

Reinhard Nast und Lutz Dahlenburg

Alkynylverbindungen von Übergangsmetallen, XXVIII<sup>1)</sup>

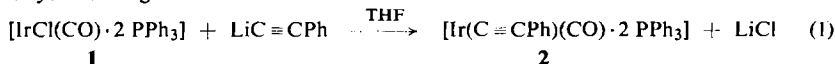
## Notiz über Alkynylkomplexe von Iridium(I)

Aus dem Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 22. November 1971)

Die große kinetische Stabilität planarer Platin(II)-Alkynylkomplexe des Typs *trans*-[Pt(C≡CR)<sub>2</sub>·2 L] (R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; L = tert. Phosphin, tert. Arsin)<sup>2)</sup> läßt auch die Existenz stabiler Alkynylverbindungen des mit Pt<sup>2+</sup> isoelektronischen Ir<sup>+</sup>-Ions erwarten.

Da der *Vaska*sche Komplex *trans*-[IrCl(CO)·2 PPh<sub>3</sub>] (1)<sup>3)</sup> zahlreichen Substitutionsreaktionen unter Bildung von [IrA(CO)·2 PPh<sub>3</sub>] (A = einwertiger anionischer Ligand) zugänglich ist<sup>4)</sup>, wurde ein Austausch des Chloroliganden von 1 durch die relativ π-aciden Äthynyl- bzw. Phenyläthynylliganden versucht<sup>5)</sup>. Dies gelingt durch Umsetzung mit Lithiumphenylacetylid in Tetrahydrofuran gemäß



Die Identifizierung des hierbei in hohen Ausbeuten anfallenden orangefarbenen kristallinen Komplexes 2 erfolgte durch Elementaranalyse, an Hand des in Benzol gefundenen einfachen Molekulargewichtes sowie IR-spektroskopisch (Nujol-Suspension von 2: ν<sub>C≡C</sub> 2091, ν<sub>C=O</sub> 1958/cm; ν<sub>Ir—Cl</sub> gelöscht<sup>6)</sup>). 2 zeigt den für einen planaren d<sup>8</sup>-Komplex zu erwartenden Diamagnetismus. Das Auftreten von nur *einem* Absorptionsmaximum im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der in CHCl<sub>3</sub> gelösten Verbindung bei δ = -24 ppm (ext. Standard: P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> mit δ = -112 ppm bezüglich 85proz. Orthophosphorsäure) macht eine *trans*-Position der beiden Phosphinliganden in der ebenen Molekel sehr wahrscheinlich. In Solvenzien mittlerer Polarität, wie Benzol, Chloroform, THF und Aceton, ist 2 leicht löslich, hingegen unlöslich und resistent in Protonendonatoren, wie Alkoholen, Wasser und verd. Säuren. Der Komplex erweist sich in festem Zustand über mehrere Tage als luftbeständig und thermisch stabil bis 140°.

<sup>1)</sup> XXVII. Mittell.: R. Nast, K. W. Krüger und G. Beck, Z. anorg. allg. Chem. **350**, 177 (1967).

<sup>2)</sup> J. Chatt und B. L. Shaw, J. chem. Soc. [London] **1959**, 4020.

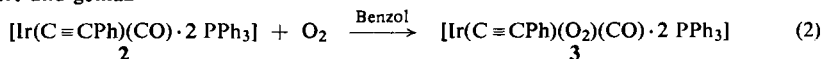
<sup>3)</sup> L. Vaska und J. W. DiLuzio, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2784 (1961).

<sup>4)</sup> P. B. Chock und J. Halpern, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3511 (1966); W. H. Baddley, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3705 (1968); W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schächl, Chem. Ber. **102**, 1976 (1969); L. Vaska und J. Peone jr., Chem. Commun. **1971**, 418; J. Peone jr. und L. Vaska, Angew. Chem. **83**, 497 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 511 (1971).

<sup>5)</sup> Im Verlauf dieser Untersuchungen wurde von anderer Seite über die Umsetzung von [IrH(CO)<sub>2</sub>·2 PPh<sub>3</sub>] bzw. [IrH(CO)·3 PPh<sub>3</sub>] mit aliphatischen 1-Alkinen berichtet; diese führt auf einem von dem hier beschriebenen Verfahren völlig verschiedenen Weg zu Alkyläthynylkomplexen von Ir(I): C. K. Brown und G. Wilkinson, Chem. Commun. **1971**, 70. Ferner C. K. Brown, D. Georgiou und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] A **1971**, 3120.

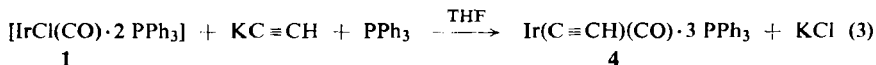
<sup>6)</sup> Zur Zuordnung der Ir—Cl-Valenzschwingung vgl. M. A. Bennett, R. J. H. Clark und D. L. Milner, Inorg. Chem. **6**, 1647 (1967).

Beim Behandeln einer benzolischen Lösung von **2** mit Luft oder Sauerstoff wird irreversibel O<sub>2</sub> fixiert und gemäß

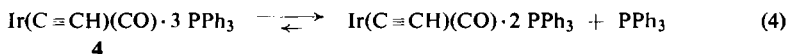


das blaßgelbe Addukt **3** ausgefällt. Der unbegrenzt haltbare diamagnetische Komplex **3** wurde analytisch und IR-spektroskopisch (in Nujol:  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  2133,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1990,  $\nu_{\text{O}-\text{O}}$  837/cm) charakterisiert. Die deutliche Erhöhung der  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ - und  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Frequenzen beim Übergang von **2** nach **3** deutet darauf hin, daß in **3** die Rückbindung vorzugsweise zum O<sub>2</sub>-Liganden in dessen unbesetzte  $\pi^*$ -Zustände erfolgt. Die Anordnung der Liganden im Disauerstoff-Addukt **3** dürfte die gleiche sein wie in den röntgenographisch gesicherten Strukturen der Komplexe *trans*-[IrX(O<sub>2</sub>)(CO)·2 PPh<sub>3</sub>] (X = Cl, J)<sup>7,8)</sup>, wobei zwischen „edge-on“-gebundener O<sub>2</sub>-Molekel (trigonal-bipyramidal koordiniertes Ir) und koordinativ zweizähligem O<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Liganden (oktaedrisch koordiniertes Ir) nicht unterschieden werden kann. **3** zeigt selbst nach 24 Stdn. im Hochvakuum bei 120° keinerlei Anzeichen einer Abgabe von Sauerstoff. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist der Komplex schwerlöslich und protolysebeständig gegen Alkohole und Wasser. Erst 50proz. kalte Schwefelsäure protoniert den O<sub>2</sub>-Liganden zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Die Umsetzung von **1** mit Kaliumhydrogenacetylid in THF analog Gl. (1) führte nicht zu Ir(C≡CH)(CO)·2 PPh<sub>3</sub>, sondern in geringer Ausbeute zu Ir(C≡CH)(CO)·3 PPh<sub>3</sub> (**4**)<sup>9)</sup>. Ohne unerwünschte Nebenreaktionen konnte **4** in guten Ausbeuten nach



als hellgelbes, unbegrenzt luftbeständiges, kristallines Produkt dargestellt werden. Die Charakterisierung von **4** erfolgte wiederum analytisch und infrarotspektroskopisch (Nujol-Suspension von **4**:  $\nu_{\text{C}-\text{H}}$  3271,  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$  1988,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1956/cm;  $\nu_{\text{Ir}-\text{Cl}}$  gelöscht) sowie durch das in CDCl<sub>3</sub>-Lösung aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Hierin findet man neben dem durch die Phenylprotonen verursachten Multiplett bei  $\tau$  1.98 bzw. 2.19 ppm ein dem Äthynylproton zuzuordnendes Singulett bei  $\tau$  7.67 ppm (bezogen auf  $\tau$  10 ppm für TMS als ext. Standard) mit einem Protonenverhältnis von 1 : 42 ( $\pm$  4). Der diamagnetische, thermisch bis 180° stabile und protolysebeständige Komplex **4** dürfte wie die meisten fünffach koordinierten d<sup>8</sup>-Komplexe<sup>10)</sup> trigonal-bipyramidale Struktur besitzen. Eine Aussage über die sterische Position der drei Phosphinliganden mittels <sup>31</sup>P-Kernresonanz ist nicht möglich, da **4** in Lösung weitgehend gemäß



dissoziiert, wie Molekulargewichtsbestimmungen ergaben (Dissoziationsgrad in Benzol 70%).

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik GmbH*, Ludwigshafen/Rh.

<sup>7)</sup> S. J. La Placa und J. A. Ibers, Science [Washington] **145**, 920 (1964) und J. Amer. chem. Soc. **87**, 2581 (1965).

<sup>8)</sup> J. A. McGinnety, R. J. Doedens und J. A. Ibers, Science [Washington] **155**, 709 (1967) und Inorg. Chem. **6**, 2243 (1967).

<sup>9)</sup> Vgl. hierzu z. B. die Reaktion von **1** mit Hydrazin zu [IrH(CO)·3 PPh<sub>3</sub>]: S. S. Bath und L. Vaska, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3500 (1963).

<sup>10)</sup> R. S. Nyholm und M. L. Tobe, Experientia [Basel] Suppl. **9**, 112 (1964); E. L. Muetterties und R. A. Schunn, Quart. Rev. **20**, 245 (1966).

## Beschreibung der Versuche

Die Darstellung von **2** und **4** wird unter Luftausschluß vorgenommen.

*Phenyläthynyl-carbonyl-bis(triphenylphosphin)-iridium(I)* (**2**): 2.34 g (3.0 mMol) **1**<sup>3)</sup> in 300 ccm THF werden unter Rühren mit 0.36 g (3.3 mMol) *LiC<sub>2</sub>Ph* in 50 ccm THF tropfenweise versetzt und 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, wobei die ursprünglich hellgelbe Lösung sich intensiv orange färbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der feste Rückstand mit 200 ccm Benzol aufgenommen und das ungelöste Lithiumsalz abfiltriert. Nach Einengen des Filtrats unter vermindertem Druck auf ca. 30 ccm und Zugabe von 200 ccm Pentan wird das ausgefallene **2** filtriert, zweimal mit je 20 ccm Pentan gewaschen und 6 Stdn. i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 2.20 g (87%).

$\text{IrC}_{45}\text{H}_{35}\text{OP}_2$  (845.9) Ber. Ir 22.73 C 63.90 H 4.17 P 7.31

Gef. Ir 22.37 C 63.54 H 4.16 P 7.18

Mol.-Gew. 798 (kryoskop. in Benzol)

*Phenyläthynyl-disauerstoff-carbonyl-bis(triphenylphosphin)-iridium(I)* (**3**): Durch eine Lösung von 1.02 g (1.2 mMol) **2** in 50 ccm Benzol wird bei Raumtemperatur für 10 Min. ein mäßiger *Sauerstoff*-Strom geleitet. Unter fast völliger Entfärbung der Lösung scheidet sich **3** als blaßgelber pulvriger Niederschlag aus, der filtriert, zweimal mit je 10 ccm Pentan gewaschen und 6 Stdn. i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 0.79 g (75%).

$\text{IrC}_{45}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{P}_2$  (877.9) Ber. Ir 21.90 C 61.56 H 4.02 P 7.06

Gef. Ir 21.37 C 62.20 H 5.06 P 7.12

*Äthynyl-carbonyl-tris(triphenylphosphin)-iridium(I)* (**4**): Die Lösung von 2.57 g (3.3 mMol) **1** und 0.95 g (3.6 mMol) *PPh<sub>3</sub>* in 400 ccm THF wird mit 4.23 g (66.0 mMol) *KC<sub>2</sub>H* versetzt und 70 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtrieren des Rückstandes wird das schwach braun gefärbte Filtrat i. Vak. auf ca. 30 ccm eingeeengt und mit 200 ccm Äthanol versetzt. Das dabei ausfallende eigelbe **4** wird nach Filtrieren erneut aus 30 ccm Benzol durch Zugabe von 200 ccm Äthanol umgefällt. Nach 12stdg. Trocknen i. Hochvak. werden 2.78 g **4** erhalten (82%).

$\text{IrC}_{57}\text{H}_{46}\text{OP}_3$  (1032.1) Ber. Ir 18.63 C 66.33 H 4.49 P 9.01

Gef. Ir 18.05 C 66.74 H 4.52 P 8.85

Mol.-Gew. 601 (osmometr. in Benzol)

*Magnetische Messungen* (Zylindermethode bei Feldstärken zwischen 6.66 und 9.72 kOe):

**2**:  $\chi_{\text{Mol}}^{295^\circ\text{K}} = -273 \cdot 10^{-6}$ ;  $\chi_{\text{Mol}}^{195^\circ\text{K}} = -272 \cdot 10^{-6}$ ;  $\chi_{\text{Mol}}^{77^\circ\text{K}} = -248 \cdot 10^{-6}$

**3**:  $\chi_{\text{Mol}}^{297^\circ\text{K}} = -146 \cdot 10^{-6}$ ;  $\chi_{\text{Mol}}^{195^\circ\text{K}} = -139 \cdot 10^{-6}$ ;  $\chi_{\text{Mol}}^{77^\circ\text{K}} = -88 \cdot 10^{-6}$

**4**:  $\chi_{\text{Mol}}^{297^\circ\text{K}} = -452 \cdot 10^{-6}$ ;  $\chi_{\text{Mol}}^{195^\circ\text{K}} = -441 \cdot 10^{-6}$ ;  $\chi_{\text{Mol}}^{77^\circ\text{K}} = -428 \cdot 10^{-6}$

[449/71]