

Tabelle 1. β^- - und γ -Messungen von russischen Bodenproben.

Proben-Nr.	γ -Aktivität [Bq kg^{-1}]				β^- -Aktivität ^{90}Sr [Bq kg^{-1}]		
	^{137}Cs	^{137}Cs [a]	^{134}Cs	^{134}Cs [a]	Durchfluß	Low-Level [b]	Standard [a]
1586	709	760	66	81	10	15	14
1587	1150	1100	117	110	17	20	23
1588	2610	2500	265	260	39	41	36
1589	658	700	67	76	19	20	20
1590	2280	2300	235	220	—	9	9.2
1591	92	99	8	10	—	4	4.1
1592	7870	7300	805	790	70	65	69
1593	4400	4700	452	500	54	66	50
1594	5350	5700	504	580	55	61	59
1595	7400	7500	737	760	88	79	150
1597	78	80	6	7	12	10	14
1598	1980	1900	203	200	26	28	26
1599	6790	7700	694	830	81	87	88
1600	165	160	14	15	—	2	5.4
1601	2570	3000	265	320	30	31	27
1614	2730	3000	258	290	48	45	50
1615	1010	1100	104	104	—	—	10

[a] Daten der KFA-Jülich. [b] Low-Level-Counter LB 770-2 (Labor Prof. Berthold).

Tabelle 2. Ergebnisse der Aktivitätsmessungen für die Referenzproben.

Proben-Nr.	Dotierung BFS [a]	Durchfluß [Bq]	Low-Level [Bq]	Scintillation [Bq]
11	9	$7 \pm 2,5$	8 ± 3	7 ± 2
12	76	75 ± 1	72 ± 8	72 ± 10
13	54	57 ± 7	54 ± 12	53 ± 8
14	99	99 ± 12	99 ± 12	99 ± 11
15	31	29 ± 4	26 ± 8	27 ± 6
16	76	72 ± 11	66 ± 11	67 ± 14
17	23	21 ± 7	21 ± 3	20 ± 4
18	107	114 ± 7	111 ± 16	107 ± 11
19	10	10 ± 1	10 ± 3	10 ± 3
20	46	46 ± 1	47 ± 5	45 ± 5

[a] Bundesamt für Strahlenschutz, Neuerberg.

Bodenproben quantitativ wiedergefunden wird. Die Abweichungen liegen im Rahmen der üblichen Fehlerbreite von 10–15 %, wobei zu berücksichtigen ist, daß die angegebenen Vertrauensbereiche nur aus zwei Parallelbestimmungen unter Zugrundelegung der t -Verteilung^[12] berechnet wurden.

Abbildung 4 zeigt das Chromatogramm einer Trennung eines mit $^{90}\text{Sr}/\text{Y}$, ^{103}Ru und ^{137}Cs versetzten Standards.

Die für diese Analysen durch eine Kalibrierung ermittelten Verfahrenskennzahlen^[11] zeigen, daß in dem untersuchten Aktivitätsbereich von 9–150 Bq systematische Fehler mit einer statistischen Sicherheit von 95 % und durch zusätzlichen F -Test^[12]

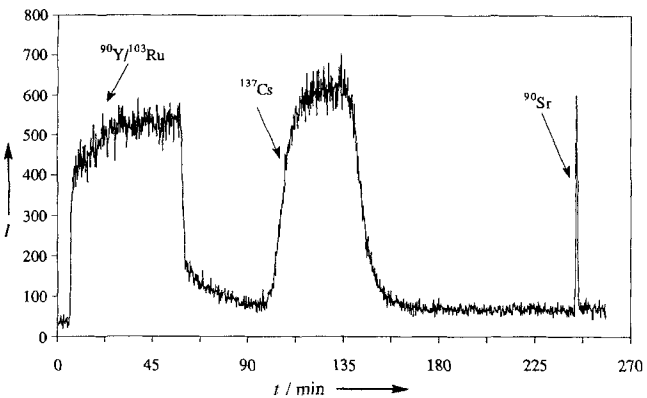


Abb. 4. Mit dem β -HPLC-Detektor aufgezeichnetes Chromatogramm eines mit $^{90}\text{Sr}/\text{Y}$, ^{103}Ru und ^{137}Cs versetzten Bodenstandards.

systematische Abweichungen zwischen den Meßwerten mit einer statistischen Sicherheit von 99 % ausgeschlossen werden können.

Die entwickelte Methode zur Abtrennung der Sr-Isotope ist auch als Probenvorbereitung für die Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS)^[13] und die Resonanzionisations-Massenspektrometrie^[14] geeignet.

Eingegangen am 11. Juni 1994 [Z 7029]

Stichworte: Chromatographie · Ionenchromatographie · On-line-Detektion · Strontium · Radionuclide

[1] *Meßanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen* (Hrsg.: Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit), Fischer, Stuttgart, 1992.

[2] *Veröffentlichungen der Strahlenschutzkommission, Bd. 7* (Hrsg.: Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit), Fischer, Stuttgart, 1987.

[3] Hamburg Workshop „Radiologische Auswirkungen des Tschernobyl-Unfalls auf die Bundesrepublik Deutschland“, 20./21. November 1986, Hamburg.

[4] M. A. Wade, H. J. Seim, *Anal. Chem.* **1961**, 33, 793.

[5] Zur Definition der analytischen Begriffe: K. Danzer, E. Than, D. Molch, L. Küchler, *Analytik*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1987.

[6] R. Sen Gupta, Dissertation, Universität Hamburg, 1995.

[7] R. Sen Gupta, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1992.

[8] Cation Exchange Resin Instructions, BIO-RAD Laboratories, Richmond.

[9] F. Umland, *Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildnern*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, 1971.

[10] R. Klockenkämper in *Analytiker Taschenbuch, Bd. 10* (Hrsg.: H. Günzler), Springer, Berlin, 1991.

[11] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert, *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*, VCH, Weinheim, 1992.

[12] K. Doerfel, *Statistik in der Analytischen Chemie*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, 1990.

[13] M. Baumgärtner, U. Emmerling, W. Ernst, E. Finckh, G. Fuchs, F. Gumbmann, M. Haller, R. Höpfl, R. Karschnick, W. Kretschmer, A. Rauscher, M. Schleicher, W. Schuster, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **1990**, 50, 286; F. Arslan, M. Behrendt, W. Ernst, E. Finckh, G. Greb, F. Gumbmann, M. Haller, S. Hofmann, R. Karschnick, M. Klein, W. Kretschmer, J. Mackiol, G. Morgenroth, C. Pagels, M. Schleicher, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, Nr. 2.

[14] L. Monz, R. Hohmann, H.-J. Kluge, S. Kunze, J. Lantzsch, E. W. Otten, G. Passler, P. Senne, J. Stenner, K. Stratmann, K. Wendt, K. Zimmer, *Spectrochim. Acta* **1993**, 48, 1655; J. Lantzsch, B. A. Bushaw, G. Herrmann, H.-J. Kluge, L. Monz, S. Nieß, E. W. Otten, R. Schwalbach, M. Schwarz, J. Stenner, N. Trautmann, K. Walter, K. Wendt, K. Zimmer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, Nr. 2.

Direkte Beobachtung der reduktiven O-H-Eliminierung aus Ir^{III}-Komplexen**

Ofer Blum und David Milstein*

Hydrido(hydroxo)- und -(alkoxo)-Komplexe werden bei vielen Übergangsmetallkatalysierten Umwandlungen als Zwischenstufen diskutiert^[1]. Die Bildung von O-H-Bindungen durch reduktive Eliminierung aus solchen Komplexen wird bei mehreren Reaktionen wie der Hydrierung von CO zu Methanol^[2], Wasserstofftransferreaktionen^[1c] und der Alkoholhomologisierung^[1f] als der produktbildende Schritt angesehen. Eine O-H-Bindungsbildung bei reduktiver Eliminierung wird selten beobachtet und benötigt nach den bisherigen Befunden Ligandenaddition^[1c, 3], UV-Bestrahlung^[3a] oder Oxidation^[4]. In anderen Fällen wurden H—M—OR-Verbindungen (R = H, Alkyl, Aryl)

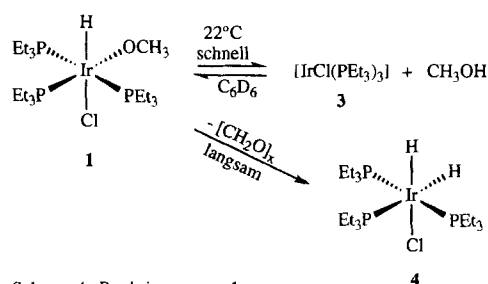
[*] Prof. D. Milstein, O. Blum
Department of Organic Chemistry, The Weizmann Institute of Science
Rehovot 76100 (Israel)
Telefax: Int. + 8/34-4142

[**] Diese Arbeit wurde von der bilateralen Wissenschaftsstiftung USA-Israel gefördert. Wir danken der Hoechst AG für Sachspenden.

in situ gebildet, konnten aber nicht nachgewiesen werden^[2, 5]. In allen diesen Fällen war die O-H-Bindungsbildung nicht geschwindigkeitsbestimmend. Wir berichten nun über die reversible reduktive Eliminierung von Wasser und Methanol aus den Komplexen *mer-cis*-[HIr(OR)Cl(PR'₃)₃] (R = H, Me; R' = Me, Et), die ohne vorherige Ligandenabspaltung abläuft. Dieser Befund führte zu der Schlußfolgerung, daß bei Alkoxo(hydrido)-Komplexen die reduktive O-H-Eliminierung gegenüber der β -H-Eliminierung bevorzugt ist.

mer-cis-[HIr(OR)Cl(PEt₃)₃] 1, R = CH₃; 2, R = H

Die Komplexe 1 und 2 werden durch oxidative Addition von Methanol bzw. Wasser an [IrCl(PEt₃)₃] 3^[6] bei -30 °C hergestellt^[7, 8]. Beide eliminieren bei Raumtemperatur in reinem Benzol HOR reduktiv unter Rückbildung von 3. Bei 22 °C wird in einer 9.36 mM Lösung von 3 in C₆D₆, die Methanol enthält (*c*_{MeOH} = 223 mM), ein schnelles Gleichgewicht zwischen 1 und 3 beobachtet (Schema 1). Daneben erzeugt die langsame, irrever-



Schema 1. Reaktionen von 1.

sible β -Eliminierung aus 1 den Komplex 4^[9] und verringert so die Konzentrationen von 1 und 3 (Schema 1). Trotzdem bleibt das Verhältnis dieser Konzentrationen konstant. Das gleiche Verhältnis wurde ausgehend von einer 9.36 mM Lösung von 1 unter ansonsten identischen Bedingungen erhalten^[10], was sowohl die Existenz eines raschen Gleichgewichts zwischen 3 und 1 als auch die wesentlich größere Geschwindigkeit der reduktiven O-H-Eliminierung gegenüber der der β -H-Eliminierung bei 1 bestätigt.

Wie erwartet ist die reduktive Eliminierung (Schema 1) entropiegesteuert ($\Delta S^0 = 67(4) \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) (Abb. 1)^[11]. Aus dem Wert der Reaktionsenthalpie ΔH^0 (Abb. 1) kann man die Summe der Ir-H- und Ir-OCH₃-Bindungsenergien *D* von 1 auf 125 kcal mol⁻¹ schätzen^[12]. Gestützt auf bekannte *D*(Ir-H)-Werte^[13] sollte die Ir-H-Bindungsenergie von 1 zwischen 57 und 64 kcal mol⁻¹ liegen, was zu Werten für *D*(Ir-OCH₃) von 68–61 kcal mol⁻¹ führt. Unseres Wissens ist das die erste experimentell bestimmte Bindungsenergie für ein spätes Übergangs-

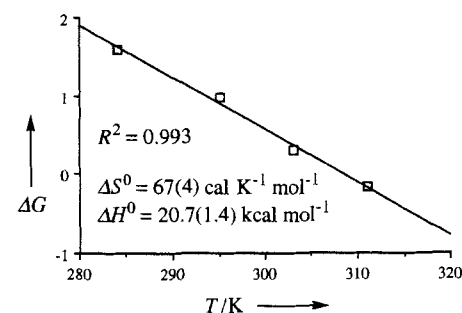


Abb. 1. Die Temperaturabhängigkeit von ΔG [kcal mol⁻¹] der reduktiven O-H-Eliminierung aus 1.

metall und eine Alkoxogruppe^[14]. Die Beobachtung von $D(\text{M}-\text{H}) \approx D(\text{M}-\text{OCH}_3)$ ist in Einklang mit der relativen M-X-Bindungsstärke (X = anionischer Ligand) nach Bryndza, Bercaw und Mitarbeitern^[14].

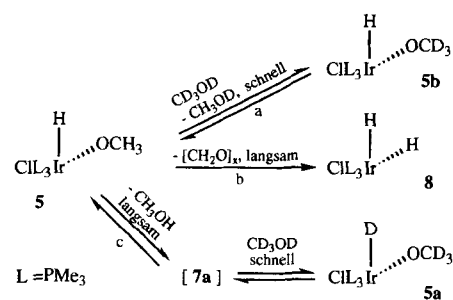
Die PMe₃-Komplexe 5 und 6^[15] wurden in ähnlicher Weise wie 1 und 2 aus 7^[16] und Methanol bzw. Wasser hergestellt. Interessanterweise entsteht nur 5 bzw. 6 (nicht aber der zu 3 analoge Ir^I-Komplex 7a^[17]) bei der oxidativen Addition unter den oben erwähnten Bedingungen, was auf eine starke Abhän-

mer-cis-[HIr(OR)Cl(PMe₃)₃] 5, R = CH₃; 6, R = H

[(C₈H₁₄)IrCl(PMe₃)₃] 7 [IrCl(PMe₃)₃] 7a

gigkeit des Gleichgewichts in Schema 1 von der Größe des Phosphanliganden hinweist^[18].

Die Zugabe von CD₃OD (2.24 M) zu einer Lösung von 5 (32.1 mM) in C₆D₆ bei 22 °C führt zu drei konkurrierenden Reaktionen (Schema 2, a–c). Der schnelle Austausch des anioni-



Schema 2. Reaktionen von 5.

schen Liganden (a) hat eine Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung ($k_2 c_{\text{CD}_3\text{OD}}$) von $7.85 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ^[19]. Die Geschwindigkeitskonstante der β -H-Eliminierung zu 8 (b) (in CH₃OH statt CD₃OD unter ansonsten gleichen Bedingungen) ist $3.28 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ^[20]. Der geschwindigkeitsbestimmende Eliminierungsschritt^[21] bei Reaktion c hat eine Geschwindigkeitskonstante von $1.22(6) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ^[22], etwa 3.7mal größer als die der β -H-Eliminierung. Reaktion c findet auch (obwohl langsam) unter Bedingungen statt, bei denen keine β -H-Eliminierung aus 5 beobachtet wird (bei -30 °C oder einer geringeren Methanolkonzentration (89.2 mM))^[9]. Der Hydrido(hydroxo)-Komplex 6 unterliegt ebenfalls einem Ir-H → Ir-D-Austausch (in D₂O/THF).

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung in Schema 1 wurde durch die Zugabe eines zehnfachen Überschusses an Triethylphosphan und die der oxidativen Addition von Methanol an 7a (Schema 2) durch einen fünfzehnfachen Überschuss an LiCl^[23] nicht beeinflusst. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die reduktive O-H-Eliminierung aus 1, 2, 5 und 6 ohne vorherige Abspaltung von Chlorid oder Phosphan abläuft^[25].

Überraschenderweise unterliegt das Kation in 9 keinem Ir-H-Austausch in D₂O/THF und 10 ist gegen eine thermische redu-

cis-[HIr(OH)(PMe₃)₄]PF₆ 9 *cis*-[HIr(OCH₃)(PMe₃)₄]PF₆ 10

tive Eliminierung bis 70 °C stabil^[4]. Das widerspricht der Erwartung, daß die reduktive Eliminierung durch geringere Elektronendichte^[26] oder größere sterische Hinderung^[18] erleichtert wird, denn die kationischen Komplexe in 9 und 10 sind weniger elektronenreich als die neutralen Komplexe 6 bzw. 5, und der PMe₃-Ligand ist sperriger als der Chloroligand. Es ist

möglich, daß der Chloroligand in **5** und **6** den fünffach koordinierten Übergangszustand der reduktiven Eliminierung durch seine π -Donorfunktion stabilisiert. Der Einfluß einer π -Donorfunktion bei fünffach koordinierten d⁶-Iridiumkomplexen wurde kürzlich diskutiert^[9, 27]. Wir versuchen gegenwärtig, diesen Punkt zu klären.

Die hier vorgestellten Befunde zeigen eindeutig, daß die Bildung von Alkoholen (und Wasser) durch reduktive O-H-Eliminierung möglich ist und mit der β -H-Eliminierung erfolgreich konkurrieren kann. Das stützt Vorschläge, die die O-H-Bindungsbildung als den produktbildenden Schritt in wichtigen industriellen Prozessen wie der CO-Hydrierung^[14] und der Alkoholhomologisierung^[11f, 21] ansehen.

Eingegangen am 25. Juli 1994 [Z 7170]

Stichworte: Iridiumverbindungen · O-H-Bindungsbildung · Reduktive Eliminierung

- [1] a) T. Yoshida, Y. Ueda, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3941; b) T. Yoshida, T. Okano, Y. Ueda, S. Otsuka, *ibid.* **1981**, *103*, 3411; c) T. Yoshida, T. Matsuda, T. Okano, T. Kitani, S. Otsuka, *ibid.* **1979**, *101*, 2027; d) H. E. Bryndza, W. Tam, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1163; e) Y. J. Kim, K. Osakada, A. Takenaka, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1096, zit. Lit.; f) H. Bahrmann, B. Cornils in *New Synthesis with Carbon Monoxide* (Hrsg.: J. Falbe), Springer, Berlin, **1980**, S. 226; g) T. Yoshida, T. Okano, T. Saito, S. Otsuka, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *44*, L135.
- [2] D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3525, zit. Lit.
- [3] a) D. S. Glueck, L. J. Newman-Winslow, R. G. Bergman, *Organometallics* **1991**, *10*, 1462; b) J. F. Hartwig, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *ibid.* **1991**, *10*, 1875; c) M. D. Fryzuk, M.-L. Jang, T. Jones, F. W. B. Einstein, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 174; d) W. C. Kaska, S. Nemeh, A. Shirazi, S. Potuznik, *Organometallics* **1988**, *7*, 13; e) C. Di Bugano, M. Pasquali, P. Leoni, P. Sabatino, D. Braga, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1390; f) B. Hauger, K. G. Caulton, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 253; g) T. Yamamoto, K. Sano, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1982**, 907.
- [4] C(NO₂)₄ induziert durch Oxidation die Methanol-Freisetzung aus **10**: D. Milstein, J. C. Calabrese, I. D. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6387.
- [5] a) J. S. Thompson, K. A. Bernard, B. J. Rappoli, J. D. Atwood, *Organometallics* **1990**, *9*, 2727; b) J. S. Thompson, S. L. Randall, J. D. Atwood, *ibid.* **1991**, *10*, 3906; c) H. E. Bryndza, J. S. Calabrese, M. Marsi, D. C. Roe, W. Tam, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4805.
- [6] A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 971; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6738.
- [7] **1**: ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 22 °C, Referenz ist das Lösungsmittelsignal): δ = 4.01 (d, ⁴J(H,P,trans) = 5.7 Hz, 3H; OCH₃), 2.09 (m (d · q · virt. t), J = 3.7 Hz, 6H; 2P(HC(H)CH₃)₃), 1.71 (m (d · q · virt. t), J = 3.7 Hz, 6H; 2P(HC(H)CH₃)₃), 1.67 (dq, ²J(H,P) = ³J(H,H) = 7.2 Hz, 6H; P(CH₂CH₃)₃), 1.11 (tt (erscheint als Quintett), ^{virt.}J(H,P) = ³J(H,H) = 7.4 Hz, 18H; 2P(CH₂CH₃)₃), 0.86 (dt, ³J(H,P) = 14.4, ²J(H,H) = 7.6 Hz, 9H; P(CH₂CH₃)₃), -21.60 (dt, ²J^d(H,P,cis) = 16.7, ²J^d(H,P,cis) = 14.6 Hz, 1H; IrH); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, Referenz: externe 85proz. Lösung von H₃PO₄ in D₂O): δ = -6.9 (d, ²J(P,P,cis) = 16 Hz, 2P), -20.4 (t, ²J(P,P,cis) = 16 Hz, 1P). Die ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von **1** sind denen von **2** [8], das zudem kristallographisch charakterisiert wurde, ähnlich.
- [8] **2**: IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3463 (m, OH), 2184 cm⁻¹ (m, IrH). Der Komplex ist sehr hygroskopisch. ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 22 °C, Referenz ist das Lösungsmittelsignal): δ = 2.10 (m (13 Linien), J (scheinbar) = 3.6 Hz, 6H; 2P(C(H)-HCH₃)₃), 1.73 (m (13 Linien), J (scheinbar) = 3.6 Hz, 6H; 2P(C(H)-HCH₃)₃), 1.61 (erscheint als Quintett, ²J^d(H,P) = ³J^d(H,H) = 8.0 Hz, 6H; P(CH₂CH₃)₃), 1.09 (m (erscheint als Quintett), J (scheinbar) = 7.4 Hz, 18H; 2P(C(H)HCH₃)₃), 0.89 (dt, ³J^d(H,P) = 14.7 Hz, ³J^d(H,H) = 7.5 Hz, 9H; P(CH₂CH₃)₃), -2.07 (d, ³J^d(H,P,trans) = 5.5 Hz, 1H; IrOH), -21.72 (dt, ²J^d(H,P,cis) = 17.6, ²J^d(H,P,cis) = 15.3 Hz, 1H; IrH); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, Referenz: externe 85proz. Lösung von H₃PO₄ in D₂O): δ = -17.4 (t, ²J(P,P,cis) = 15 Hz, 1P), -8.0 (d, ²J(P,P,cis) = 15 Hz, 2P). Kristalle von **2**, die für eine Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, werden durch langsames Einengen einer Lösung in Benzol/Pentan 1/1 erhalten. Eine detaillierte Diskussion interessanter Aspekte dieser Struktur wird getrennt veröffentlicht werden.
- [9] **4** und **8** sind vollständig charakterisiert, und die β -H-Eliminierung aus **1** und **5** wird detailliert diskutiert in O. Blum, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [10] Das Verhältnis der Konzentrationen von **1** und **3** beträgt unter den angegebenen Bedingungen 1.203 ± 0.05 ausgehend von reinem **3** und 1.20 ± 0.09 ausgehend von reinem **1**.
- [11] Der Wert von ΔS° erscheint hoch. Ein typischer Wert von nur 30 cal K⁻¹ mol⁻¹ resultiert aus der Translationsentropie bei der Bildung von zwei Molekülen aus einem. Möglicherweise erklärt der Verlust der relativ starken H-Brücke zwischen Methanol und dem Methoxoliganden von **1** (die vermutlich viel stärker als die zwischen zwei Methanolkolekülen ist) den zusätzlichen ΔS° -Beitrag.
- [12] $\Delta H^\circ + D(\text{H}-\text{OCH}_3) \approx D(\text{Ir}-\text{H}) + D(\text{Ir}-\text{OCH}_3)$. $D(\text{H}-\text{OCH}_3) = 104.4 \pm 1$ kcal mol⁻¹: L. Batt, R. D. McCulloch, *Int. J. Chem. Kinet.* **1976**, *8*, 491. Für eine Diskussion solcher Berechnungen siehe Fußnote 34 in Lit. [3b].
- [13] Werte $D(\text{Ir}-\text{H})$ von 57–64 kcal mol⁻¹ wurden für Phosphaniridiumkomplexe mit Phosphanen mit einem Konuswinkel größer als 125° ermittelt: J. A. Martinho-Simões, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629.
- [14] Relative M-X-Bindungsenergien (X⁻ = Ligand wie H⁻, CH₃⁻, MeO⁻, Cl⁻) wurden experimentell für [Cp*(PMMe₃)₂RuX] und für [{Ph₃P(CH₂)₂PPh₂}-MePtX] bestimmt: H. E. Bryndza, L. K. Fong, R. A. Paciello, W. Tam, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1444. Mit dem ECT-Modell wurden Werte von 33.9 bzw. 24.7 kcal mol⁻¹ für X = OCH₃ ermittelt: R. S. Drago, N. M. Wong, D. C. Ferris, *ibid.* **1992**, *114*, 91.
- [15] **5**: IR (in Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2165 (s, IrH), 1077 cm⁻¹ (s, CO). An Luft verschwindet das CO-Signal sofort, und ein breites OH-Signal erscheint bei etwa 3400 cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 22 °C, Referenz ist das Lösungsmittelsignal): δ = 4.09 (d, ⁴J^d(H,P,trans) = 5.6 Hz, 3H; OCH₃), 1.40 (t, ^{virt.}J(H,P) = 3.6 Hz, 18H; 2P(CH₃)₃), 1.13 (d, ²J(H,P) = 10.5 Hz, 9H; P(CH₃)₃), -21.56 (dt, ²J^d(H,P) = 19.2, ²J^d(H,P) = 14.7 Hz, 1H; IrH); ¹H{³¹P}-NMR (C₆D₆): δ = 4.09 (s, 3H), 1.40 (s, 18H), 1.13 (s, 9H), -21.56 (s, 1H); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, Referenz: externe 85proz. Lösung von H₃PO₄ in D₂O): δ = -30.9 (d, ²J(P,P,cis) = 18.5 Hz, 2P), -50.6 (t, ²J(P,P,cis) = 18.5 Hz, 1P); ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, Referenz ist das Lösungsmittelsignal): δ = 65.3 (br.s; OCH₃), 21.2 (d, ¹J(C,P) = 37 Hz; P(CH₃)₃), 16.2 (t, ^{virt.}J(C,P) = 18 Hz; 2P(CH₃)₃), -6: ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 22 °C, Referenz ist das Lösungsmittelsignal): δ = 1.36 (t, ^{virt.}J(H,P) = 3.6 Hz, 18H; 2P(CH₃)₃), 1.19 (d, ²J(H,P) = 9.6 Hz, 9H; P(CH₃)₃), -2.15 (d, ³J(H,P,trans) = 5.8 Hz, 1H; IrOH), -21.73 (dt, ²J^d(H,P,cis) = 17.7, ²J^d(H,P,cis) = 16.8 Hz, 1H; IrH); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, Referenz ist das Lösungsmittelsignal): δ = -33.0 (d, ²J(H,P,cis) = 18 Hz, 2P), -49.3 (t, ²J(H,P,cis) = 18 Hz, 1P).
- [16] T. Herskovitz, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 99.
- [17] Wir fanden, daß **7** bei Raumtemperatur in C₆D₆ vollständig in **7a** und Cycloocten dissoziiert vorliegt.
- [18] a) W. D. Jones, V. L. Kuykendall, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2615; b) P. L. Kuch, R. S. Tobias, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 429.
- [19] Die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung beträgt 3.50×10^{-4} M⁻¹ s⁻¹. Diese Reaktion wurde detailliert in Lit. [9] und der dort zit. Lit. diskutiert.
- [20] Da die Austauschreaktion sehr schnell abläuft, ist nur **5b** für die β -Hydrideliminierung verfügbar. Dennoch ist der Vergleich mit **5** sinnvoll, weil eine Deuteriumsubstitution in α -Stellung zum Sauerstoffatom die Geschwindigkeit der reduktiven Eliminierung wahrscheinlich wenig beeinflußt.
- [21] Ein Mechanismus, der einen H/D-Austausch mit C₆D₆ einschließt, ist unwahrscheinlich, da **5** in reinem C₆D₆ nicht reagiert und die Reaktion c in Schema 2 auch in THF nur **5a** liefert.
- [22] Die in CD₃OD bestimmte Geschwindigkeitskonstante für das Verschwinden des IrH-Signals im ¹H-NMR-Spektrum ist die Summe der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung der reduktiven Eliminierung zu **7a** und der β -Hydrideliminierung zu **8**. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion wurde aus dem Verschwinden der sich überlappenden Signale der aliphatischen Protonen von **5** und **5b** erhalten.
- [23] Es entsteht mer-cis-[Ir(Cl)(Cl)(PMe₃)₃] [24]. Da LiCl die Geschwindigkeit der oxidativen Addition nicht beeinflußt, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt derselbe wie bei der oxidativen Addition von Methanol in Abwesenheit von LiCl.
- [24] A. A. Zlot, F. Frolow, D. Milstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1826.
- [25] Das schließt eine reversible, nicht geschwindigkeitsbestimmende Phosphan- oder Chloridabspaltung, gefolgt von der reduktiven O-H-Eliminierung aus. Experimente nach Lit. [9] schließen außerdem Mechanismen aus, die eine geschwindigkeitsbestimmende Phosphan- oder Chloridabspaltung als Anfangsschritt erfordern. Die Wiederholung von Reaktion b in Schema 2 in Gegenwart von [D₆]PMe₃ zeigte keinen Einbau des markierten Phosphans in **8**. Da Reaktion c in Schema 2 schneller und reversibel unter den angewendeten Bedingungen abläuft, zeigt dies, daß jegliche Phosphanabspaltung aus **5** sehr langsam und nicht als Teil dieses Reaktionswegs erfolgt. Die Chloridabspaltung aus **5** ist im Reaktionsweg der Reaktion b in Schema 2 enthalten und ist methanolkatalysiert. Da eine Mindestmenge Methanol zur Solvation des basischen Methoxoliganden und möglicherweise zu relativ starken Wasserstoffbrückenbindungen an ihn erforderlich ist, wurde ein Methanolgrenzwert für diese Reaktion beobachtet. Die Gleichgewichtseinstellung in Schema 1 und in Reaktion c (Schema 2) ist nicht methanolkatalysiert, was darauf hinweist, daß eine geschwindigkeitsbestimmende Chloridabspaltung nicht im Reaktionsweg der reduktiven O-H-Eliminierung enthalten ist.
- [26] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science, Mill Valley, CA, USA, **1987**, S. 322–333.
- [27] a) J. F. Riehl, Y. Jean, O. Eisenstein, M. Péliissier, *Organometallics* **1992**, *11*, 729; b) H. E. Bryndza, P. J. Domaille, R. A. Paciello, J. E. Bercaw, *ibid.* **1989**, *8*, 379.