

## $\pi$ -Olefin-Iridium-Komplexe

### XIV \*. Synthese, Struktur und Reaktivität von $\mu_2$ - $\eta^2$ -Trimethylsilylethinyl-Komplexen des Rhodiums und Iridiums \*\*

Jörn Müller \*, Matthias Tschampel und Joachim Pickardt

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

(Eingegangen den 14. April 1988)

#### Abstract

The reaction of  $[(cod)MCl]_2$  (cod = cycloocta-1,5-diene) with bis(trimethylsilyl)acetylene gives the  $\mu_2$ - $\eta^2$ -alkynyl complexes  $[(cod)MC\equiv CSiMe_3]_2$  (I: M = Ir; II: M = Rh); the formation of II requires addition of  $CH_3Li$ . X-ray crystallography of I shows that the alkynyl ligands are bent and the two  $IrC\equiv CSiMe_3$  units are folded along the Ir–Ir axis; the Ir–Ir distance is non-bonding. The dinuclear compounds are cleaved by  $PMe_3$  to form mononuclear species with  $\sigma$ -alkynyl ligands. Cleavage of I with cod yields (cod)Ir(2,3,4,9,10- $\eta$ -bicyclo[3.3.1]non-2-en-4-yl-9-trimethylsilylmethylene) (VI) with a novel bicyclic ligand system originating from transfer of the alkynyl group to the eight-membered ring. The structure of VI was also determined by X-ray crystallography. Characteristic spectroscopic data of the new compounds are described.

#### Zusammenfassung

Die Umsetzung von  $[(cod)MCl]_2$  (cod = Cycloocta-1,5-dien) mit Bis(trimethylsilyl)acetylen liefert die  $\mu_2$ - $\eta^2$ -Alkynyl-Komplexe  $[(cod)MC\equiv CSiMe_3]_2$  (I: M = Ir; II: M = Rh); zur Bildung von II ist Zusatz von  $CH_3Li$  erforderlich. Die Röntgenstrukturanalyse von I zeigt, dass die Alkynylliganden gewinkelt und die beiden  $IrC\equiv CSiMe_3$ -Einheiten entlang der Ir–Ir-Achse gefaltet sind; der Ir–Ir-Abstand ist nichtbindend. Die zweikernigen Verbindungen werden durch  $PMe_3$  unter Bildung von einkernigen Spezies mit  $\sigma$ -gebundenen Alkynylliganden gespalten. Die

\* XIII. Mitteilung; siehe Ref. 2.

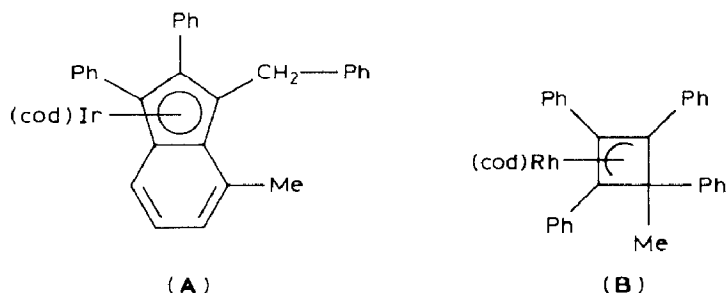
\*\* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

Spaltung von I mit COD liefert  $(\text{cod})\text{Ir}(2,3,4,9,10\text{-}\eta\text{-bicyclo}[3.3.1]\text{non-2-en-4-yl-9-trimethylsilylmethylen})$  (VI) mit einem neuartigen bicyclischen Ligandensystem, das durch Übertragung der Alkynylgruppe auf den Achtring entsteht. Die Struktur von VI wurde ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Charakteristische spektroskopische Daten der neuen Verbindungen werden beschrieben.

## Einleitung

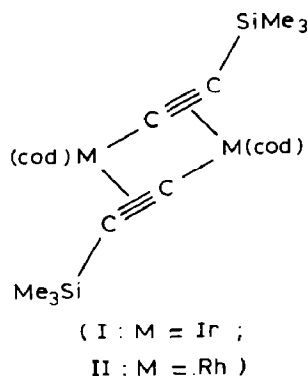
Alkine gehören zu den variationsreichsten Reaktanden in der Organometallchemie [1]. Monomere Alkine können  $\sigma$ -gebunden als Alkynyl-Liganden und  $\pi$ -gebunden als  $\eta^2$ -Alkineinheiten koordiniert sein oder beide Bindungsformen zeigen; sie können mehrere Metallatome in unterschiedlicher Weise verbrücken. Besonders vielfältige Möglichkeiten resultieren aus Oligomerisierungen von Acetylenen an Metallzentren, wobei etwa Butadien-, Cyclobutadien-, Metallacyclopentadienyl-, Cyclopentadienon-, Chinon-, Cyclohexadienyl- oder Benzol-Komplexe entstehen können. Die Reaktivität von Alkinen hängt dabei in komplexer Weise von zahlreichen Faktoren ab, so daß Vorhersagen über den Reaktionsablauf nur schwer zu treffen sind.

Im Rahmen systematischer Untersuchungen befassen wir uns seit einiger Zeit mit Reaktionssystemen der Art  $[(\text{cod})\text{MCl}]_2/\text{RC}\equiv\text{CR}/\text{CH}_3\text{Li}$  (bzw. R Li) mit  $\text{M} = \text{Rh}$  und  $\text{Ir}$  ( $\text{cod} = \text{Cycloocta-1,5-dien}$ ). Dabei offenbarten sich sowohl Unterschiede im Verhalten der Homologen Rhodium und Iridium als auch eine starke Beeinflussung der Produktbildung durch die Gruppen R am Alkin. So entsteht im Fall  $\text{R} = \text{Phenyl}$  und  $\text{M} = \text{Ir}$  auf sehr ungewöhnlichem Wege der edelgaskonfigurierte Indenyl-Komplex **A** [2], während die Reaktion für  $\text{M} = \text{Rh}$  eine Verbindung zwar analoger Zusammensetzung, jedoch stark abweichender Struktur (**B**) mit 16-Elektronen-Konfiguration am Metall liefert [3]. Über anders verlaufende Cyclisierungen mit Dialkylacetylenen wird demnächst berichtet. Die vorliegende Arbeit beschreibt entsprechende Umsetzungen mit Bis(trimethylsilyl)acetylen.



## Ergebnisse und Diskussion

Bei mehrstündigem Erwärmen von  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$  [4] mit Bis(trimethylsilyl)acetylen in Hexan bildet sich unter Eliminierung von Trimethylchlorsilan der leicht isolierbare, orangefarbene Komplex I. Behandelt man  $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$  [5] in gleicher Weise, so findet keine Reaktion statt; erst nach Umsetzung mit Methylolithium in Ether und nachfolgendem Zusatz des Alkins entsteht die zu I analoge gelbe Verbindung II.



Offensichtlich bildet  $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$  mit  $\text{CH}_3\text{Li}$  unter  $\text{LiCl}$ -Abspaltung zunächst  $[(\text{cod})\text{Rh}-\mu\text{-CH}_3]_2$  [6], das dann mit dem Alkin unter Tetramethylsilan-Eliminierung zu II reagiert. Im Unterschied zu den einleitend zitierten Umsetzungen mit Diphenylacetylen gibt es im Fall der Trimethylsilylverbindung keine Anzeichen für eine Oligomerisierung des Alkins. Der Komplex I läßt sich auch aus  $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$  und  $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$  in Ether in Gegenwart von  $\text{CH}_3\text{Li}$  synthetisieren.

Während die relativ einfachen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von I und II (Tabelle 1) keine detaillierteren strukturellen Informationen liefern, lassen die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen in den IR-Spektren (KBr) bereits Rückschlüsse auf die Existenz von  $\mu_2$ - $\eta^2$ -Alkinylliganden in den Komplexen zu. Der Wert bei freien Alkinen beträgt  $2100\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$  und liegt bei  $\sigma$ -koordinierten Acetylenen nur geringfügig niedriger. Demgegenüber ist die  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Absorption in I ( $1830$ ) und II ( $1831\text{ cm}^{-1}$ ) stark herabgesetzt, was eine merkliche Verringerung der Bindungsordnung durch die zusätzliche  $\pi$ -Koordination zum gegenüberliegenden Metallatom anzeigt.

Die Röntgenstrukturanalyse, die am Beispiel von I durchgeführt wurde, ergab interessante Strukturmerkmale (Fig. 1, Tabelle 2–4) \*. Der Komplex kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Gitterkonstanten betragen  $a$  1175.4(5),  $b$  1223.2(9),  $c$  1925.3(12) pm,  $\alpha$  90,  $\beta$  101.94(5),  $\gamma$  90°. Auf einem Vierkreisdif-

Tabelle 1

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren <sup>a</sup> der Komplexe I–III ( $\delta$  in ppm)

Komplex	
I	4.59 (s(br), 8H, COD-CH); 2.30 (m, 8H, COD-CH <sub>2</sub> ); 1.89 (m, 8H, COD-CH <sub>2</sub> ); 0.33 (s, 18H, SiMe <sub>3</sub> )
II	5.02 (s(br), 8H, COD-CH); 2.22 (m, 8H, COD-CH <sub>3</sub> ); 1.97 (m, 8H, COD-CH <sub>2</sub> ); 0.31 (s, 18H, SiMe <sub>3</sub> )
III	3.36 (s(br), 4H, COD-CH); 2.30 (s(br), 8H, COD-CH <sub>2</sub> ); 1.36 ("t", 18H, PMe <sub>3</sub> ); 0.37 (s, 9, SiMe <sub>3</sub> )

<sup>a</sup> Bruker WH 270; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

\* Der vollständige Datensatz wurde hinterlegt beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD 53113.

Tabelle 2

Atomparameter von I <sup>a</sup>

Atom	x	y	z	B <sub>eq</sub>
Ir(1)	0.1816(1)	0.1573(1)	0.3180(1)	2.61
Ir(2)	0.0089(1)	0.2655(1)	0.4175(1)	2.88
Si(1)	0.9304(3)	0.2198(4)	0.9554(2)	3.17
Si(2)	0.8269(4)	0.3760(4)	0.2462(3)	4.09
C(11)	0.5195(13)	0.3421(17)	0.3972(9)	4.64
C(12)	0.5073(20)	0.1585(17)	0.4978(11)	5.67
C(13)	0.4156(17)	0.3783(17)	0.5266(8)	4.94
C(14)	0.2785(12)	0.2524(11)	0.4066(8)	2.92
C(15)	0.1788(12)	0.2588(12)	0.4143(8)	2.89
C(21)	-0.1961(29)	0.5049(23)	0.2820(16)	10.42
C(22)	-0.3138(18)	0.3054(21)	0.2288(14)	6.91
C(23)	-0.1256(23)	0.3941(28)	0.1626(11)	9.92
C(24)	-0.0544(13)	0.2950(14)	0.3043(8)	3.32
C(25)	0.0355(13)	0.2422(14)	0.3070(8)	3.64
C(31)	-0.1661(12)	0.2080(19)	0.4214(9)	5.49
C(32)	-0.1595(13)	0.3197(16)	0.4372(8)	4.00
C(33)	-0.1498(20)	0.3605(19)	0.5111(12)	6.64
C(34)	-0.0231(19)	0.3709(23)	0.5530(12)	7.30
C(35)	0.0595(15)	0.2967(19)	0.5283(8)	4.97
C(36)	0.0432(14)	0.1857(16)	0.5171(8)	4.07
C(37)	-0.0579(15)	0.1287(21)	0.5358(10)	6.24
C(38)	-0.1598(17)	0.1129(20)	0.4705(11)	5.97
C(41)	0.0956(13)	0.0253(14)	0.2559(8)	3.98
C(42)	0.1249(15)	0.1050(17)	0.2106(8)	4.48
C(43)	0.2249(16)	0.0918(17)	0.1751(9)	4.80
C(44)	0.3388(16)	0.0675(19)	0.2226(10)	5.83
C(45)	0.3465(13)	0.0949(12)	0.2965(8)	3.35
C(46)	0.3146(12)	0.0260(16)	0.3491(8)	4.19
C(47)	0.2627(16)	-0.0827(16)	0.3303(10)	4.96
C(48)	0.1589(18)	-0.0894(15)	0.2700(11)	5.25

<sup>a</sup> Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Ziffern.

fraktometer wurden mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung 6271 unabhängige Reflexe mit 2θ<sub>max</sub> 60° vermessen, von denen 4215 mit  $I > 2\sigma(I)$  für die Strukturbestimmung verwendet wurden; anisotrope Verfeinerung,  $R = 5.8\%$ .

Das Molekül weist annähernd C<sub>2</sub>-Symmetrie auf. Der Ir–Ir-Abstand ist mit 334 pm nichtbindend. Besonders hervorzuheben ist der Umstand, daß das aus den Metallatomen und den verbrückenden Alkinyleinheiten bestehende System nicht eben ist. Vielmehr schließen die durch die Atome Ir(1), Ir(2), C(14), C(15) bzw. Ir(1), Ir(2), C(24), C(25) aufgespannten Ebenen einen Winkel von 129° ein, so daß eine Art Faltblattstruktur entsteht. Demgemäß sind die π-Bindungen zu den COD-Liganden von der Ir–Ir-Achse zu der von den Alkynylgruppen abgewandten Seite hin abgewinkelt. Damit unterscheidet sich I nicht nur von [(cod)IrCl]<sub>2</sub> (planarer Ir<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Vierring [7]), sondern auch von den anderen bislang strukturell charakterisierten μ<sub>2</sub>-η<sup>2</sup>-Alkynyl-Komplexen; so wurden z.B. in Verbindungen wie [CpFe(CO)<sub>2</sub>(C≡CPh)CuCl]<sub>2</sub> [8], [Me<sub>2</sub>InC≡CMe]<sub>n</sub> [9] oder [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>ZrC≡CPh]<sub>2</sub> [10] stets planar verbrückte Einheiten gefunden.

Tabelle 3

Bindungslängen (pm) von I <sup>a</sup>

Ir(1)–Ir(2)	333.9(1)	C(14)–C(15)	121(2)
Ir(1)–C(14)	218(1)	C(24)–C(25)	123(2)
Ir(1)–C(15)	224(2)	C(31)–C(32)	140(3)
Ir(1)–C(25)	198(2)	C(31)–C(38)	149(3)
Ir(1)–C(41)	213(2)	C(32)–C(33)	149(3)
Ir(1)–C(42)	213(2)	C(33)–C(34)	155(3)
Ir(1)–C(45)	220(1)	C(34)–C(35)	148(3)
Ir(1)–C(46)	224(2)	C(35)–C(36)	138(3)
Ir(2)–C(15)	201(1)	C(36)–C(37)	148(2)
Ir(2)–C(24)	218(2)	C(37)–C(38)	156(3)
Ir(2)–C(25)	223(2)	C(41)–C(42)	140(2)
Ir(2)–C(31)	219(2)	C(41)–C(48)	159(2)
Ir(2)–C(32)	219(1)	C(42)–C(43)	149(2)
Ir(2)–C(35)	213(2)	C(43)–C(44)	149(3)
Ir(2)–C(36)	212(2)	C(44)–C(45)	145(2)
Si(2)–C(21)	176(3)	C(45)–C(46)	143(2)
Si(2)–C(22)	184(2)	C(46)–C(47)	148(3)
Si(2)–C(23)	182(2)	C(47)–C(48)	150(3)
Si(2)–C(24)	188(1)		

<sup>a</sup> Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Ziffer.

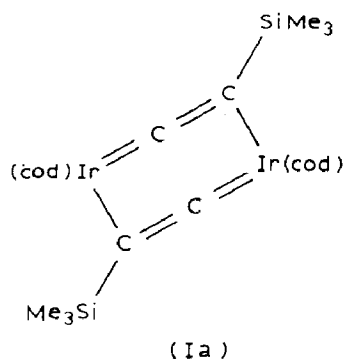
Eine weitere strukturelle Besonderheit weisen die Alkinylliganden selbst auf. Während die Ir–C≡C-Anordnungen nahezu linear sind, sind die Bindungen zu den Si-Atomen mit 146° von diesen Achsen deutlich abgewinkelt. Vergleichbare Winkel wurden bislang lediglich bei [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>ZrC≡CPh]<sub>2</sub> beschrieben, für das eine vinylidenartige Resonanzstruktur diskutiert wurde [10]. Für eine Grenzform Ia würden überdies die mit ca. 200 pm relativ kurzen Ir–σ-C-Abstände sprechen (für eine Iridium–Phenyl-Bindung hatten wir einen Ir–C-Abstand von 213 pm gemessen [11]). Andererseits belegen die C≡C-Bindungslängen in I mit ca. 122 pm exakt Dreifachbindungscharakter, so daß der Form Ia nur geringes Gewicht beizumessen und die Abwinkelung der SiMe<sub>3</sub>-Substituenten vermutlich auf sterische Ursachen zurückzuführen ist.

Tabelle 4

Wichtige Bindungswinkel (°) von I <sup>a</sup>

C(24)–C(25)–Ir(1)	176(1)	C(41)–Ir(1)–C(42)	38.2(6)
C(14)–C(15)–Ir(2)	175(1)	C(46)–Ir(1)–C(45)	37.5(6)
C(15)–C(14)–Si(1)	146(1)	C(32)–Ir(2)–C(31)	37.2(6)
C(25)–C(24)–Si(2)	146(1)	C(36)–Ir(2)–C(35)	38.0(8)
Ir(1)–C(15)–Ir(2)	103.4(6)	C(41)–Ir(1)–Ir(2)	110.4(4)
Ir(1)–C(25)–Ir(2)	104.7(6)	C(42)–Ir(1)–Ir(2)	124.7(5)
C(14)–Ir(1)–C(15)	31.9(5)	C(45)–Ir(1)–Ir(2)	155.4(4)
C(24)–Ir(2)–C(25)	32.3(5)	C(46)–Ir(1)–Ir(2)	127.3(4)
C(15)–Ir(1)–Ir(2)	35.9(4)	C(31)–Ir(2)–Ir(1)	125.4(5)
C(25)–Ir(2)–Ir(1)	35.0(4)	C(32)–Ir(2)–Ir(1)	153.7(4)
C(15)–Ir(1)–C(25)	68.7(5)	C(35)–Ir(2)–Ir(1)	124.7(5)
C(15)–Ir(2)–C(25)	68.3(6)	C(36)–Ir(2)–Ir(1)	108.2(5)

<sup>a</sup> Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Ziffer.



Trotz der aufgrund der sehr ähnlichen IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten anzunehmenden Strukturanalogie von I und II bestehen zwischen den Massenspektren der beiden Komplexe signifikante Unterschiede. Derartige Abweichungen sind allerdings nicht ungewöhnlich, sondern wurden von uns bereits häufig bei homologen Verbindungen der ersten, zweiten und dritten Übergangsperiode beobachtet. Im Spektrum von I erkennt man bevorzugt Verlust von Trimethylsilylacetylen und Wasserstoff; es treten lediglich drei Peakgruppen hervor mit jeweils intensivsten Signalen bei  $m/z$  794 ( $M^+$ ), 694 ( $M^+ - \text{HC}_2\text{SiMe}_3 - \text{H}_2$ ) und 594 ( $M^+ - 2\text{HC}_2\text{SiMe}_3 - 2\text{H}_2$ ; Basispeak). Bei II ist demgegenüber die

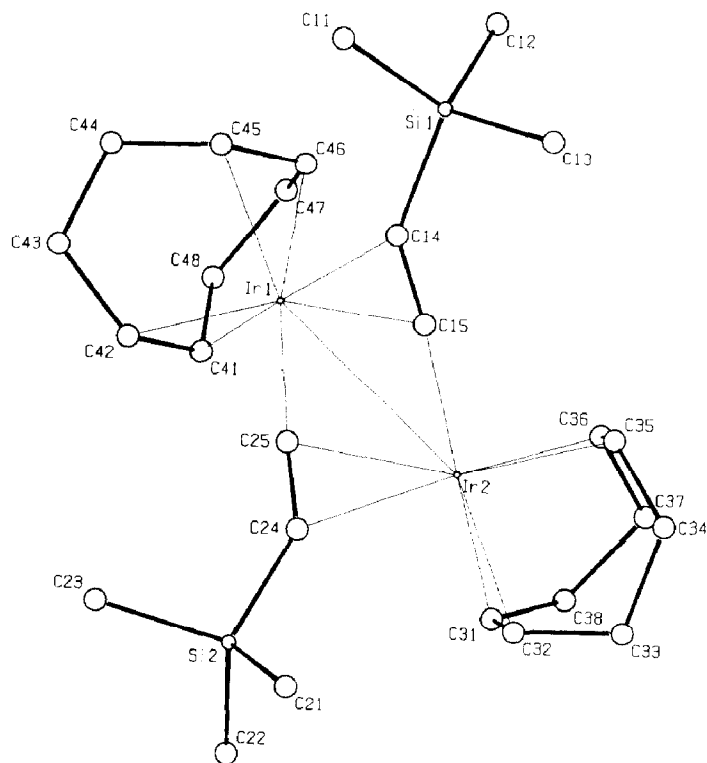
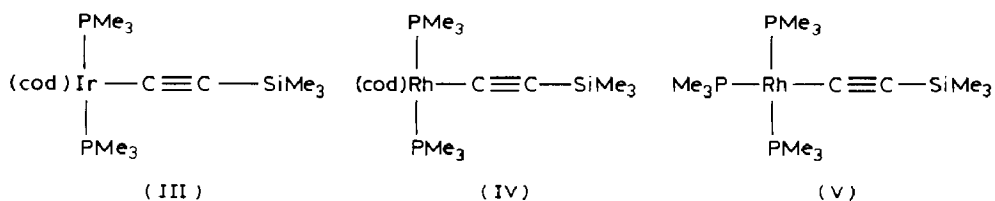


Fig. 1. Struktur des Moleküls I.

Abspaltung der COD-Liganden sowie Eliminierung von Trimethylsilan vorherrschend; den Basispeak bildet hier das Fragment-Ion  $m/z$  434 ( $M^+ - \text{COD} - \text{HSiMr}_3$ ).

Die zweikernigen  $\mu$ -Chloro(cyclooctadien)metall-Verbindungen des Rhodiums und Iridiums, die wie I und II 16-Elektronen-Komplexe repräsentieren, lassen sich durch geeignete  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donoren leicht spalten. Insofern überrascht es nicht, daß auch die  $\mu_2$ - $\eta^2$ -Alkynyl-Verbindungen unter Bildung einkerniger  $\sigma$ -Alkynyl-Komplexe spaltbar sind. Mit Trimethylphosphan reagieren I und II bereits bei tiefer Temperatur, wobei allerdings nur im Falle der Iridiumverbindung ein einheitlicher Komplex (III) mit Edelgaskonfiguration entsteht. Dagegen zeigen die Massen- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Produktes der Umsetzung von II mit  $\text{PMe}_3$ , daß ein Gemisch von IV und V im Verhältnis 1/3 vorliegt; auf eine Trennung von IV und V wurde verzichtet.



Im IR-Spektrum von III erscheint die der  $\text{C} \equiv \text{C}$ -Valenzschwingung entsprechende Bande bei dem für Verbindungen mit ausschließlich  $\sigma$ -gebundenen Alkynylgruppen

Tabelle 5

Atomparameter von VI <sup>a</sup>

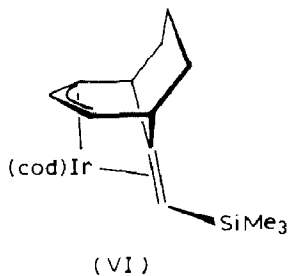
Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}$
Ir	0.0590(1)	0.2281(1)	0.8755(1)	2.74
Si	-0.0470(6)	0.1503(2)	0.6759(2)	3.71
C(1)	0.3027(18)	0.1485(8)	0.9342(6)	3.16
C(2)	0.1056(19)	0.1342(8)	0.9594(7)	3.32
C(3)	-0.0629(21)	0.1074(8)	0.9075(6)	3.67
C(4)	-0.0151(19)	0.0551(8)	0.8460(6)	3.25
C(5)	0.0421(23)	-0.0336(8)	0.8635(7)	4.14
C(6)	0.2377(25)	-0.0396(9)	0.9154(7)	4.39
C(7)	0.4138(20)	0.0060(7)	0.8893(6)	3.16
C(8)	0.3556(16)	0.0972(7)	0.8720(6)	2.67
C(9)	0.2087(26)	0.3416(9)	0.9209(7)	4.56
C(10)	0.0533(33)	0.3949(10)	0.9504(9)	5.97
C(11)	-0.1480(30)	0.3590(11)	0.9544(9)	6.09
C(12)	-0.1967(23)	0.2908(10)	0.9014(9)	4.80
C(13)	-0.1978(22)	0.3006(10)	0.8263(8)	4.50
C(14)	-0.1341(31)	0.3771(13)	0.7927(10)	6.56
C(15)	0.0912(34)	0.3861(11)	0.7913(8)	6.02
C(16)	0.2249(26)	0.3359(10)	0.8433(9)	5.11
C(17)	0.1579(18)	0.1022(7)	0.8173(6)	2.88
C(18)	0.1395(21)	0.1535(8)	0.7589(5)	3.33
C(19)	-0.3241(26)	0.1351(13)	0.6856(8)	5.88
C(20)	-0.0130(48)	0.2458(13)	0.6246(10)	7.44
C(21)	0.0378(27)	0.0628(10)	0.6233(8)	5.20

<sup>a</sup> Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Ziffern.

typischen Wert von  $2035\text{ cm}^{-1}$ . Im 70 eV-Massenspektrum ist das Molekül-Ion ( $m/z$  550,  $^{193}\text{Ir}$ ) Basispeak; es spaltet alternativ entweder  $\text{PMe}_3$  (474) und nachfolgend  $\text{HC}_2\text{SiMe}_3$  (376) sowie  $\text{H}_2$  (374; intensivstes Fragment-Ion) ab, oder die Fragmentierung beginnt mit dem Verlust von COD (442), an den sich  $\text{HC}_2\text{SiMe}_3$ -Eliminierung (344) anschließt.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Signal (Tabelle 1) für die olefinischen COD-Protonen ist aufgrund der durch die Phosphanliganden bedingten höheren Elektronendichte am Zentralmetall gegenüber I stark zu höherem Feld verschoben. Die  $\text{PMe}_3$ -Protonen erscheinen als virtuelles Triplett (3/1/3 mit breiter Mittellinie), wie es auch in anderen Bis(trimethylphosphan)-Komplexen [12] gefunden und von Harris für  $X_n\text{AA}'X'_n$ -Spinsysteme für den Grenzfall  $J(\text{AA}') \gg |J(\text{AX}) - J(\text{AX}')|$  vorhergesagt wurde [13].

Einen sehr ungewöhnlichen Verlauf nimmt die Reaktion von I mit Cycloocta-1,5-dien; nach mehrstündigem Erwärmen in Hexan wird ein Komplex (VI) der formalen Zusammensetzung  $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{IrC}_2\text{SiMe}_3$  isoliert. Die naheliegende Annahme, es könne sich dabei um  $(\text{cod})_2\text{IrC}\equiv\text{CSiMe}_3$  handeln, wird durch einige spektroskopische Befunde widerlegt. So sind im IR-Spektrum im Bereich der  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingungen keine Absorptionsbanden zu finden. Im Massenspektrometer beobachtet man zwar Verlust eines Trimethylsilylradikals, die bei I und III vorherrschende  $\text{HC}_2\text{SiMe}_3$ -Eliminierung tritt dagegen nicht auf. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist weitaus komplizierter, als für die symmetrische Struktur mit zwei COD-Liganden zu erwarten wäre. Die Röntgenbeugungsanalyse beweist vielmehr, daß die Alkinylgruppe unter H-Transfer auf ein Cyclooctadienmolekül übertragen wurde, was zu einem pentahapto-gebundenen, neuartigen bicyclischen Ligandensystem führt.



Zur Strukturanalyse von VI wurde ebenfalls ein Syntex P2<sub>1</sub> Vierkreisdiffraktometer verwendet. Wie I kristallisiert VI monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ , mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, die folgende Gitterkonstanten aufweist:  $a$  657.3(2),  $b$  1627.5(9),  $c$  1872.8(9) pm,  $\beta$  97.01(3). Mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) wurden 3137 unabhängige Reflexe mit  $2\theta_{\text{max}} 50^\circ$  gemessen; 2585 mit  $I > 2\sigma(I)$  fanden für die Strukturbestimmung Verwendung. Bei anisotroper Verfeinerung resultierte  $R = 5.9\%$ . Strukturdaten sind in Tabelle 5–7 zusammengefaßt, Fig. 2 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls ohne H-Atome\*.

Das Molekül VI hätte ohne den  $\text{SiMe}_3$ -Substituenten angenähert  $C_3$ -Symmetrie. Der neue Ligand leitet sich von Bicyclo[3.3.1]non-2-en mit einer zusätzlichen

\* Der vollständige Datensatz wurde hinterlegt beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD 53113.



Tabelle 6

Bindungslängen (pm) von VI <sup>a</sup>

Ir–C(1)	224(1)	C(3)–C(4)	150(2)
Ir–C(2)	219(1)	C(4)–C(5)	152(2)
Ir–C(3)	223(1)	C(4)–C(17)	152(2)
Ir–C(9)	221(2)	C(5)–C(6)	152(2)
Ir–C(12)	207(2)	C(6)–C(7)	151(2)
Ir–C(13)	217(2)	C(7)–C(8)	156(2)
Ir–C(16)	219(2)	C(8)–C(17)	156(1)
Ir–C(17)	245(1)	C(9)–C(10)	150(2)
Ir–C(18)	261(1)	C(9)–C(16)	147(2)
Si–C(18)	186(1)	C(10)–C(11)	146(3)
Si–C(19)	187(2)	C(11)–C(12)	150(2)
Si–C(20)	185(2)	C(12)–C(13)	142(2)
Si–C(21)	186(2)	C(13)–C(14)	148(3)
C(1)–C(2)	145(2)	C(14)–C(15)	149(3)
C(1)–C(8)	151(2)	C(15)–C(16)	148(2)
C(2)–C(3)	145(2)	C(17)–C(18)	137(2)

<sup>a</sup> Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Ziffer.

exocyclischen Doppelbindung in 9-Position ab. Der mittlere Ir–C-Abstand zum  $\eta^4$ -COD-Liganden [C(9)–C(16)] entspricht mit 216 pm fast exakt dem Mittelwert der betreffenden Bindungslängen in I (216.7 pm). Auch die Ir–C-Abstände zum  $\eta^3$ -allylartig gebundenen Teil des Bicyclus [C(1)–C(3)] liegen mit durchschnittlich 222 pm im Erwartungsbereich. Dagegen ist die Ir– $\pi$ -Wechselwirkung zur exocyclischen Doppelbindung [C(17)–C(18)] offenkundig schwach; dies wird nicht nur durch die ungewöhnlich großen Ir–C-Abstände (245 und 261 pm) belegt, sondern resultiert auch aus der kurzen C(17)–C(18)-Bindungslänge von 137 pm, die sich nur unwesentlich von der einer freien C=C-Bindung unterscheidet. Dennoch weist bereits die gegenseitige Anordnung des COD- und des bicyclischen Liganden auf

Tabelle 7

Wichtige Bindungswinkel (°) von VI <sup>a</sup>

C(2)–C(1)–C(8)	117(1)	C(12)–C(13)–C(14)	124(2)
C(1)–C(2)–C(3)	118(1)	C(13)–C(14)–C(15)	115(2)
C(2)–C(3)–C(4)	118(1)	C(14)–C(15)–C(16)	117(2)
C(3)–C(4)–C(5)	116(1)	C(9)–C(16)–C(15)	120(1)
C(3)–C(4)–C(17)	103(1)	C(18)–Si–C(19)	118.2(6)
C(5)–C(4)–C(17)	112(1)	C(18)–Si–C(20)	107.5(8)
C(4)–C(5)–C(6)	112(1)	C(18)–Si–C(21)	104.8(6)
C(5)–C(6)–C(7)	113(1)	C(19)–Si–C(20)	110(1)
C(6)–C(7)–C(8)	111(1)	C(19)–Si–C(21)	108.1(8)
C(1)–C(8)–C(7)	116.2(9)	C(20)–Si–C(21)	107.8(9)
C(1)–C(8)–C(17)	103.1(9)	C(4)–C(17)–C(8)	109.9(8)
C(7)–C(8)–C(17)	110.6(9)	C(4)–C(17)–C(18)	126(1)
C(10)–C(9)–C(16)	123(1)	C(8)–C(17)–C(18)	123(1)
C(9)–C(10)–C(11)	117(1)	Ir–C(18)–Si	122.2(6)
C(10)–C(11)–C(12)	113(1)	Si–C(18)–C(17)	129(1)
C(11)–C(12)–C(13)	123(1)		

<sup>a</sup> Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Ziffer.

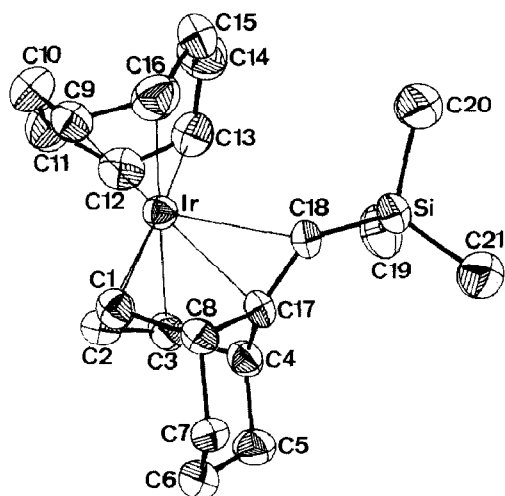


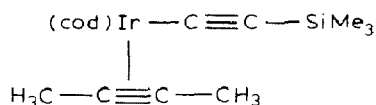
Fig. 2. ORTEP-Ansicht von VI.

den  $\eta^2$ -Bindungszustand des C(17)=C(18)-Teils hin. Ein solcher ergibt sich überdies aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von VI, in dem sich ein Singulett bei 3.73 ppm dem olefinischen Proton an C(18) zuordnen läßt; dieser Wert ist gegenüber dem entsprechenden Signal etwa von Trimethylvinylsilan um 2.4 ppm hochfeldverschoben. In VI liegt also ein 18-Elektronen-Komplex vor.

Die Bildung des bicyclischen Ligandensystems durch Verknüpfung eines Diens und einer Alkynyleinheit in der Koordinationssphäre eines Metallatoms ist bislang ohne Beispiel. Gegenwärtig versuchen wir, die Frage der Übertragbarkeit der Reaktion auf andere Diene zu klären in der Hoffnung, damit auch Hinweise auf den möglichen Mechanismus zu gewinnen.

Der Komplex II zeigt auch bei längerem Erwärmen keinerlei Reaktion mit Cyclooctadien. Dieser Befund bestätigt erneut einen von uns mehrfach beschriebenen Unterschied zwischen (dien)Rh- und (dien)Ir-Komplexen [14]. Als Primärstufe der Spaltung von I bzw. II mit COD sollten  $(\text{cod})_2\text{MC}\equiv\text{CSiMe}_3$ -Spezies entstehen; als 18-Elektronensysteme sind solche jedoch im Falle des Rhodiums in der Regel nicht begünstigt.

Abschließend seien orientierende Versuche zum Verhalten von I und II gegenüber But-2-in erwähnt, die wiederum nur bei I zur Reaktion führten. Nach Umsetzung in siedendem Hexan läßt sich im Rohprodukt u.a. eine Verbindung der Zusammensetzung  $(\text{cod})(\text{C}_4\text{H}_6)\text{IrC}_2\text{SiMe}_3$  massenspektrometrisch nachweisen, bei der es sich wahrscheinlich um das Addukt VII von Butin an das durch Spaltung von I entstandene Monomere handelt. Im Hinblick auf katalytische Aspekte der Reaktion ist bemerkenswert, daß außerdem Hexamethylbenzol und eine zweikernige Spezies der Art  $[(\text{cod})\text{IrC}_2\text{SiMe}_3]_2(\text{C}_4\text{H}_6)_3$  gebildet werden. Bei hinreichend langer Reaktionsdauer wird praktisch das gesamte eingesetzte Butin in Hexamethylbenzol überführt. Die Abtrennung und Charakterisierung der genannten Komplexe scheiterte vorerst an den geringen Ausbeuten.



(VII)

## Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter Schutzgas durchgeführt werden.

### (1) *Bis[( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)- $\mu_2$ -( $\eta^2$ -trimethylsilylethynyl)-iridium(I)] (I)*

470 mg (0.7 mmol) [(cod)IrCl]<sub>2</sub> und 2 ml Bis(trimethylsilyl)acetylen werden in 30 ml Hexan 6 h auf 60 °C erwärmt (Rückfluß). Nach Abziehen des Solvens und Entfernen des überschüssigen Alkins am Hochvakuum wird der Rückstand in Hexan gelöst und die Lösung über eine 4 cm hohe Schicht Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% H<sub>2</sub>O) filtriert; die Hexanfraktion wird verworfen. Mit Toluol eluiert man eine orangebraune Zone, aus der sich bereits beim Einengen orangefarbenes I abscheidet. Die Kristallisation wird durch Kühlen vervollständigt, das Produkt mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 245 mg (44%); Schmp. 150 °C (Zers.). (Gef.: C, 39.19; H, 5.32; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf <sup>193</sup>Ir, 796. C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>Ir<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ber.: C, 39.27; H, 5.32%; Mol.-Masse, 795.23).

### (2) *Bis[( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)- $\mu_2$ -( $\eta^2$ -trimethylsilylethynyl)rhodium(I)] (II)*

Bei -78 °C gibt man zu einer Suspension von 493 mg (1 mmol) [(cod)RhCl]<sub>2</sub> in 30 ml Ether 0.5 ml COD und 4 ml CH<sub>3</sub>Li-Lösung (1.6 mol/l in Ether) und läßt auf Raumtemperatur erwärmen, wobei eine klare gelbe Lösung entsteht. Nach erneutem Abkühlen auf -78 °C fügt man 2 ml Bis(trimethylsilyl)acetylen zu; beim langsamen Aufwärmen ändert sich die Farbe der Lösung ab -15 °C nach orange. Beim Aufbringen des Gemisches auf eine 4 cm hoch mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4% H<sub>2</sub>O) beschichtete Fritte tritt Farbwechsel nach rot ein. Mit Hexan wird eine rote Lösung eluiert. Nach Abziehen des Solvens und Entfernen überschüssigen Alkins am Hochvakuum hinterbleibt II in Form feiner gelber Kristalle, die mit kaltem Pentan gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute 411 mg (67%); Schmp. 130 °C (Zers.). (Gef.: C, 50.55; H, 6.90; Mol.-Masse massenspektrometr., 616. C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>Rh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ber.: C, 50.65; H, 6.87%; Mol.-Masse, 616.61).

### (3) *( $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)-bis(trimethylphosphan)(trimethylsilylethynyl)-iridium(I) (III)*

80 mg (0.1 mmol) I werden in 10 ml Hexan gelöst. Man gibt bei -78 °C 1 ml frisch destilliertes Trimethylphosphan hinzu, wobei die Farbe der Lösung von braun nach hellocker umschlägt. Nach Aufwärmen zieht man Solvens und überschüssiges Phosphan ab und erhält hellockerfarbene Plättchen. Die Ausbeute ist quantitativ; Schmp. 70 °C (Zers.). (Gef.: C, 41.52; H, 6.88; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf <sup>193</sup>Ir, 550. C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>IrP<sub>2</sub>Si ber.: C, 41.51; H, 7.15%; Mol.-Masse, 549.77).

### (4) *( $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)-(2,3,4,9,10- $\eta$ -bicyclo[3.3.1]non-2-en-4-yl-9-trimethylsilylmethylen)-iridium(I) (VI)*

Eine Lösung von 160 mg (0.2 mmol) I in 10 ml Hexan wird mit 1 ml COD versetzt und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Sodann filtriert man über eine 4 cm hohe und 1 cm weite Schicht Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% H<sub>2</sub>O) und wäscht mit Hexan nach. Aus dem eingengten, dunkelvioletten Filtrat kristallisiert VI nach mehrtägigem Stehen bei -78 °C in farblosen Nadeln. Ausbeute 172 mg (85%); Schmp. 67 °C (Zers.). (Gef.: C, 49.70; H, 6.43; Si, 5.68; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf <sup>193</sup>Ir, 506. C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>IrSi ber.: C, 49.87; H, 6.58; Si, 5.55%; Mol.-Masse, 505.80).

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemische Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen, der Firma Degussa, Hanau, für wertvolle Sachspenden.

## Literatur

- 1 Vgl. die Übersicht: R. Nast, *Coord. Chem. Rev.*, 47 (1982) 89.
- 2 J. Müller, M. Tschampel und J. Pickardt, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 76.
- 3 J. Müller, M. Tschampel und C. Krüger, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 4 G. Winkhaus und H. Singer, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3610.
- 5 J. Chatt und L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1957) 4735.
- 6 G.F. Schmidt, E.L. Muetterties, M.A. Beno und J.M. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 78 (1981) 1318.
- 7 G. Pannetier und D. Tabrizi, *J. Less-Common Met.*, 23 (1971) 110.
- 8 M.I. Bruce, R. Clark, J. Howard und P. Woodward, *J. Organomet. Chem.*, 42 (1972) C107.
- 9 W. Fries, W. Schwarz, H.-D. Hansen und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, 159 (1978) 373.
- 10 G. Erker, W. Frömberg, R. Mynott, B. Gabor und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 463.
- 11 J. Müller, C. Hänsch und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) C21.
- 12 H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3481; dort weitere Zitate.
- 13 R.K. Harris, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2275.
- 14 J. Müller und B. Passon, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 131; dort weitere Zitate.