

Walter Hieber und Volker Frey

## Bildung und Struktur substituierter Iridium(I)-carbonylhalogenide<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 25. Februar 1966)

■

Polymeres Chloro-tricarbonyliridium(I),  $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$ , reagiert mit N-Basen zu Dicarbonyl-komplexen  $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{LCl}$  ( $\text{L} = \text{Amin}$ ). Der Pyridinverbindung schließen sich in Formel- und Bautyp unterschiedliche Komplexe mit *o*-Phenanthrolin und 2,2'-Dipyridyl an. Besonders die in indifferenten Mitteln lösliche *p*-Toluidin-Verbindung  $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)\text{Cl}$  eignet sich zu Umsetzungen mit anderen N-Basen oder Organyle von Phosphor(III) und seinen Homologen. Letztere enthalten nur noch 1 Mol CO/Ir entspr.  $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2\text{Cl}$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{OC}_6\text{H}_5$ ); mit Triphenylstibin entsteht die 5-fach koordinierte Verbindung  $\text{Ir}(\text{CO})(\text{SbR}_3)_3\text{Cl}$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ). Mit Äthyl-bis(diphenylphosphin) als 2-zähligen Liganden bildet sich außerdem der pentakoordinierte ionogene Komplex  $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PR}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{PR}_2)_2]^+$  wie auch die (CO)-freie Ir(I)-Verbindung  $[\text{Ir}(\text{PR}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{PR}_2)_2]\text{Cl}$ . — Die Infrarotspektren und Strukturen werden diskutiert.

■

Über das komplexchemische Verhalten von Rhodium(I)-carbonylhalogeniden<sup>2-4)</sup> und Dinitrosylrhodiumhalogeniden<sup>5)</sup> sowie über phosphinsubstituierte Kobalt(I)-carbonylhalogenide<sup>6)</sup> wurde wiederholt berichtet. Inzwischen wurde Iridiumtricarbonyl-monochlorid durch ein neues rationelles Verfahren leicht zugänglich<sup>7)</sup>. Es wurden daher entsprechend substituierte Verbindungen des homologen Iridiums untersucht.

### I. Entstehung und Eigenschaften von Chlorocarbonyl-Iridium(I)-Komplexen

#### 1. Verhalten von $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}$ gegenüber N-Basen

*Chloro-tricarbonyliridium(I)*,  $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$ , ist polymer; möglicherweise handelt es sich bei seiner Struktur um eine Verkettung trigonaler Bipyramiden als Bauelemente mit zentralem Ir-Atom und 3 CO-Molekülen in der Ebene (doch nicht coplanar mit Ir) und verbindenden Chlorobrücken an den beiden Spitzen<sup>7)</sup>. Die Verbindung ist in den üblichen organischen Mitteln völlig unlöslich. Um so mehr Beachtung verdient ihre Umsetzung mit schwachen N-Basen wie *p*-Toluidin in indifferenten Mitteln. Es bildet

1) 153. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 152. Mitteil.: W. Hieber und M. Gscheidmeier, Chem. Ber. 99, 2312 (1966).

2) W. Hieber, H. Heusinger und O. Vohler, Chem. Ber. 90, 2425 (1957).

3) L. M. Vallarino, J. chem. Soc. [London] 1957, 2287.

4) D. N. Lawson und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1965, 1900.

5) W. Hieber und K. Heinicke, Z. anorg. allg. Chem. 316, 305 (1962).

6) W. Hieber und H. Duchatsch, Chem. Ber. 98, 2530 (1965).

7) E. O. Fischer und K. S. Brenner, Z. Naturforsch. 17b, 774 (1962); K. S. Brenner, Dissertat., Techn. Hochschule München 1964.

sich hierbei unter Entbindung von 1 Mol CO/Ir das in Lösung einkernige und im festen Zustand nach *Angoletta*<sup>8)</sup> dimere *Chloro-p-toluidin-dicarbonyliridium(I)* entspr.:  

$$\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl} + p\text{-H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{Ir}(\text{CO})_2(p\text{-H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)\text{Cl} + \text{CO} \quad (1)$$

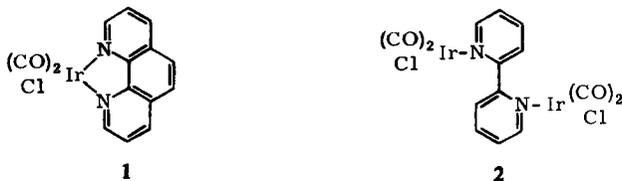
Die diamagnetische, blaue, relativ luftbeständige Substanz löst sich gut in indifferenten Mitteln wie Benzol u. a. mit tiefgrüner, in Äthern mit hellgelber Farbe; vermutlich bildet sich in letzterem Fall ein Solvat eines pentakoordinierten Komplexes mit dem betreffenden Äther als zusätzlichem Liganden.

Mit *Pyridin* reagiert Iridiumtricarbonylchlorid entsprechend. Man erhält aus der gelben, beim Eindunsten öligem Lösung schließlich in nur geringer Menge grün-schillernde Kristalle. Viel vorteilhafter, praktisch quantitativ, entsteht die damit nach IR-spektroskopischer Feststellung identische Verbindung durch Umsetzung von *Chloro-p-toluidin-dicarbonyliridium(I)* mit *Pyridin* (L = Ligand, hier C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N):



Der Ligandenaustausch erfolgt rasch bereits bei Raumtemperatur. Hinweise auf eine dimere Form im festen Zustand sind bei der Pyridinverbindung nach dem IR-Spektrum nicht gegeben, das Metallatom ist hier somit 4-fach koordiniert (dsp<sup>2</sup>-Konfiguration). Die unpolaren Verbindungen zeigen in Tetrahydrofuran (THF) *praktisch keine Leitfähigkeit*.

Ebenso leicht reagieren der Pyridin- oder *p*-Toluidin-Komplex mit *o*-Phenanthrolin. Bei Verwendung verschiedenartiger Lösungsmittel erhält man bei gewöhnlicher Temperatur blaue Kristalle der Zusammensetzung Ir(CO)<sub>2</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)Cl. Es handelt sich um eine Verbindung mit 5-fach koordiniertem Metallatom (dsp<sup>3</sup>-Konfiguration) und *o*-Phenanthrolin als *zweizähligen* Liganden (1).



Zum Unterschied hiervon enthält die bei derselben Reaktion mit 2,2'-Dipyridyl als *Hauptprodukt* gebildete, gleichfalls tiefblaue Substanz die koordinativ zweizählige *N*-Base *nicht als cyclisch gebundenen Liganden*. Vielmehr entsteht vorwiegend 2,2'-Dipyridyl-bis(chloro-dicarbonyliridium(I)), (Ir(CO)<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, das der schon bekannten, aus [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> und Dipyridyl dargestellten Rhodiumverbindung<sup>4)</sup> entspricht. Die zum Unterschied von *o*-Phenanthrolin nicht präformierte Lage der N-Atome ermöglicht ohne sterische Hinderung die Bildung solcher Komplexe mit jeweils 4-fach koordiniertem Zentralmetall (2). Dementsprechend wird diese Verbindung auch vorteilhafter unter Verwendung von zwei Mol Ir-Komplex pro Mol 2,2'-Dipyridyl dargestellt. Nur zu *einem geringen Teil* reagiert 2,2'-Dipyridyl — unabhängig vom Mengenverhältnis der Reaktionskomponenten — analog dem *o*-Phenanthrolin unter Bildung der *Chelatverbindung*, doch machen die ungünstigen

<sup>8)</sup> *M. Angoletta, Gazz. chim. ital.* **89**, 2359 (1959); dort wird dieselbe, auf andere Weise dargestellte Verbindung bereits beschrieben.

Löslichkeitsverhältnisse eine Trennung der beiden Dipyridylkomplexe unmöglich; das nicht ganz einheitliche Reaktionsprodukt enthält im allgemeinen 10–15% der cyclischen Verbindung.

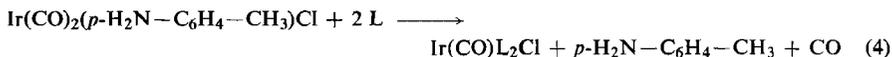
## 2. Umsetzungen von Ir(CO)<sub>3</sub>Cl oder dessen Derivaten mit Organylen des 3-wertigen Phosphors und seiner Homologen

### a) Reaktionen mit koordinativ einzähligen Liganden

Phosphin- und arsinsubstituierte Iridiumcarbonylhalogenide entstehen grundsätzlich durch direkte Umsetzung des Iridiumtricarbonylchlorids mit den entsprechenden Komplexliganden, und zwar in siedendem Benzol unter Entbindung von 2 Mol CO/Ir (L = PR<sub>3</sub>, PR'<sub>3</sub>, AsR<sub>3</sub>; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>):



Jedoch verlaufen die Reaktionen infolge der Unlöslichkeit des polymeren Iridiumcarbonylhalogenids auch bei Verwendung eines Ligandenüberschusses nur außerordentlich langsam, schließlich treten hierbei schwer abtrennbare Zersetzungsprodukte auf. Hingegen eignet sich das leicht lösliche Chloro-*p*-toluidin-dicarbonyliridium(I) gut zur Darstellung dieser substituierten Ir-Carbonylhalogenide:

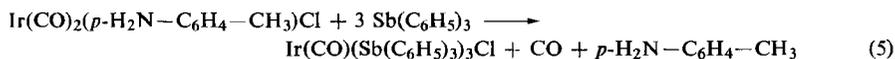


Schon bei Raumtemperatur verlaufen die Reaktionen quantitativ unter Entbindung von 1 Mol CO/Ir. Auch der Pyridin- und sogar der *o*-Phenanthrolinkomplex gehen diese Reaktionen ein, letzterer in siedendem Benzol. Wie bei den analogen Rhodiumverbindungen<sup>2,3)</sup> handelt es sich um monomere, nach Kernresonanzmessungen diamagnetische, gelbe Substanzen mit 4-fach koordiniertem Zentralmetall. Sie unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Farbe und Löslichkeit in indifferenten Mitteln wie Benzol:

Ir(CO)(P(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	Ir(CO)(P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sup>8,9)</sup>	Ir(CO)(P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	Ir(CO)(As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl
fast farblos	hellgelb	grüngelb	kanariengelb
Zunahme der Löslichkeit	→		
Abnahme der Basizität	→		
der P(III)-Organyle			
Zersetzt sich bei			
327°	264°	154° (Schmp.)	251°

Leitfähigkeitsmessungen in Tetrahydrofuran oder Aceton zeigen den zu erwartenden *Nichtelektrolytcharakter*. In festem Zustand sind die Komplexe auch gegenüber Luftsauerstoff auffallend stabil.

Mit *Triphenylstibin* reagiert die Toluidinverbindung nicht unter Bildung entsprechender Komplexe, sondern es entsteht unter Abspaltung von 1 Mol CO/Ir rotes Chloro-*tris*(*triphenylstibin*)-carbonyliridium(I) mit 5-zähligen Zentralatom:

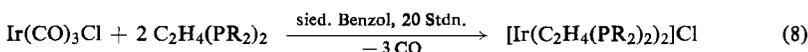
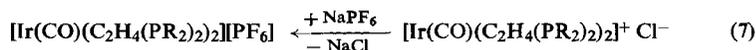
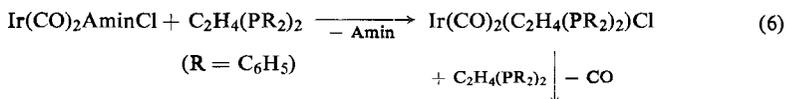


Leitfähigkeitsmessungen der tiefroten, beim Erwärmen zersetzlichen Lösungen der Verbindung in Dioxan oder THF weisen auf *Nichtelektrolytstruktur* hin.

<sup>9)</sup> L. Vaska und J. W. DiLuzio, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2784 (1961).

b) Komplexe mit Äthylen-bis(diphenylphosphin)

Äthylen-bis(diphenylphosphin) reagiert mit der äquimolaren Menge Chloro-amin-dicarbonyliridium(I) (Amin = *p*-Toluidin, Pyridin) unter Bildung der Dicarbonylverbindung (6). Der ockerfarbene, unpolar gebaute und in Lösung relativ instabile Komplex mit 5-fach koordiniertem Zentralatom liefert bei weiterem Zusatz des Diphosphins unter Entbindung von 1 Mol CO/Ir *Bis*(äthylen-bis(diphenylphosphin))-carbonyliridium(I)-chlorid (7).



Die molare Leitfähigkeit in Aceton und die Umfällbarkeit mit großvolumigen Anionen wie PF<sub>6</sub><sup>-</sup> in Methanol/Wasser bestätigen den ionogenen Bau der hellgelben Verbindung, die auch in polaren organischen Mitteln, wie Methanol oder Aceton, gut, schwerer in Wasser löslich ist, unlöslich hingegen in Äther oder Petroläther. Beim Erhitzen in Benzol entsteht aus dem Komplex das orangerote CO-freie *Bis*(äthylen-bis(diphenylphosphin))-iridium(I)-chlorid, [Ir(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(PR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl · 2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, das man praktisch quantitativ auch direkt bei der Umsetzung (8) von [Ir(CO)<sub>3</sub>Cl]<sub>x</sub> mit einem Überschuß Äthylen-bis(diphenylphosphin) in siedendem Benzol erhält; es kristallisiert bemerkenswerterweise mit 2 Mol C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

## II. Infrarot-Spektren und Struktur der Verbindungen<sup>10)</sup>

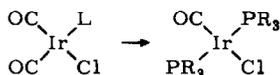
Die IR-Spektren der *phosphin-* und *arsinsubstituierten Halogeno-iridiumcarbonyle*, Ir(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>Cl, zeigen das abgestufte Donor-Acceptor-Vermögen der verschiedenen Phosphin- und Arsinliganden durch die Verschiebung der CO-Valenzfrequenzen (s. Tab.), wie sie an zahlreichen substituierten Metallcarbonyl- und Nitrosylverbindungen festgestellt wurde. Die CO-Valenzfrequenz der *Stibinverbindung* läßt sich in die Reihe nicht einordnen, da direkte Vergleiche nur bei Komplexen mit der gleichen KZ zulässig sind. *Dipolmessungen* an Ir(CO)(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sup>9)</sup> und den analogen Rhodium-Komplexen<sup>3)</sup> sowie IR-spektroskopische Untersuchungen bei der Bildung heterogener kationischer Kohlenoxidkomplexe von Rhodium(I) und Iridium(I)<sup>11)</sup> weisen auf *trans-Stellung* der Phosphin- und Arsinliganden hin; gleichzeitig machen sie für die *Stibin-Verbindung* eine *trigonal bipyramidale Struktur* mit den drei Liganden in der Ebene wahrscheinlich (Punktgruppe C<sub>3v</sub>).

Eine Aussage über die Stellung der CO-Gruppen in den planaren Komplexen Ir(CO)<sub>2</sub>LCl (L = Pyridin, *p*-Toluidin) ist allein auf Grund der Anzahl der ν<sub>-C≡O</sub>-Ban-

<sup>10)</sup> Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer, Modell 21, mit LiF-Optik aufgenommen.

<sup>11)</sup> Vgl. folgende Mitteil.

den nicht möglich, da für beide in Frage kommenden Isomeren zwei CO-Schwingungen zu erwarten sind. Die Substitution mit Phosphinen gemäß:



führt zu Komplexen mit *trans*-ständigen Liganden. Auf Grund des abgestuften *trans*-Effektes der Liganden  $\text{CO} > \text{PR}_3 > \text{Cl}$  können somit *cis*-ständige CO-Gruppen angenommen werden.

Bei der zweikernigen Verbindung  $(\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$  werden nur zwei CO-Frequenzen festgestellt; dies zeigt, daß keine Kopplung der CO-Gruppen auftritt. Bei den Verbindungen des Typs  $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{Cl}$  und  $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{L}_2)_2]\text{Cl}$  ( $\text{L}_2 = o$ -Phenanthrolin, Äthylen-bis(diphenylphosphin)) kann allein aus dem IR-Spektrum keine genauere Entscheidung über die Struktur getroffen werden.

Infrarot-Absorptionsspektren substituierter Iridiumcarbonylhalogenide

Substanz	$\nu_{-\text{C}\equiv\text{O}}$ (cm <sup>-1</sup> )	Zustand
$\text{Ir}(\text{CO})_2(p\text{-H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)\text{Cl}$	2072 s*) 1987 ss	Lösg. in THF**)
$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}$	2075 s 1981 ss 2072 s	Lösg. in THF fest in KBr
$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{Cl}$	1998 ss 2058 sh 2016 ss	fest in KBr
$(\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$	2051 ss 1967 ss	fest in KBr
$\text{Ir}(\text{CO})(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}$	2061 ss	Lösg. in THF**)
$\text{Ir}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}$	1952 ss	Lösg. in THF**)
$\text{Ir}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2\text{Cl}$	1931 ss	Lösg. in THF
$\text{Ir}(\text{CO})(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}$	1958 ss	Lösg. in THF
$\text{Ir}(\text{CO})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}$	1962 ss	Lösg. in THF
$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4(\text{PR}_2)_2)\text{Cl}$	2046 s 1960 ss	Lösg. in THF
$[\text{Ir}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4(\text{PR}_2)_2)_2]\text{Cl}$	1962 ss 1946 ss	Lösg. in $\text{CHCl}_3$ fest in KBr

R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

\*) Intensitäten: s = stark; ss = sehr stark; sh = Schulter.

\*\*) Aufgenommen mit NaCl-Optik, alle übrigen mit LiF-Optik.

## Beschreibung der Versuche

Die Versuche werden unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

### 1. Komplexe mit N-Basen

*Chloro-p-toluidin-dicarbonyliridium(I)*: 0.31 g (1 mMol)  $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}$  werden mit 0.27 g (2.5 mMol) *p-Toluidin* in 60 ccm Benzol 12 Std. unter Rückfluß gekocht. Die gelbe Lösung wird filtriert, das Benzol i. Vak. abgezogen und der kristalline Rückstand mit Petroläther gewaschen. Aus Äther/Petroläther violette Blättchen. Zers. 165°.

$\text{ClIr}(\text{CO})_2(p\text{-H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)$  (391.8) Ber. Ir 49.05 C 27.59 H 2.73 N 3.57  
Gef. Ir 48.9 C 27.40 H 2.40 N 3.68  
Mol.-Gew. 415 (kryoskop. in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

*Chloro-pyridin-dicarbonyliridium(I)*: 0.84 g (2.1 mMol)  $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{ToI})\text{Cl}$  (ToI=*p*-Toluidin) werden in 180 ccm Äther gelöst und 0.15 g (1.9 mMol) *Pyridin* in 30 ccm Äther langsam zugeproft. Färbt sich die Lösung hellgelb, so wird der Äther i. Vak. abgezogen, bis Kristallisation beginnt. 60 ccm Petroläther werden zugegeben und 5 Stdn. bei  $-15^\circ$  stehengelassen. Aus Äther/Petroläther grünschillernde, strahlige Kristalle. Zers.  $73^\circ$ .

$\text{ClIr}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$  (362.7) Ber. Ir 52.29 C 23.28 H 1.40 N 3.86  
Gef. Ir 52.4 C 23.48 H 1.53 N 3.91

*Chloro-o-phenanthrolin-dicarbonyliridium(I) (I)*: 0.39 g (1 mMol)  $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{ToI})\text{Cl}$  werden in Benzol gelöst und mit einer benzol. Lösung von 0.18 g (1 mMol) *o-Phenanthrolin* vereinigt. Die grüne Lösung färbt sich schnell tiefblau, und eine blaue, feinkristalline Substanz fällt aus. Sie wird gut mit Benzol und THF gewaschen. Die in Methanol löslichen Kristalle sind thermisch sehr stabil und zersetzen sich oberhalb  $350^\circ$ .

$\text{ClIr}(\text{CO})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$  (463.6) Ber. Ir 41.16 C 36.24 H 1.72 N 6.04  
Gef. Ir 41.0 C 36.12 H 1.32 N 6.22

*Bildung von 2,2'-Dipyridyl-bis(chloro-dicarbonyliridium(I)) (2)*: 0.52 g (1.24 mMol)  $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{ToI})\text{Cl}$  werden in 100 ccm Äther gelöst und 0.09 g (0.6 mMol) *2,2'-Dipyridyl* in 50 ccm Äther langsam unter Rühren zugeproft. Aus der sich tiefblau färbenden Lösung fällt eine feinkristalline Substanz aus, die sich als ein Gemisch aus  $(\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$  und wenig  $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$  erweist. Auch bei Verwendung der Reaktionskomponenten in anderen Mengenverhältnissen ändert sich die Zusammensetzung des Gemisches höchstens unwesentlich. Selbst durch wiederholtes Umkristallisieren aus Methanol/Äther ist eine Trennung der beiden Reaktionsprodukte nicht möglich; im folgenden Fall liegen ca. 9.5% der Chelatverbindung vor.

$\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$  (439.8) Ber. Ir 43.70 C 32.76 H 1.83 N 6.38  
 $(\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$  (723.9) Ber. Ir 53.14 C 23.25 H 1.18 N 3.87  
Gef. Ir 52.2 C 24.65 H 1.53 N 4.0

## 2. Komplexe mit Organylen des Phosphors(III) und seiner Homologen

*Chloro-bis(triphenylphosphin)-carbonyliridium(I)*: 0.20 g (0.64 mMol)  $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}$  werden mit 0.37 g (1.4 mMol) *Tripheylphosphin* in 40 ccm Benzol 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Unter Gelbfärbung geht  $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}$  langsam in Lösung. Die Analyse des entbundenen Gases ergab 1.87 CO/Ir. Nach Filtrieren und Eindunsten der Lösung i. Vak. auf 10 ccm wird die Substanz mit Petroläther ausgefällt. Durch mehrmalige Umkristallisation aus Benzol/Petroläther erhält man hellgelbe Kristalle, die sich bei  $264-266^\circ$  zersetzen.

$\text{ClIr}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$  (779.7) Ber. Ir 24.65 C 56.94 H 3.90  
Gef. Ir 24.8 C 56.80 H 4.10

Dieselbe Verbindung wird vorteilhafter wie die folgende dargestellt.

*Chloro-bis(tricyclohexylphosphin)-carbonyliridium(I)*: 0.17 g (0.40 mMol)  $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{ToI})\text{Cl}$  in 60 ccm Benzol werden mit 0.28 g (1 mMol) *Tricyclohexylphosphin* versetzt. Die tiefgrüne Lösung wird unter Gasentwicklung hellgelb; die Gasanalyse ergab 0.94 CO/Ir. Das Benzol wird bis auf 10 ccm i. Vak. abgezogen und Petroläther zugesetzt. Die hellgelben Kristalle werden mit Petroläther gewaschen und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Zers.  $327^\circ$ .

$\text{ClIr}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2$  (816.4) Ber. Ir 23.54 C 54.56 H 8.15  
Gef. Ir 23.8 C 54.68 H 8.45

*Chloro-bis(triphenylarsin)-carbonyliridium(I)* wird wie vorstehend mit 0.31 g (1 mMol) *Triphenylarsin* dargestellt. Die kanariengelben Kristalle zersetzen sich bei 251°.

$\text{ClIr}(\text{CO})(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$  (868.0) Ber. Ir 22.14 C 51.20 H 3.49  
Gef. Ir 22.5 C 51.40 H 3.63  
Mol.-Gew. 878 (kryoskop. in  $\text{C}_6\text{H}_6$ )

*Chloro-bis(triphenylphosphit)-carbonyliridium(I)*: 0.25 g (0.64 mMol) *Ir(CO)<sub>2</sub>(Tol)Cl* werden in 50 ccm Petroläther suspendiert. Eine Lösung von 0.41 g (1.3 mMol) *Triphenylphosphit* in 20 ccm Petroläther wird unter Rühren zutropft. Nach wenigen Min. beginnt das Reaktionsprodukt auszufallen. Es wird noch 1/2 Stde. geschüttelt und gut mit Petroläther gewaschen. Aus Benzol/Äther-Petroläther (1 : 2) hellgelbe Nadeln, Schmp. 154°.

$\text{ClIr}(\text{CO})(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)_2$  (828.1) Ber. Ir 23.38 C 53.64 H 3.65  
Gef. Ir 23.6 C 53.41 H 3.59

*Chloro-tris(triphenylstibin)-carbonyliridium(I)*: Zu einer Lösung von 0.23 g (0.59 mMol) *Ir(CO)<sub>2</sub>(Tol)Cl* in 80 ccm Benzol werden langsam 0.63 g (1.8 mMol) *Triphenylstibin* gegeben. Die Reaktion tritt sofort unter Rotfärbung der Lösung und Gasentwicklung (gef. 0.92 CO/Ir) ein. Das Benzol wird i. Vak. teilweise abgezogen; nach Zusatz von Petroläther scheiden sich rote Kristalle ab, die sich gut in Benzol, Dioxan und THF lösen. Zers. 136°.

$\text{ClIr}(\text{CO})(\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$  (1314.8) Ber. Ir 14.62 C 50.23 H 3.49  
Gef. Ir 14.7 C 50.10 H 3.60  
Mol.-Gew. 1327 (kryoskop. in  $\text{C}_6\text{H}_6$ )

*Chloro-(äthylen-bis(diphenylphosphin))-dicarbonyliridium(I)*: Zu 0.2 g (0.5 mMol) *Ir(CO)<sub>2</sub>(Tol)Cl* in 100 ccm THF wird unter gutem Rühren die Lösung von 0.2 g (0.5 mMol) *Äthylen-bis(diphenylphosphin)* in 50 ccm THF langsam zutropft. Die hellgelbe Lösung wird i. Vak. auf 40 ccm eingeeengt, mit 50 ccm Äther überschichtet und 2 Tage bei -15° stehen gelassen. Die ockerfarbenen Kristalle werden mit Äther gewaschen. Zers. 162-163°.

$\text{ClIr}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)$  (682.2) Ber. Ir 28.12 C 49.21 H 3.56  
Gef. Ir 27.7 C 48.83 H 3.75

*Bis(äthylen-bis(diphenylphosphin))-carbonyliridium(I)-chlorid*: 0.14 g (0.36 mMol) *Ir(CO)<sub>2</sub>(Tol)Cl* werden in 50 ccm THF gelöst und 0.28 g (0.72 mMol) *Äthylen-bis(diphenylphosphin)* unter Rühren zugegeben. Die Reaktion läuft unter Gasentwicklung ab, und nach einigen Min. fallen hellgelbe Kristalle aus, die mit THF und Äther gewaschen werden. Die Verbindung zeigt keinen definierten Festpunkt, sondern wandelt sich beim Erwärmen in *Bis(äthylen-bis(diphenylphosphin))-iridium(I)-chlorid* um, das sich bei ca. 320° zersetzt.

$[\text{Ir}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)_2]\text{Cl}$  (1052.9) Ber. Ir 18.26 C 60.44 H 4.60  
Gef. Ir 17.9 C 60.16 H 5.0

Leitfähigkeit in Aceton (20°):  $V = 1053 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ;  $\mu = 156 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ .

*Bis(äthylen-bis(diphenylphosphin))-iridium(I)-chlorid*: 0.16 g (0.5 mMol) *Ir(CO)<sub>3</sub>Cl* und 0.6 g (1.4 mMol) *Äthylen-bis(diphenylphosphin)* werden in 70 ccm Benzol 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es scheiden sich säulenförmige Nadeln ab, die mit Benzol und Petroläther gut gewaschen werden. Sie enthalten 2 Mol Benzol, die sich erst bei höherer Temperatur (noch nicht bei Raumtemperatur) i. Vak. entfernen lassen. Zers. ca. 320°.

$[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)_2]\text{Cl} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  (1179.9) Ber. Ir 16.23 C 65.14 H 5.10  
Gef. Ir 16.0 C 65.08 H 5.11

Leitfähigkeit in Aceton (20°):  $V = 981 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ;  $\mu = 103 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ .