuki, Organometallics, 2 (1983) 726.
- 5 P.A. Corrigan, R.S. Dickson, G.D. Fallon, L.J. Michel und C. Mok, Aust. J. Chem., 31 (1978) 1937.
- 6 M. Angoletta, P.L. Bellon, F. Demartin und M. Manassero, J. Chem. Soc. Dalton, (1981) 150.