

Günter Winkhaus und Hellmut Singer

## Iridium(I)-Olefin Komplexe

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 20. Mai 1966)

Durch Umsetzung von  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit nicht-konjugierten Diolefinen (Cyclooctadien-(1.5), Norbornadien), mit konjugierten Diolefinen (Cyclohexadien-(1.3), 2.3-Dimethylbutadien-(1.3)) sowie mit Monoolefinen (Cyclohepten und Cycloocten) wurden Iridium(I)-Olefin Komplexe verschiedener Typen erhalten und chemisch sowie spektroskopisch charakterisiert. Dargestellt wurden die Verbindungen  $[\text{Ir}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{nor-C}_7\text{H}_8)\text{Cl}]_2$ ,  $\text{Ir}(1.3\text{-C}_6\text{H}_8)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Ir}\{(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_4\}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Ir}(\text{C}_7\text{H}_{12})_3(\text{CO})\text{Cl}$ ,  $\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})_3(\text{CO})\text{Cl}$  und  $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{CO})\text{Cl}]_2$  sowie einige Triphenylphosphinderivate. — Die Komplexbildung von Iridium und Rhodium mit Olefinen wurde verglichen.

In den bekannten Olefin Komplexen des Rhodiums(I) weist das Metall bevorzugt die Koordinationszahl (KZ) 4, daneben KZ 5 und in wenigen Beispielen, in denen eine Metall-Metall-Bindung vorliegt, KZ 6 (z. B. kristallines  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2^{1)}$  auf.

Von dem homologen Element Iridium sind bisher relativ wenige Olefin Komplexe beschrieben. Bekannt sind Verbindungen des Cyclopentadiens<sup>2)</sup>, des Cyclooctadiens-(1.5)<sup>3-5)</sup>, des Norbornadiens<sup>5)</sup> sowie des Perfluoräthylens<sup>6)</sup>.

Es erschien interessant, das vorliegende experimentelle Material über die Komplexbildung dieses Metalls mit Olefinen zu erweitern und einen Vergleich mit dem homologen Element Rhodium durchzuführen.

Als Ausgangsverbindungen zur Darstellung der Olefin Komplexe wurden die Hexachloroiridium(IV)-säure,  $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , sowie deren Na-Salz  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gewählt. Diese Substanzen wurden in wäßrigem Äthanol mit überschüssigem Olefin bei unterschiedlichen Temperaturen umgesetzt. Beide Ausgangsstoffe reagierten in allen untersuchten Fällen identisch.

### 1. Umsetzungen mit nicht-konjugierten Diolefinen

*Cyclooctadien-(1.5)*, *1.5-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>*: Robinson und Shaw hatten bei der Umsetzung von  $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit Cyclooctadien-(1.5) in wasserfreiem Äthanol die Verbindung  $[\text{IrH}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$  erhalten<sup>4)</sup>, deren IR-Spektrum eine Metall-Wasserstoff-Valenzschwingungsbande bei 2020/cm aufwies. Der Komplex wurde von den Autoren formal als ein Derivat des Iridiums(III) formuliert. Die gleiche Substanz wurde mit *1.3-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>* als Reaktionspartner isoliert<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> L. F. Dahl, C. Martell und D. L. Wampler, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1761 (1961).

<sup>2)</sup> E. O. Fischer und U. Zahn, Chem. Ber. **92**, 1624 (1959).

<sup>3)</sup> B. L. Shaw und S. D. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1965**, 4997.

<sup>4)</sup> S. D. Robinson und B. L. Shaw, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1301.

<sup>5)</sup> J. F. Young, R. D. Gillard und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1964**, 5176.

<sup>6)</sup> R. Cramer und G. W. Parshall, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1392 (1965).

<sup>7)</sup> R. E. Rinehart und J. S. Lasky, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2516 (1964).

Wir fanden nun, daß in wäßrigem Äthanol als Reaktionsmedium sowohl aus  $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  als auch aus  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit 1.5- $\text{C}_8\text{H}_{12}$  und auch mit 1.3- $\text{C}_8\text{H}_{12}$  analog wie beim Rhodium<sup>8,7)</sup> der Olefinkomplex  $[\text{Ir}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$  (**1**) erhalten wird.

**1** ist an Luft und in Lösung wesentlich instabiler als die entsprechende Rhodiumverbindung  $[\text{Rh}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ . Die rote kristalline Verbindung ist im Gegensatz zu dem schwach gelben Komplex  $[\text{IrH}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}_2]_2$ <sup>4)</sup> in Benzol oder Chloroform leicht löslich. Beim Einleiten von HCl-Gas in eine Chloroformlösung des Komplexes wandelt sich **1** in die stabilere letztere Verbindung um. Diese Umwandlung ist reversibel (s. Versuchsteil). **1** liefert mit Triphenylphosphin das kristallisierte luftbeständige monomere Derivat  $\text{Ir}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}$ .

Aus dem IR-Spektrum von **1** (s. Versuchsteil) ergibt sich aus dem Fehlen einer Absorption im Gebiet nicht komplexgebundener C=C-Gruppen um 1600–1700/cm und dem Auftreten von Banden im Gebiet koordinierter C=C-Gruppen zwischen 1400 und 1500/cm die zweizählige Bindung des olefinischen Liganden an das Metallatom. Das IR-Spektrum ist bis auf Verschiebungen im Bereich längerer Wellen dem Spektrum von  $[\text{Rh}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$  ähnlich, unterscheidet sich dagegen stärker vom Spektrum des Komplexes  $[\text{IrH}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}_2]_2$ . Die Änderung der Koordination des Metalls bei der Umwandlung von **1** in  $[\text{IrH}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}_2]_2$  übt demnach einen Einfluß auf die Schwingungen des olefinischen Liganden aus.

Deutlicher als aus den IR-Spektren geht die weitgehende Identität des olefinischen Liganden in den Komplexen **1**,  $[\text{Rh}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$  und  $[\text{IrH}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}_2]_2$  aus den <sup>1</sup>H-KMR-Spektren hervor (Tab. 1).

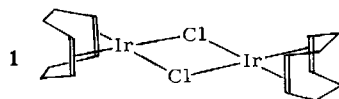
Tab. 1. <sup>1</sup>H-KMR-Spektren von Cyclooctadien-(1.5)-Metallkomplexen

Komplex	Lösungs- mittel	$\tau$ -Werte (in Klammern relative Intensitäten)		Lit.
Cyclooctadien-(1.5)	$\text{CCl}_4$	4.46 (4)	7.65 (8)	a)
$[\text{Ir}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ ( <b>1</b> )	$\text{CDCl}_3$	5.78 (4)	7.85 (4)	a)
$[\text{IrH}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}_2]_2$	$\text{DMS-d}_6$	5.85 (4)	7.75 (4)	a)
$[\text{Rh}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$	$\text{CHCl}_3$	5.80 (4)	7.54 (4)	a)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})$ *)	$\text{CS}_2$	6.63 (4)	7.68 (4)	9)
$(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Pt}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CDCl}_3$	5.11 (4)	7.62 (8)	10)
$(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Mo}(\text{CO})_4$	$\text{CCl}_4$	5.41 (4)	7.57 (8)	11)

a) Eigene Werte.

\*) Protonenresonanzen des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Rings nicht aufgeführt.

Aus den beschriebenen Eigenschaften von **1** wird auf einen der entsprechenden Rhodiumverbindung  $[\text{Rh}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ <sup>8,12)</sup> analogen Bau dieser Verbindung geschlossen.



8) J. Chatt und L. M. Venanzi, J. chem. Soc. [London] **1957**, 4735.

9) R. B. King, F. G. A. Stone und P. M. Treichel, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3593 (1961).

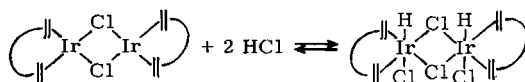
10) J. R. Doyle, J. C. Storlie, J. H. Hutchinson und C. R. Kistner, Inorg. Chem. [Washington] **2**, 1255 (1963).

11) M. A. Bennett und G. Wilkinson, Chem. and Ind. **1959**, 1516.

12) I. A. Ibers und R. G. Snyder, J. Amer. chem. Soc. **84**, 495 (1962); Acta crystallogr. [Copenhagen] **15**, 923 (1962).

Die geringere Stabilität von **1** im Vergleich zur entsprechenden Rhodiumverbindung läßt sich durch die geringere Überlappung der an der Bindung beteiligten – im Vergleich zu den 4d-, 5s- und 5p-Orbitalen des Rhodiums diffuseren – 5d-, 6s- und 6p-Orbitale des Iridiums erklären.

Die von *Robinson* und *Shaw*<sup>4)</sup> in wasserfreiem Äthanol erhaltene Verbindung  $[\text{IrH}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}_2]_2$  ist stabiler als **1**, offenbar weil das Metallatom mit der Koordinationszahl 6 in dieser Verbindung besser als in **1** abgeschirmt ist. Beide Komplexe sind nach



unter geeigneten Bedingungen reversibel ineinander überführbar (s. Versuchsteil).

Das durch Einwirkung von Triphenylphosphin auf **1** unter Sprengung der Cl-Brücken erhaltene monomere Phosphinderivat  $\text{Ir}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}$  ist an der Luft stabiler als **1**, in Übereinstimmung mit der bekannten Eigenschaft von Phosphinliganden, Metall-Olefin-Komplexe durch Übernahme von Elektronen vom Metallatom in antibindende Orbitale zu stabilisieren. Der Komplex **1** wurde auch bei Verwendung von Cyclooctadien-(1.3) als Ausgangskomponente, unter Isomerisierung des letzteren erhalten, ebenso wie das HCl-Additionsprodukt  $[\text{IrH}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}_2]_2$  sowohl aus  $1.5\text{-C}_8\text{H}_{12}$ <sup>4)</sup> als auch aus  $1.3\text{-C}_8\text{H}_{12}$  isoliert wurde<sup>7)</sup>. Der Mechanismus der Isomerisierung von Olefinen und speziell von  $1.3\text{-C}_8\text{H}_{12}$  bei Komplexbildung ist bereits früher diskutiert worden<sup>7,13,14)</sup>.

*Norbornadien, nor-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>*: Da unter den chelatbildenden, nicht-konjugierten Diolefinen Cyclooctadien-(1.5) besonders stabile Übergangsmetall-Komplexe liefert, **1** aber eine verhältnismäßig geringe Stabilität aufwies, war nicht zu erwarten, daß mit anderen nicht-konjugierten Diolefinen analoge stabile Iridiumkomplexe existieren. Tatsächlich konnten weder mit Hexadien-(1.5) noch mit Dicyclopentadien unter analogen Bedingungen wie bei **1** Verbindungen isoliert werden. Nur mit Norbornadien wurden geringe Mengen eines nicht reinen Produktes isoliert, für das anhand seines IR-Spektrums und aufgrund der Bildung des Phosphinderivates  $\text{Ir}(\text{nor-C}_7\text{H}_8)\text{Cl}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}$  die der Verbindung **1** entsprechende Zusammensetzung  $[\text{Ir}(\text{nor-C}_7\text{H}_8)\text{Cl}]_2$  anzunehmen ist.

Der im Vergleich zur entsprechenden Rh-Verbindung beobachteten geringen Stabilität des Ir-Norbornadienkomplexes entspricht die relativ geringe Verschiebung der Valenzschwingungsfrequenz der komplex gebundenen C=C-Gruppen des Olefins im Vergleich zur C=C-Schwingung des ungebundenen Olefins: *nor-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>* 1548/cm,  $[\text{Ir}(\text{nor-C}_7\text{H}_8)\text{Cl}]_2$  (Rohprodukt) 1471,  $\Delta = 77/\text{cm}$  (vgl.  $[\text{Rh}(\text{nor-C}_7\text{H}_8)\text{Cl}]_2$ <sup>15,16)</sup> 1398,  $\Delta = 150/\text{cm}$ ;  $\text{Ru}(\text{nor-C}_7\text{H}_8)\text{Cl}_2$ <sup>16)</sup> 1410,  $\Delta = 138/\text{cm}$ ;  $(\text{nor-C}_7\text{H}_8)\text{PtCl}_2$ <sup>16)</sup> 1436,  $\Delta = 112/\text{cm}$ ;  $\text{Cu}(\text{nor-C}_7\text{H}_8)\text{Cl}$ <sup>17)</sup> 1473,  $\Delta = 75/\text{cm}$ ;  $2 \text{AgNO}_3 \cdot \text{nor-C}_7\text{H}_8$ <sup>16)</sup> 1470,  $\Delta = 78/\text{cm}$ ).

<sup>13)</sup> R. Cramer, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2272 (1966).

<sup>14)</sup> R. S. Coffey, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 3809.

<sup>15)</sup> M. A. Bennett und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1418.

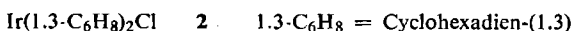
<sup>16)</sup> E. W. Abel, M. A. Bennett und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3178.

<sup>17)</sup> G. N. Schrauzer und S. Eichler, Chem. Ber. **95**, 260 (1962).

## 2. Umsetzungen mit konjugierten Diolefinen

*Cyclohexadien-(1.3)*,  $1,3\text{-C}_6\text{H}_8$ : Nach den oben geschilderten Erfahrungen mit chelatbildenden, nicht-konjugierten Diolefinen und der Erfahrung beim Rhodium<sup>17a)</sup>, wonach konjugierte Diolefine weniger stabile Komplexe des Typs  $[\text{Rh}(\text{Diolefin})\text{Cl}]_2$  als nicht-konjugierte Diolefine ergeben, war mit Cyclohexadien-(1.3) keine stabile Verbindung des Typs  $[\text{Ir}(1,3\text{-C}_6\text{H}_8)\text{Cl}]_2$  zu erwarten.

Bei der Umsetzung von  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit  $1,3\text{-C}_6\text{H}_8$  in wäßrigem Äthanol wird ein farbloser monomerer Komplex der Zusammensetzung  $\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_8)_2\text{Cl}$  (**2**) gebildet<sup>18)</sup>.



Der Versuch, die Verbindung mittels starker Säuren zu protonisieren, war erfolglos. Mit Triphenylphosphin wurde unter Substitution eines der organischen Liganden das in Benzollösung nicht sehr stabile Derivat  $\text{Ir}(1,3\text{-C}_6\text{H}_8)\text{Cl}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2$  erhalten.

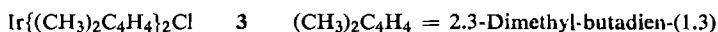
Das IR-Spektrum von **2** (s. Versuchsteil) ist dem der  $\text{Rh-C}_6\text{H}_8$ -Verbindung<sup>17a)</sup> und den Spektren anderer bekannter Cyclohexadien-(1.3)-Komplexe ähnlich. Die zweizählige Bindung beider  $\text{C}_6\text{H}_8$ -Ligandenmolekeln an das Metall zeigte sich im Fehlen einer Absorption im Valenzschwingungsgebiet nicht komplex gebundener  $\text{C}=\text{C}$ -Gruppen zwischen 1800 und 1500/cm.

Das KMR-Spektrum von **2** weist ähnliche Aufspaltungen und Resonanzpositionen wie die Spektren anderer bekannter Cyclohexadien-(1.3)-Komplexe auf (Tab. 2).

Tab. 2. KMR-Spektren von Cyclohexadien-(1.3)-Metallkomplexen ( $\tau$ -Werte; Tetramethylsilan als innerer Standard)

Komplex	Lösungs- mittel	$\text{C}_6\text{H}_8$ -Protonenresonanzen			
		olefinische Protonen		Methylen- protonen	
$\text{Ir}(1,3\text{-C}_6\text{H}_8)_2\text{Cl}$ ( <b>2</b> )	$\text{CDCl}_3$	4.86 (2)	5.97 (2)	7.90 (2)	8.36 (2)
$[\text{Rh}(1,3\text{-C}_6\text{H}_8)\text{Cl}]_2$ <sup>17a)</sup>	$\text{CDCl}_3$	4.92 (2)	6.14 (2)	8.34 (2)	9.52 (2)
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(1,3\text{-C}_6\text{H}_8)$ <sup>9)</sup>	Benzol	5.21 (2)	7.00 (2)	8.76 (2)	9.29 (2)
$(1,3\text{-C}_6\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3$ <sup>19)</sup>	$\text{CCl}_4$	4.78 (2)	6.86 (2)	8.37 (4)	

*2,3-Dimethyl-butadien-(1.3)*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_4$ : Mit diesem konjugierten Diolefin wurde unter gleichen Bedingungen die zu **2** analoge Verbindung **3** isoliert.



Das IR-Spektrum von **3** (s. Versuchsteil) stimmt auffällig gut mit dem Spektrum des Kobaltkomplexes  $[\text{Co}\{(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_4\}(\text{CO})_2]_2$ <sup>20)</sup> überein.

Das KMR-Spektrum von **3** ( $\tau$ -Werte in  $\text{CDCl}_3$ : 6.62 (2), (8.28 + 8.35) (8); s. Versuchsteil) weist eine etwas geringere chemische Verschiebung der Resonanzen der olefinischen Protonen zu höheren Feldstärken als das Spektrum des obigen Kobaltkomplexes ( $\tau$ -Werte in  $\text{CHCl}_3$ : 7.84 (2), 8.19 (6), 8.37 (2)<sup>20)</sup>) auf.

<sup>17a)</sup> G. Winkhaus und H. Singer, Chem. Ber. **99**, 3602 (1966), vorstehend.

<sup>18)</sup> vgl. vorläufige Mitteil.: G. Winkhaus und H. Singer, Z. Naturforsch. **20b**, 602 (1965).

<sup>19)</sup> R. Burton, L. Pratt und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1961**, 594.

<sup>20)</sup> G. Winkhaus und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1961**, 602.

### 3. Umsetzungen mit Monoolefinen

*Cyclohepten*,  $C_7H_{12}$ : Bei der Umsetzung von  $H_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$  mit Cyclohepten in wäßrigem Äthanol wurde eine kristallisierte luftempfindliche Verbindung der Zusammensetzung **4** isoliert.

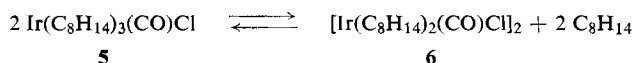


Das Vorliegen eines CO-Liganden wurde durch eine intensive IR-Bande bei 1990/cm nachgewiesen. Daß es sich bei dieser Absorption um keine Ir-H-Schwingung handelte, ging aus dem KMR-Spektrum hervor.

Das KMR-Spektrum von **4** (s. Versuchsteil) weist eine im Vergleich zum ungebundenen Olefin stärkere Verschiebung der Resonanz der olefinischen Protonen zu höheren Feldstärken als das Spektrum des Rh-Komplexes  $[Rh(C_7H_{12})_2Cl]_2$ <sup>17a)</sup>, aber eine kleinere Verschiebung als bei  $C_5H_5Mn(CO)_2C_7H_{12}$ <sup>21)</sup> auf: Cyclohepten  $\tau = 4.21$ , **4** 5.53,  $[Rh(C_7H_{12})Cl]_2$  4.86,  $C_5H_5Mn(CO)_2C_7H_{12}$  7.2 ppm (TMS als innerer Standard).

Die Bildung CO-haltiger Komplexe bei der Reaktion von Halogeniden der Platinmetalle mit komplexbildenden Partnern in Alkoholen ist nicht ungewöhnlich. Z. B. entsteht die Verbindung  $Ir(CO)Cl\{P(C_6H_5)_3\}_2$  aus  $IrCl_3 \cdot xH_2O$  und Triphenylphosphin in Diäthylenglykol oder — in geringerer Ausbeute — auch in Butanol in der Hitze<sup>22)</sup>. Trotzdem war die Bildung des Iridiumkomplexes **4** unter den angewandten milden Bedingungen unerwartet.

*Cycloocten*,  $C_8H_{14}$ : Bei der Umsetzung von  $H_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$  mit Cycloocten in wäßrigem Äthanol wurde ebenfalls ein mäßig stabiler monomerer CO-haltiger Komplex (**5**) isoliert. Die kristallisierte Verbindung geht in Chloroformlösung bei Raumtemperatur unter Abspaltung von  $C_8H_{14}$  innerhalb weniger Sekunden in den gelben dimeren Komplex **6** über. Die gleiche Umwandlung tritt beim Erhitzen von **5** oberhalb 90° ein. Die Reaktion ist reversibel; Zusatz von Cycloocten zur gelben Lösung von **6** in Chloroform oder Methylenchlorid ergibt farbloses **5**.



Beide Verbindungen sind an Luft wenig beständig.

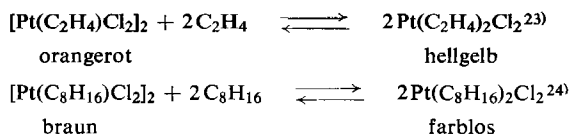
Die IR-Spektren von **5** und **6** (s. Versuchsteil) unterscheiden sich nicht nachweisbar. Die CO-Valenzschwingung tritt bei 1996/cm auf. Die Anwesenheit von CO-Brücken in den dimeren Molekeln von **6** ist danach auszuschließen.

Die Verschiebung der Resonanz der olefinischen Protonen im KMR-Spektrum von **6** in  $CDCl_3$  (s. Versuchsteil) zu höheren Feldstärken gegenüber der entsprechenden Resonanz des ungebundenen Olefins war etwas geringer als bei der analogen Cyclohepten-Verbindung. In Dimethylsulfoxid-Lösung von **6** traten infolge Solvolyse nur die Banden des ungebundenen Olefins auf.

<sup>21)</sup> E. O. Fischer und M. Herberhold in: *Experientia Suppl.* IX, S. 259, Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart 1964.

<sup>22)</sup> L. Vaska und J. W. Di Luzio, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2784 (1961).

Metall-Olefinkomplexe, die — wie im obigen Fall — durch Aufnahme oder Abgabe einer olefinischen Ligandenmolekel sich reversibel ineinander umwandeln, sind bisher nur von Platin bekannt:



Wie bei den Platinkomplexen sind bei den obigen Iridiumverbindungen die dimeren Formen tiefer farbig und etwas beständiger als die olefinreicheren monomeren Formen.

Geringe Mengen eines nicht näher untersuchten, der Monoolefinverbindung **6** entsprechenden, luftempfindlichen, gelben Diolefinkomplexes der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $[\text{Ir}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})(\text{CO})\text{Cl}]_2$  wurden bei der Umsetzung von Iridiumcarbonylchlorid,  $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}^{25)}$ , mit Cyclooctadien-(1.5) in Toluol erhalten.

Ein Vergleich der Komplexbildung gegenüber Olefinen ergibt, daß Rhodium(I) die Koordinationszahl 4, Iridium(I) eine höhere Koordination bevorzugt. Planare Komplexe des Typs  $[\text{Me}(\text{Diolefin})\text{Cl}]_2$  sind von Rhodium(I) sowohl mit nicht-konjugierten als auch mit konjugierten Diolefinen isolierbar, von Iridium(I) jedoch nur mit nicht-konjugierten Diolefinen, wobei z. B. die Verbindung  $[\text{Ir}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$  leicht in die stabilere, höher koordinierte Verbindung  $[\text{IrH}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}_2]_2$  übergeht.

Über die Struktur der Ir-Verbindungen mit konjugierten Diolefinen sowie mit den untersuchten Monoolefinen, in denen das Metall die Koordinationszahl 5 aufweist, kann ohne Röntgenstrukturanalyse keine eindeutige Aussage gemacht werden. Das chemische Verhalten der Cyclohexadien-Verbindung  $\text{Ir}(1.3\text{-C}_6\text{H}_8)_2\text{Cl}$  (**2**) macht es wahrscheinlich, daß die Molekel einen ähnlichen Bau aufweist wie die Rhodiumbutadien-Verbindung  $\text{Rh}(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{Cl}$ , über deren Röntgenstrukturanalyse in einer vorläufigen Mitteilung berichtet wurde<sup>26)</sup>.

Herrn Prof. Dr. F. Strassmann und Herrn Prof. Dr. R. Bock sei für Institutsmittel, der Stiftung Volkswagenwerk für ein Stipendium (H. S.), Herrn K.-H. Häuser für Hilfe bei den KMR-Aufnahmen gedankt.

## Beschreibung der Versuche

Allgemeines zur Versuchsdurchführung s. l. c. 27).

$\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (34.45 % Ir) und  $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (38.66 % Ir) waren von der Fa. Degussa.

*μ*-Dichloro-bis[ $\pi$ -cyclooctadien-(1.5)]-diiridium(I),  $[\text{Ir}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$  (**1**): Man erhitzte 560 mg  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in einem Gemisch aus 6 ccm Wasser und 12 ccm Äthanol 8—12 Std. mit 1 ccm Cyclooctadien-(1.5) unter Rückfluß; die abgeschiedenen orangeroten Kristalle wurden bei 0° mit Methanol gewaschen und i. Hochvak. bei Raumtemperatur getrock-

<sup>23)</sup> J. Chatt und R. G. Wilkins, J. chem. Soc. [London] **1952**, 2622.

<sup>24)</sup> J. F. Harrod, Inorg. Chem. [Washington] **4**, 428 (1965).

<sup>25)</sup> E. O. Fischer und K. S. Brenner, Z. Naturforsch. **17b**, 774 (1962).

<sup>26)</sup> L. Porri, A. Lionetti, G. Allegra und A. Immirzi, Chem. Commun. **1965**, 336.

<sup>27)</sup> G. Winkhaus und H. Singer, Chem. Ber. **99**, 3593 (1966).

net. Zers.  $>200^\circ$ . Ausb. 150 mg (45%). Zur Reinigung der in Lösung ziemlich schnell zersetzlichen Substanz wurde in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, von geringen Mengen Ungelöstem abfiltriert und das Lösungsmittel schnell i. Vak. abgedampft.

$(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClIr})_2$  (671.7) Ber. C 28.61 H 3.60 Cl 10.56 Ir 57.23  
Gef. C 28.71 H 3.60 Cl 10.57 Ir 57.12  
Mol.-Gew. 670 (kryoskop. in Benzol)

1 wurde mit gleicher Ausb. auch aus  $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sowie auch bei Verwendung von Cyclooctadien-(1.3) anstelle von Cyclooctadien-(1.5) erhalten.

1 ist gut löslich in  $\text{CHCl}_3$  und Benzol; die Verbindung verfärbt sich an der Luft nach einigen Stunden.

Umwandlung von 1 in  $[\text{IrH}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}_2]_2$ : In eine Lösung von 1 in Chloroform wurde bei Raumtemperatur Chlorwasserstoff geleitet; die rote Lösung entfärbte sich, und es fiel hellgelbes  $[\text{IrH}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}_2]_2$  aus. — In Umkehrung dieser Reaktion wurde 1 durch kurzes Erwärmen ( $35^\circ$ ) einer Suspension letzterer Verbindung in mit  $\text{NaHCO}_3$  gesätt. Äthanol/Wasser (3 : 2) erhalten, wobei sich  $\text{CO}_2$  entwickelte.

Phosphinderivat  $\text{Ir}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}$ : 95 mg 1 in 10 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petroläther ( $40^\circ$ ) (1 : 3) und 74 mg Triphenylphosphin wurden 1 Stde. bei Raumtemperatur aufbewahrt; nach Einengen auf ein Drittel und Abfiltrieren der orangeroten Kristalle wurde zweimal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petroläther ( $50\text{--}75^\circ$ ) (1 : 1) umkristallisiert. Schmp.  $175\text{--}178^\circ$  (Zers.). Ausb. 110 mg (65%).

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{ClIrP}$  (598.1) Ber. C 52.21 H 4.55 Cl 5.93 P 5.18  
Gef. C 51.64 H 4.58 Cl 6.07 P 4.80  
Mol.-Gew. 560 (kryoskop. in Benzol)

Die Verbindung ist an Luft einige Stdn. stabil.

$\mu$ -Dichloro-bis( $\pi$ -norbornadien)-diiridium(I),  $[\text{Ir}(\text{nor-C}_7\text{H}_8)\text{Cl}]_2$ : Darstellung analog 1; die rote Verbindung, die nur zu ca. 5% erhalten wurde, zersetzte sich beim Umkristallisieren. Zusatz von Triphenylphosphin zu einem Benzolextrakt des Rohproduktes ergab nach 12 Stdn. bei  $0^\circ$  das gelbbraune Phosphinderivat  $\text{Ir}(\text{nor-C}_7\text{H}_8)\text{Cl}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{ClIrP}$  (582.1) Ber. C 51.58 H 3.98 Ir 33.02 Gef. C 53.4 H 4.5 Ir 32.9

Chloro-bis[ $\pi$ -cyclohexadien-(1.3)]-iridium(I),  $\text{Ir}(1.3\text{-C}_6\text{H}_8)_2\text{Cl}$  (2): 490 mg  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurden in 5 ccm Wasser und 10 ccm Äthanol 24 Stdn. mit 0.8 ccm Cyclohexadien-(1.3) auf  $40\text{--}45^\circ$  erhitzt; die anfänglich hellgelbe Lösung färbte sich schnell dunkelrot; allmählich schieden sich farblose Kristalle aus; aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petroläther ( $50\text{--}75^\circ$ ) (3:1) Zers.-P.  $135\text{--}140^\circ$ ; Ausb. 240 mg (70%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ClIr}$  (387.9) Ber. C 37.16 H 4.16 Cl 9.14 Ir 49.54  
Gef. C 37.40 H 4.12 Cl 9.03 Ir 49.45  
Mol.-Gew. 390 (kryoskop. in Benzol)

2 ist gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$ , mäßig löslich in Benzol und  $\text{CCl}_4$ , unlöslich in Petroläther. Die Verbindung zersetzte sich bei Raumtemperatur an Luft nach einigen Stdn.

Phosphinderivat  $\text{Ir}(1.3\text{-C}_6\text{H}_8)\text{Cl}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2$ : Zu 60 mg 2 in 10 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden 80 mg Triphenylphosphin gegeben; nach 5 Stdn. wurde das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abgedampft und der gelbliche Rückstand dreimal aus Petroläther ( $50\text{--}75^\circ$ )/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 : 2) umkristallisiert; hellgelbe Nadeln; Schmp.  $138\text{--}140^\circ$ . Ausb. 65 mg (51%).

$\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{ClIrP}_2$  (832.4) Ber. C 60.61 H 4.60 Ir 23.09 P 7.44  
Gef. C 61.3 H 4.4 Ir 23.0 P 7.2

*Chloro-bis[ $\pi$ -2.3-dimethyl-butadien-(1.3)]-iridium(I)*  $Ir\{(CH_3)_2C_4H_4\}_2Cl$  (3): Darstellung analog 2; keine Rotfärbung der Mischung; farblose Nadeln aus  $CH_2Cl_2$ /Petroläther (1:1); Zers.-P. 145–150°; Ausb. 65%.

$C_{12}H_{20}ClIr$  (392.0) Ber. C 36.77 H 5.14 Cl 9.05 Gef. C 37.00 H 5.15 Cl 9.17  
Mol.-Gew. 420 (osmometr. in  $CHCl_3$  bei 25°)

*Chloro-tris( $\pi$ -cyclohepten)-iridium(I)-carbonyl*,  $Ir(C_7H_{12})_3(CO)Cl$  (4): 300 mg  $H_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$  wurden in 10 ccm Äthanol/Wasser (5:1) mit 0.5 ccm *Cyclohepten* bis zur Aufhellung der roten Lösung (2 Stdn.) auf 55° und dann 12 Stdn. auf 35° erwärmt; anschließend wurde bis zur beginnenden Trübung Wasser zugesetzt und langsam auf 0° abgekühlt. Die ausfallenden Kristalle wurden abfiltriert, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet; farblose bis graue Nadeln aus Petroläther/ $CH_2Cl_2$ ; Zers.-P. 168–172°; Ausb. 30 mg (10%).

$C_{22}H_{36}ClIrO$  (544.2) Ber. C 48.56 H 6.67 Ir 35.32 Gef. C 48.19 H 6.58 Ir 36.0

4 ist gut löslich in  $CH_2Cl_2$  und  $CHCl_3$ , unlöslich in Petroläther und färbt sich an Luft innerhalb 5 Min. dunkel.

*Chloro-tris( $\pi$ -cycloocten)-iridium(I)-carbonyl*,  $Ir(C_8H_{14})_3(CO)Cl$  (5): 200 mg  $H_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$  wurden in 7.5 ccm Äthanol und 1.5 ccm Wasser 2 Stdn. mit 0.4 ccm *Cycloocten* auf 55° erwärmt; die dunkelrote Lösung wurde dabei schwach gelb; anschließend wurde 12 Stdn. auf 35° erwärmt. Die ausfallenden farblosen Nadeln konnten nicht umkristallisiert werden, da sie sich in Lösung schnell in gelbes 6 umwandelten; Zers.-P. 170–175°; Ausb. 50 mg (21%).

$C_{25}H_{42}ClIrO$  (586.3) Ber. C 51.22 H 7.22 Cl 6.05 Ir 32.78 O 2.73  
Gef. C 50.84 H 7.27 Cl 6.6 Ir 32.9 O 2.76

$\mu$ -Dichloro-tetrakis( $\pi$ -cycloocten)-diiridium(I)-dicarbonyl,  $[Ir(C_8H_{14})_2(CO)Cl]_2$  (6): Beim Einengen der Lösung von 5 in Chloroform wurde die dimere Verbindung 6 erhalten; Zers.-P. 145–150°.

$(C_{17}H_{28}ClIrO)_2$  (952.1) Ber. C 42.89 H 5.93 Cl 7.45 Gef. C 42.67 H 5.89 Cl 7.9  
Mol.-Gew. 850 (osmometr. in  $CHCl_3$  bei 25°)

6 ist gut löslich in  $CH_2Cl_2$  und  $CHCl_3$ , kaum löslich in Petroläther und färbt sich an Luft innerhalb 30 Min. grau und anschließend schwarz.

## IR-Spektren

Alle Spektren wurden mit einem Leitz-Doppelstrahlgerät an KBr-Preßlingen aufgenommen.

$[Ir(1.5-C_8H_{12})Cl]_2$  (1): 2958 (sh), 2914 (ss), 2874 (ss), 2830 (s), 1475 (m), 1451 (m), 1434 (m), 1329 (m), 1305 (w), 1234 (w), 1210 (w), 1190 (ww), 1173 (w), 1157 (w), 1120 (ww), 1078 (m), 1003 (m), 983 (m), 972 (m), 907 (ss), 875 (m), 834 (m), 807 (w), 785 (w), 723/cm (ww).

$Ir(1.5-C_8H_{12})Cl\{P(C_6H_5)_3\}$  (Gebiet der C–H-Valenzschwingungen): 3045 (m), 2914 (m), 2873 (m), 2830/cm (w).

$[Ir(nor-C_7H_8)Cl]_2$  (Rohprodukt): 3055 (w), 2936 (ss), 2871 (sh), 1471 (m), 1453 (m), 1341 (w), 1298 (m), 1202 (w), 1166 (w), 1123 (w), 1100 (s), 1075 (s), 1054 (m), 1030 (w), 984 (w), 949 (w), 914 (w), 793 (w), 779 (w), 755 (w), 738 (w), 723/cm (m).

$Ir(1.3-C_6H_8)_2Cl$  (2): 3015 (m), 2941 (s), 2912 (ss), 2883 (ss), 2837 (s), 1457 (m), 1432 (s), 1425 (s), 1404 (s), 1334 (s), 1263 (w), 1240 (w), 1185 (ss), 1141 (ww), 1120 (w), 1065 (m), 1020 (m), 1003 (m), 965 (w), 888 (ss), 885 (ss), 836 (m), 795/cm (m).

$Ir(1.3-C_6H_8)Cl\{P(C_6H_5)_3\}_2$  (Gebiet der C–H-Valenzschwingungen): 3045 (s), 3010 (sh), 2925 (m), 2910 (sh), 2855/cm (ss).



$\text{Ir}\{(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_4\}_2\text{Cl}$  (3): 3042 (m), 2990 (m), 2930 (sh), 2898 (m), 1480 (s), 1466 (s), 1441 (s), 1404 (m), 1390 (s), 1378 (m), 1189 (w), 1034 (ss), 1026 (ss), 1002 (m), 951 (w), 942 (w), 926 (w), 903 (w), 833 (ww), 825 (ww), 724 (w), 712/cm (m).

$\text{Ir}(\text{C}_7\text{H}_{12})_3(\text{CO})\text{Cl}$  (4): 2983 (w), 2896 (ss), 2831 (s), 2665 (ww), 1990 (ss), 1475 (sh), 1459 (s), 1447 (s), 1350 (w), 1324 (ww), 1256 (w), 1194 (m), 1168 (m), 1058 (w), 1039 (ww), 1022 (ww), 997 (w), 962 (m), 870 (w), 833 (m), 750/cm (w).

$\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})_3(\text{CO})\text{Cl}$  (5) und  $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{CO})\text{Cl}]_2$  (6): 3920 (ww), 2985 (sh), 2904 (ss), 2836 (s), 2666 (w), 1996 (ss), 1950 (sh), 1466 (s), 1449 (s), 1360 (m), 1326 (w), 1306 (ww), 1280 (m), 1260 (ww), 1229 (m), 1173 (m), 1133 (m), 1094 (w), 1068 (w), 1011 (m), 988 (w), 974 (m), 964 (m), 910 (m), 880 (w), 858 (m), 843 (m), 813 (m), 764 (m), 751 (w), 736/cm (m).

### KMR-Spektren

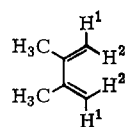
Zur Aufnahmetechnik s. l. c.<sup>27)</sup>. Tetramethylsilan diente als innerer Standard. Angegeben sind  $\tau$ -Werte.

$[\text{Ir}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$  (1) (in  $\text{CDCl}_3$ ): 5.78 (4), nicht aufgelöstes Multipllett, olefinische Protonen; 7.85 (4) und 8.60 (4), je ein Dublett ( $J = 7$  bzw. 8 Hz) mit nicht aufgelöster Feinstruktur, je 4 Methylenprotonen.

$[\text{IrH}(1.5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}_2]_2^{4)}$  (in  $\text{DMS-d}_6$ ): 5.85 (4); 7.75 (4) und 8.35 (4). Zuordnung wie bei 1.

$\text{Ir}(1.3\text{-C}_6\text{H}_8)_2\text{Cl}$  (2) (in  $\text{CDCl}_3$ ): 4.86 (2), Dublett ( $J = 0.65$  Hz), nicht aufgelöste Feinstruktur,  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^3$ , Aufspaltung gegenseitig und durch  $\text{H}^1$  bzw.  $\text{H}^4$ ; 5.97 (2), Multipllett,  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^4$ , Aufspaltung durch  $\text{H}^2$  bzw.  $\text{H}^3$  und durch Methylenprotonen; 8.15 (4), Quartett (bzw. Doppeldublett) mit Komponenten bei 7.8, 8.0, 8.3 und 8.43, jede Teilbande mit nicht aufgelöster Feinstruktur, Methylenprotonen, Aufspaltung durch  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^4$  sowie gegenseitig.

$\text{Ir}(1.3\text{-C}_6\text{H}_8)\text{Cl}\{P(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2$  (in  $\text{CDCl}_3$ ): 2.74 (ca. 30), Phenylprotonen; 4.84 (2) und 6.02 (2), olefinische Protonen; 7.90–8.40 (4) Methylenprotonen (vgl. Zuordnung bei 2).



$\text{Ir}\{(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_4\}_2\text{Cl}$  (3) (in  $\text{CDCl}_3$ ): 6.62 (2), schmales Multipllett,  $\text{H}^2$ -Protonen, Aufspaltung durch  $\text{H}^1$ -Protonen; 8.28 (8) (mit Schulter bei 8.35), schmale, unsymm. Bande, Methylprotonen und  $\text{H}^1$ -Protonen (vgl. Spektrum von  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]\text{-C}_6\text{H}_{10}$ <sup>27)</sup> 7.44 (2), 7.78 (6), 8.87 (2); Spektrum von  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_{10})]_2$ <sup>20)</sup> 7.84 (2), 8.19 (6), 8.37 (2)).

$\text{Ir}(\text{C}_7\text{H}_{12})_3(\text{CO})\text{Cl}$  (4) (in  $\text{CDCl}_3$ ): 5.53 (2), breites Multipllett, olefinische Protonen; 7.74 (4), breites Multipllett, aliphatische, den olefinischen benachbarte Protonen; 8.29 (6), schmales Multipllett, übrige aliphatische Protonen.

$[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2(\text{CO})\text{Cl}]_2$  (6) (in  $\text{CDCl}_3$ ): 5.10 (2), Tripllett, olefinische Protonen, Aufspaltung durch benachbarte Methylenprotonen; 7.77 (4) und 8.39 (8), Methylenprotonen; Cycloocten in  $\text{CCl}_4$ : 4.40 (2), 7.86 (4), 8.48 (8) (vgl. l. c.<sup>28)</sup> 4.44, 7.89, 8.46).

<sup>28)</sup> K. B. Wiberg und B. J. Nist, J. Amer. chem. Soc. 83, 1226 (1961).