

Chemie polyfunktioneller Liganden, 62<sup>1)</sup>

## Neue Iridium-Komplexe mit *N,N*-Bis(diphenylphosphino)alkyl- und -arylaminen

Jochen Ellermann\*<sup>a</sup>, Kurt Geibel<sup>b</sup>, Leo Mader<sup>a</sup> und Matthias Moll<sup>a</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg<sup>a</sup>,  
Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen, und

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg<sup>b</sup>,  
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 24. November 1980

Die Bis(diphenylphosphino)amine  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}$  (**1a–c**) [ $\text{R} = \text{CH}_3$  (**a**),  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**b**),  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  (**c**)] reagieren mit  $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_7)_2]_2$  in Benzol zu den ionischen, quadratisch-planaren Solvat-Komplexen  $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_n$  (**2a–c**), in Tetrahydrofuran zu  $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{Cl} \cdot \text{THF}$  (**2a', b'**). Umkristallisation von **2a** aus Methanol führt zu  $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_3$  (**2a''**). Mit Natriumtetraphenylborat bilden **2a–c**, **a', b', a''** die solvatrauen, quadratisch-planaren Komplexe  $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{BPh}_4$  (**3a–c**). Die fünffach koordinierten Carbonylkomplexe  $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]\text{Cl}$  (**4a**) und  $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{Solvens})_n$  (**4a', b, c**) wurden auf verschiedene Weise synthetisiert. Sie geben mit Natriumtetraphenylborat  $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{BPh}_4$  (**5a–c**). Die neuen Verbindungen wurden durch Leitfähigkeitsmessungen, Thermogravimetrie, IR-, Raman-, <sup>31</sup>P-NMR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren charakterisiert.

### Complex Chemistry of Polyfunctional Ligands, 62<sup>1)</sup>

#### New Iridium Complexes with *N,N*-Bis(diphenylphosphino)alkyl- and -arylamines

The bis(diphenylphosphino)amines  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}$  (**1a–c**) [ $\text{R} = \text{CH}_3$  (**a**),  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**b**),  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  (**c**)] react with  $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_7)_2]_2$  in benzene to give the ionic, square plane complexes  $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_n$  (**2a–c**), in tetrahydrofuran to form  $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{Cl} \cdot \text{THF}$  (**2a', b'**). Recrystallization of **2a** from methanol yields  $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_3$  (**2a''**). With sodium tetraphenylborate **2a–c**, **a', b', a''** react to give the solvent-free square plane complexes  $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{BPh}_4$  (**3a–c**). The five-coordinate carbonyl complexes  $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\}_2]\text{Cl}$  (**4a**) and  $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{Cl} \cdot (\text{solvent})_n$  (**4a', b, c**) have been synthesized by different routes. With sodium tetraphenylborate **4a–c**, **a'** undergo metatheses to yield the solvent-free complexes  $[\text{Ir}(\text{CO})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NR}\}_2]\text{BPh}_4$  (**5a–c**). The new complexes have been characterized by conductometry, thermogravimetric analysis, infrared, Raman, <sup>31</sup>P-NMR, and <sup>1</sup>H-NMR spectra.

Bis vor kurzem waren Übergangsmetallkomplexe mit Bis(phosphino)aminen nur vereinzelt bekannt<sup>2–9</sup>. In neuerer Zeit fanden derartige Liganden sowohl aus sterischen<sup>10–18</sup>, als auch aus elektronischen Aspekten<sup>14,19</sup> in zunehmendem Maße Eingang in die Komplexchemie. Das von uns bezüglich seiner Koordinationschemie eingehend untersuchte Bis(diphenylphosphino)amin<sup>9,20,21</sup>  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$  zeichnet sich u. a. durch die

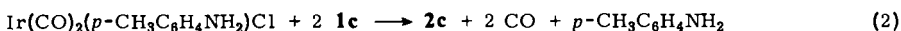
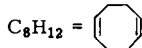
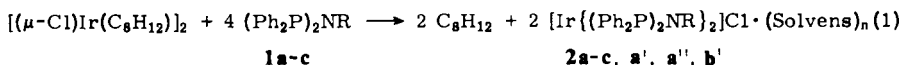
Chem. Ber. 114 (1981)

Bildung reaktiver Rhodium(I)- und Iridium(I)-chlorid-Komplexe des Typs  $[M\{(Ph_2P)_2-NH\}_2]Cl$  ( $M = Rh, Ir$ ) aus<sup>15,16</sup>. Im Festzustand sind Kationen und Anionen dieser Komplexe ausnahmslos über  $(NH \cdots Cl \cdots HN)$ -Brücken assoziiert. Uns interessierte nun, inwieweit sich Eigenschaften und Reaktionsverhalten derartiger Komplexe ändern, wenn man die  $(NH)$ -Gruppierung durch  $(NCH_3)$ -,  $(NC_6H_5)$ - und  $(NC_6H_4CH_3)$ -Gruppen ersetzt. Zu diesem Zweck wurden die Iridium(I)-chlorid-Komplexe der Liganden **1a–c** dargestellt.

## Präparative Ergebnisse

### 1. Darstellung und Reaktionsverhalten

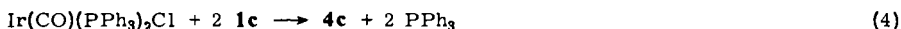
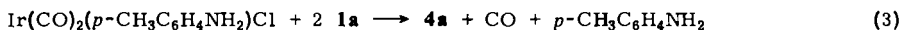
Setzt man Di- $\mu$ -chloro-bis $[(\eta-1,5\text{-cyclooctadien})\text{iridium(I)}]$  mit den *N,N*-Bis(diphenylphosphino)alkyl- bzw. -arylaminen **1a–c** in Benzol im Molverhältnis 1:4 um, so bilden sich die orangefarbenen, quadratisch-planaren **2a–c**, die als Benzolsolvate auskristallisieren [Gl. (1)]. **2c** kann auch aus  $Ir(CO)_2(p\text{-Toluidin})Cl$  und **1c** gemäß Gl. (2) in Benzol dargestellt werden. Führt man die Reaktion (1) mit **1a, b** in THF durch, so erhält man die THF-haltigen Komplexe **2a', b'**. Umkristallisation von **2a** aus Methanol liefert **2a''**. Die Solvatgehalte der einzelnen Komplexe wurden elementaranalytisch und thermogravimetrisch bestimmt sowie schwingungs- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.



<b>1</b>	R	<b>2</b>	<b>a</b>	<b>a'</b>	<b>a''</b>	<b>b</b>	<b>b'</b>	<b>c</b>
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	R	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Solvens	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	THF	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	THF	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
<b>c</b>	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	n	1	1	3	1	1	3



<b>3</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>4</b>	<b>a</b>	<b>a'</b>	<b>b</b>	<b>c</b>
R	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	R	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
				Solvens	---	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
				n	---	4	3	2



Durch Metathese mit  $\text{NaBPh}_4$  in Methanol lassen sich die in **2a**, **a'**, **a''**, **b**, **b'**, **c** enthaltenen  $\text{Cl}^-$ -Ionen gegen  $\text{BPh}_4^-$  austauschen. Die so erhaltenen Komplexe **3a** – **c** sind bemerkenswerterweise solvatfrei.

Leitet man in eine Lösung von **2a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Kohlenmonoxid, so erhält man solvatfreies **4a**. Umkristallisieren aus Methanol liefert das Methanoladdukt **4a'**. **4a** ist auch aus **1a** und  $\text{Ir}(\text{CO})_2(p\text{-Toluidin})\text{Cl}$  in Benzol darstellbar [Gl. (3)]. **2b**, in Methanol gelöst, reagiert mit CO zu dem Methanolsolvat **4b**.

Beim Einleiten von Kohlenmonoxid in eine Lösung von **2c** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tritt zwar sofort eine Farbänderung von Rotorange nach Gelb ein, jedoch ist die hierbei entstehende Carbonylverbindung [ $\nu(\text{CO}) 1955 \text{ cm}^{-1}$ ] nur in Lösung stabil. Beim Abziehen des Lösungsmittels und anschließendem Trocknen im Hochvakuum bildet sich wieder **2c** zurück. Zu dem CO-haltigen Komplex **4c** gelangt man jedoch durch Umsetzung von  $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  mit **1c** in Benzol [Gl. (4)].

Durch Umsetzung von **4a** – **c** und **4a'** mit  $\text{NaBPh}_4$  in Methanol läßt sich jeweils  $\text{Cl}^-$  gegen  $\text{BPh}_4^-$  zu den solvatfreien Komplexen **5a** – **c** austauschen. **5c** kann auch durch Einleiten von CO in eine methanolische Lösung von **2c** dargestellt werden, wenn man die entstehende Verbindung sofort als  $\text{BPh}_4^-$ -Salz fällt und abtrennt.

*Leitfähigkeitsmessungen* in Methanol (Chlorid-Komplexe) bzw. in Dichlormethan (Tetraphenylborat-Derivate) weisen alle komplexen Salze als 1:1-Elektrolyte aus.

Die Komplexe **2a** – **c** zeigen gegenüber dem Grundkörper dieser Verbindungsklasse,  $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}^{16)}$ , eine deutlich geringere Tendenz zur Bildung stabiler Komplexe. Dies folgt z. B. aus dem Verhalten gegenüber Sauerstoff und Kohlenstoffdisulfid. Während  $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$  die Komplexe  $[\text{Ir}(\text{O}_2)\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$  und  $[\text{Ir}(\eta^2\text{-CS}_2)\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$  bildet, ließen sich mit **2a** – **c** keine solchen Addukte isolieren.

## 2. Schwingungsspektren

Die charakteristischen IR- und Raman-Banden der Liganden **1** und der Komplexe **2** – **5** sind in Tab. 1, 2 zusammengestellt. Bezüglich der Zuordnung der substituentenunabhängigen und substituentenabhängigen Phenylschwingungen der Liganden kann auf die Literatur verwiesen werden<sup>1,22,23)</sup>. Die substituentenabhängige Schwingung X-sens.  $q[\text{N} - \text{Ph}]$  (Tab. 2) wird bei der Komplexbildung erwartungsgemäß um ca.  $10 - 20 \text{ cm}^{-1}$ , die entsprechende  $\nu(\text{CN})$  von **1a** um ca.  $60 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben. Auch die X-sensitive  $q[\text{P} - \text{Ph}]$  (Tab. 1, 2) ist in den Komplexen, im Vergleich zum freien Liganden, um etwa  $5 - 10 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben. Auffallend erscheint dagegen, daß  $\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$  in den Derivaten von **1a** bei tiefen Wellenzahlen<sup>11)</sup> als im freien Liganden **1a** auftritt (Tab. 1), während sie in den Komplexen mit **1b** und **c** (Tab. 2) praktisch keine Veränderung erfährt. Es erscheint aber Vorsicht am Platze, eine Verschiebung dieser Schwingung mit dem  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor-Verhalten der Liganden in Beziehung zu bringen<sup>11)</sup>, da  $\nu_s(\text{NP}_2)$  von **1a** – **c** bei der Komplexbildung keinen derartigen Gang zeigt und allgemein zu höheren Wellenzahlen verschoben wird.

Die in den IR-Spektren von **4a**, **4a'**, **5a** (Tab. 1), **4b**, **5b**, **4c** und **5c** (Tab. 2) im Bereich von  $1925 - 1965 \text{ cm}^{-1}$  auftretenden intensitätsstarken Absorptionen können eindeutig den  $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen endständiger CO-Gruppen zugeordnet werden.

Tab. 1. Charakteristische IR- und Raman-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>a)</sup> von **1a**–**5a** (R stets  $\text{CH}_3$ )

Zuordnung	<b>1a</b> IR <sup>b)</sup>	Raman <sup>c)</sup>	<b>2a</b> IR <sup>b)</sup>	Raman <sup>c)</sup>	<b>2a'</b> IR <sup>b)</sup>	Raman <sup>c)</sup>	<b>2a''</b> IR <sup>b)</sup>	Raman <sup>c)</sup>
$\nu(\text{OH})$							3420 s–m 3230 m, br unter $\nu(\text{CH}_3)$ von <b>1a</b>	
$\nu(\text{CH})$ [THF bzw. $\text{CH}_3\text{OH}$ ]	1413 s–m	1415 s–m	1420 s		2970 m 2860 m	2858 s		
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1173 m		1177 m		1175 m	1175 s	1415 s–m	
$\rho(\text{CH}_3)$	1082 st	1085 m	1143 m–st		1145 st	1157 s	1176 m	1176 s
$\nu(\text{CN})$	1093 st	1094 st	1100 st	1104 s–m	1099 sst 1063 m–st	1103 m 1064 s	1153 st 1101 sst	1152 s–m 1100 s–m
X-sens. $q[\text{P} - \text{Ph}]$								
$\nu(\text{CO})/\nu(\text{CC})$ [THF]					903 m		1036 m–st	
$\nu(\text{CO})$ [ $\text{CH}_3\text{OH}$ ]	850 sst	848 Sch	818 sst		822 sst		825 sst 815 sst	
$\nu(\text{CC})/\nu(\text{CO})$ [THF]								
$\nu_{as}(\text{NP}_2)$	613 s–m	631 m–st	642 m	650 s 580 s–m	641 st	654 s 579 s–m	640 m–st	639 ss 573 s
$\nu_s(\text{NP}_2)$								

Tab. 1 (Fortsetzung)

Zuordnung	3a IR <sup>b)</sup>	Raman <sup>c)</sup>	4a IR <sup>b)</sup>	Raman <sup>c)</sup>	4a/ IR <sup>b)</sup>	Raman <sup>c)</sup>	5a IR <sup>b)</sup>	Raman <sup>c)</sup>
$\nu(\text{OH})$								
$\nu(\text{CH})[\text{CH}_3\text{OH}]$						3250 m, br 2910 s-m 2805 s-m		
$\nu(\text{CO})$	1400 s-m		1933 sst 1410 s-m	1927 s-m		1925 s	1933 sst	1934 s
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1180 m-st	1181 s	1185 m 1175 m	1185 s		1185 s	1178 s-m	1179 s
$\nu(\text{CN})$	1142 st		1140 m 1127 m				1133 m	
X-sens. q[P-Ph]	1100 sst	1104 s-m	1103 m, Sch] 1092 sst	1128 s 1103 m		1098 s-m	1105 m, Sch] 1095 m-st]	1098 s-m
$\nu(\text{CO})$ [CH <sub>3</sub> OH]	825 sst		840 st, Sch]	838 s			827 st	840 s
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	815 sst		830 sst					
$\nu_s(\text{NP}_2)$	640 m-st	640 ss 575 s	645 st	657 s 567 m		657 s 566 s-m	645 m	654 ss 568 s-m

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit, - a) Die Bezeichnung der Phenylschwingungen bezieht sich auf die Whiffen-Nomenklatur<sup>22)</sup>. - b) Oberhalb 650 cm<sup>-1</sup> fest in KBr, unterhalb 650 cm<sup>-1</sup> in Nujol suspendiert. - c) Es wurden die reinen Festsubstanzen vermessen.

Tab. 2. Charakteristische IR- und Raman-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>a)</sup> von **1b-5b** ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) und **1c-5c** ( $\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ )

Zuordnung	1b IR <sup>b)</sup>	2b Raman <sup>c)</sup> IR <sup>b)</sup>	Raman <sup>c)</sup>	2b' IR <sup>b)</sup>	3b IR <sup>b)</sup>	4b Raman <sup>c)</sup> IR <sup>b)</sup>	5b Raman <sup>c)</sup> IR <sup>b)</sup>	Raman <sup>c)</sup>
$\nu(\text{OH})$				2970 s-m		3260 s-m, br		
$\nu(\text{CH})$ [THF bzw. $\text{CH}_3\text{OH}$ ]				2860 s-m		2920 s		
$\nu(\text{CO})$						2800 s		
X-sens. $\nu(\text{N}-\text{Ph})$	1208 st	1207 s-m	1231 s-m	1225 sst	1223 m-st	1950 st	1955 sst	1961 s
X-sens. $\nu(\text{P}-\text{Ph})$	1096 m	1096 m	1103 m	1105 Sch]	1100 st	1218 m-st	1225 s-m	1226 s
				1097 st		1104 s-m	1100 m	1104 Sch]
				1063 m		1093 st	1095 sst	1098 s-m]
$\nu(\text{CO})/\nu(\text{CC})$ [THF]								
$\nu(\text{CO})$ [ $\text{CH}_3\text{OH}$ ]	930 st	922 ss	940 s	937 st	937 st	1055 s-m	942 s	940 ss
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$						945 m, Sch]		
						935 st		
$\nu(\text{CH})$ i + $\nu(\text{NC}_{\text{arom}})$	903 m-st	907 s-m		902 ss			900 s-m, Sch]	
X-sens. $\nu(\text{N}-\text{Ph})$	870 st	873 s	875 m-st	875 m-st	877 m-st	880 st	890 ss	
$\nu_2(\text{NP}_2)$	658 m	663 s-m	673 m	670 m	670 m	670 m	670 m-st	668 s
				580 s-m	577 s	568 m	568 s-m	568 s-m

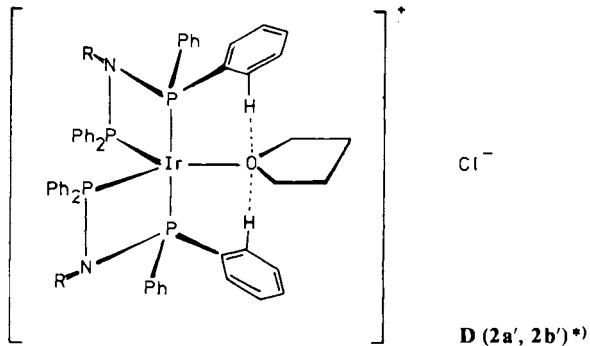
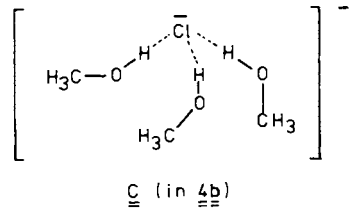
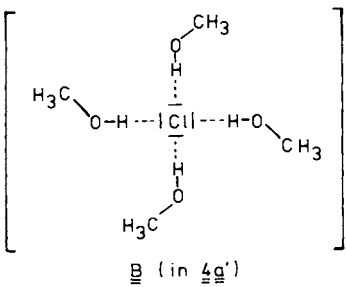
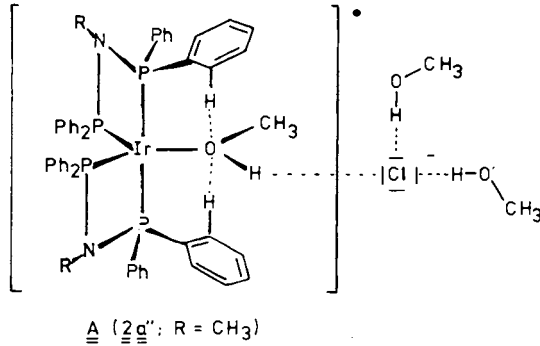
  

Zuordnung	1c IR <sup>b)</sup>	2c Raman <sup>c)</sup> IR <sup>b)</sup>	Raman <sup>c)</sup>	3c IR <sup>b)</sup>	4c IR <sup>b)</sup>	5c IR <sup>b)</sup>	Raman <sup>c)</sup>
$\nu(\text{CO})$	1210 sst	1215 m	1233 st	1230 st	1965 sst	1955 sst	1950 ss, br
X-sens. $\nu(\text{N}-\text{Ph})$	1087 st	1092 m	1100 Sch]	1099 st	1233 st	1218 st	1225 s-m
X-sens. $\nu(\text{P}-\text{Ph})$			1095 st		1092 st	1090 st	1099 m
$\nu_{\text{as}}(\text{NP}_2)$	940 m	940 ss	940 st	938 m-st	939 st	935 st	927 ss, br
X-sens. $\nu(\text{N}-\text{Ph})$	895 sst	894 s-m	896 sst	895 st	893 sst	898 ss	893 st
$\nu_2(\text{NP}_2)$	591 m	590 s-m	608 st	611 m-st	592 s	570 s-m	566 s-m

Abkürzungen wie in Tab. 1. - <sup>a)</sup> Die Bezeichnung der Phenylschwingungen bezieht sich auf die Whiffen-Nomenklatur<sup>22)</sup>. - <sup>b)</sup> Oberhalb  $650 \text{ cm}^{-1}$  fest in KBr, unterhalb  $650 \text{ cm}^{-1}$  in Nujol suspendiert. - <sup>c)</sup> Es wurden die reinen Festsubstanzen vermessen.

In den Raman-Spektren werden sie wegen ihrer Polarität nur als sehr schwache Banden beobachtet.

Das in den Komplexen **2a**–**c** und **4c** enthaltene Solvatbenzol kann schwingungsspektroskopisch neben den Phenylschwingungen der Liganden nicht nachgewiesen werden. Anders liegen jedoch die Verhältnisse bei den THF- und Methanol-Addukten. Sie können zweifelsfrei an ihren intensiven IR-Banden [ $\nu(\text{CH})$  und  $\nu(\text{CO})/\nu(\text{CC})$  bei THF;  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{CH})$  und  $\nu(\text{CO})$  bei Methanol] charakterisiert werden. Aufgrund der Breite



\*) Die Wechselwirkung von *o*-Protonen der Phenylringe der beiden äquatorialen P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

der  $\nu(\text{OH})$ -Absorptionen und der im Vergleich zum flüssigen Methanol zu beobachtenden langwelligen Verschiebung um etwa  $200\text{ cm}^{-1}$  muß gefolgert werden, daß sämtliche Methanol-Moleküle in **2a''**, **4a'** und **4b** über Wasserstoffbrückenbindungen an  $\text{Cl}^-$  oder, was weniger wahrscheinlich ist, an die Stickstoffatome der Liganden gebunden sind. Für Wasserstoffbrückenbindungen mit den  $\text{Cl}^-$ -Ionen spricht insbesondere die Tatsache, daß beim Austausch von  $\text{Cl}^-$  gegen  $\text{BPh}_4^-$  in allen Fällen keine Solvatbildung mehr beobachtet wird. Das Auftreten von zwei  $\nu(\text{OH})$ -Banden bei **2a''** deutet auf das Vorliegen unterschiedlicher H-Brückenbindungen hin. Dementsprechend wird für **2a''** die Struktur **A** mit einer sehr schwachen H-Brückenbindung zwischen iridiumkoordiniertem Methanol und dem Anion  $[\text{CH}_3\text{OH} \cdots \text{Cl} \cdots \text{HOCH}_3]^-$  vorgeschlagen. In festem **4a'** und **4b** dürften mit großer Wahrscheinlichkeit Anionen des Typs **B** und **C** vorliegen.

Für die THF-Addukte **2a'** und **2b'** kann mit Hilfe der Schwingungsspektren kein Strukturvorschlag gemacht werden, jedoch ist dies an Hand der später zu besprechenden  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren möglich.

Nach thermogravimetrischen Untersuchungen werden die Solvatmoleküle in den Komplexen allgemein zwischen  $60$  und etwa  $120^\circ\text{C}$  abgegeben. Dabei kommt es allerdings in keinem Fall zum Aufschmelzen der Verbindung. Mit den anscheinend sterisch sehr anspruchsvollen Kationen lassen sich stabile und dichteste Gitterpackungen offenbar nur dann erreichen, wenn entweder die Anionen, wie im Falle von  $\text{BPh}_4^-$ , sehr groß sind, oder wenn durch den Einbau von Solvatmolekülen dichteste Packungen erreicht werden.

### 3. $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -PFT-Spektren wurden wegen der geringen Löslichkeit aller Komplexe nur bei Raumtemperatur aufgenommen (Tab. 3). **2a-c** und **3a-c** zeigen entsprechend einer quadratisch planaren Struktur der Kationen jeweils ein scharfes Singulett zwischen  $\delta = +52$  und  $+58$ .

Die fünffach koordinierten Carbonylkationen in **4a, a', b, c** und **5a-c** zeigen je ein scharfes Singulett entsprechend vier magnetisch äquivalenten P-Atomen zwischen  $\delta = +22$  und  $+29$ . Als Strukturen kommen dementsprechend tetragonal-pyramidale, mit CO in axialer Position, oder fluktuierende trigonal-bipyramidale Koordinationspolyeder in Frage<sup>24,25</sup>.

Nimmt man das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -PFT-Spektrum von **2a** in  $\text{CD}_3\text{OD}$  auf, so treten zu dem typischen Singulett des quadratisch-planaren Kations bei  $\delta = +52.7$  zwei weitere Signale mit etwa vierfacher Intensität bei  $\delta = +14.8$  und  $+19.1$  auf (Intensitätsverhältnis 1:1). Aus Lage, Anzahl und Intensitätsverhältnis der beiden letztgenannten Signale folgt, daß bei Raumtemperatur neben dem quadratisch-planaren Kation auch ein stabiler trigonal-bipyramidaler Komplex mit äquatorialem  $\text{CD}_3\text{OD}$  vorliegen muß. Das Kation entspricht dem von **2a''** (vgl. **A**). Eine ähnliche Adduktbildung wurde bereits bei  $[\text{Ir}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{Cl}$  festgestellt<sup>16</sup>. Für das THF-Addukt **2a'** beobachtet man in dem nicht koordinierenden Solvens  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  insgesamt nur zwei Signale bei  $\delta = +13.0$  und  $+20.5$  (Intensitätsverhältnis 1:1). Dementsprechend ist **2a'** nicht als THF-Solvat, sondern als trigonal-bipyramidaler THF-Komplex anzusprechen. Das Kation muß, gemäß



zwei Paaren nicht äquivalenter P-Atome, das THF in äquatorialen Positionen enthalten (**D**). Das in  $\text{CDCl}_3$  gelöste **2a''** zeigt, in Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum, die zwei für eine stabile trigonal-bipyramidale Struktur des Kations (**A**) zu erwartenden  $^{31}\text{P}$ -Signale bei  $\delta = +12.9$  und  $+20.2$ . Daneben wird ein Signal bei  $+25.2$  ppm mit etwa gleicher Intensität beobachtet, das versuchsweise, wie ein Vergleich mit den chemischen Verschiebungen der Komplexe **4a**, **a'–c** und **5a–c** ergibt, einem tetragonal-pyramidalen Kation mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  in axialer Position zugeordnet wird. Das in  $\text{CDCl}_3$  gelöste THF-Addukt **2b'** gibt ein Signal bei  $\delta = +58.9$ , welches beweist, daß die Substanz teilweise als quadratisch-planarer Komplex vorliegt (vgl. Tab. 3, **2b**). Daneben finden sich noch zwei Signale mit vergleichbarer Intensität bei  $\delta = +21.5$  und  $+28.4$ . Sie werden einem bei Raumtemperatur konfigurationsstabilen trigonal-bipyramidalen Komplex  $[\text{Ir}(\text{THF})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NPh}\}_2\text{Cl}]$  mit THF in äquatorialer Position (**D**) zugeordnet. Zeitabhängige  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen deuten darauf hin, daß **2b'** ursprünglich wohl als THF-Komplex und nicht als Solvat vorlag und im Verlauf der Messung den quadratisch-planaren Komplex bei gleichzeitiger Freisetzung von THF (im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen) bildet.

Tab. 3.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -PFT-Daten

Verbindung	Solvens	$\delta$ (ppm)	Verbindung	Solvens	$\delta$ (ppm)
<b>1a</b>	$\text{CDCl}_3$	+ 72.8 (s)	<b>2b'</b>	$\text{CDCl}_3$	+ 58.9 (s)
<b>1b</b>	$\text{C}_6\text{D}_6$	+ 67.7 (s)			+ 28.4 (s) <sup>a)</sup>
<b>1c</b>	$\text{C}_6\text{D}_6$	+ 68.0 (s)			+ 21.5 (s) <sup>a)</sup>
<b>2a</b>	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	+ 52.7 (s)	<b>2c</b>	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1)	+ 58.8 (s)
<b>2a</b>	$\text{CD}_3\text{OD}$	+ 52.7 (s)	<b>3a</b>	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	+ 52.7 (s)
		+ 19.1 (s) <sup>a)</sup>	<b>3b</b>	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	+ 58.6 (s)
		+ 14.8 (s) <sup>a)</sup>	<b>3c</b>	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1)	+ 58.8 (s)
<b>2a'</b>	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	+ 20.5 (s)	<b>4a</b>	$\text{CD}_3\text{OD}$	+ 22.7 (s)
		+ 13.0 (s)	<b>4a'</b>	$\text{CDCl}_3$	+ 23.5 (s)
<b>2a''</b>	$\text{CDCl}_3$	+ 25.2 (s)	<b>4b</b>	$\text{CD}_3\text{OD}$	+ 27.2 (s)
		+ 20.2 (t) <sup>a)</sup>	<b>4c</b>	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1)	+ 28.6 (s)
		+ 12.9 (t) <sup>a)</sup>	<b>5a</b>	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	+ 23.3 (s)
<b>2b</b>	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	+ 58.5 (s)	<b>5b</b>	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	+ 27.1 (s)
			<b>5c</b>	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1)	+ 28.6 (s)

Positive  $\delta$ -Werte bei Tieffeldverschiebung. – <sup>a)</sup> Siehe Text.

#### 4. $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

Die Protonenverhältnisse der Komplexe **2a–c** und **4c** zeigen, daß unter den Signalen der verschiedenen Phenylgruppen auch die von Solvatbenzol vorhanden sein müssen, allerdings ließ sich unter dem Multiplett der Phenylprotonen jeweils kein isoliertes  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Signal feststellen. Für die THF- und Methanol-Komplexe **2a'**, **a''**, **b'** folgt das Vorliegen fünffach koordinierter, trigonal-bipyramidaler Komplexe gemäß **A**, **D** indirekt auch aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Sie zeigen nämlich neben dem Multiplett der Mehrheit der Phenylprotonen ein charakteristisches Signal zwischen  $\delta = 6.50$  und  $5.95$  (s. Exp. Teil). Die Verschiebung eines solchen Phenylsignals nach höherem Feld

ist, wie durch Röntgenstrukturanalyse für  $[\text{Rh}(\text{O}_2)\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}\}_2]\text{PF}_6$  bewiesen<sup>15)</sup> und wie für einige ähnlich strukturierte Komplexe<sup>15,24,26,27)</sup> ebenfalls festgestellt, auf eine Wechselwirkung zwischen *o*-Protonen *P*-gebundener Phenylringe mit den äquatorial gebundenen Donormolekülen THF und Methanol zurückzuführen. Die Intensität der Signale entspricht etwa vier Protonen, so daß anzunehmen ist, daß bei den einzelnen Komplexen insgesamt vier *o*-Protonen in axialer und äquatorialer Position in Kontakt mit den O-Donatoren THF bzw.  $\text{CH}_3\text{OH}$  stehen (**A**, **D**). Eine analoge Wechselwirkung, vermutlich zwischen CO und *o*-Protonen, konnte auch für die pentakoordinierten Carbonylkomplexe **4a**, **a'**, **b** aufgefunden werden. Bei den in  $\text{CDCl}_3$  gelösten Methanol-Solvat-Komplexen **2a''**, **4a'** und **4b** wird das an  $\text{Cl}^-$  koordinierte Methanol in Lösung vielfach freigesetzt, so daß man im wesentlichen die Signale des freien Methanols beobachtet. Nur bei **4a'** konnte noch ein Signal bei  $\delta = 2.30$  festgestellt werden, das vermutlich den Methylprotonen des an  $\text{Cl}^-$  koordinierten Methanols zuzuordnen ist. Im Laufe der Zeit nimmt dieses Signal an Intensität ab, während das Signal der Methylprotonen des freien Methanols bei  $\delta = 3.30$  zunimmt. Bei **2a''** findet sich neben dem Methylsignal des freien Methanols noch ein entsprechendes bei  $\delta = 2.16$ , das dem iridiumkoordinierten Methanol zugeordnet werden kann.

Die Integrationswerte für das freigesetzte Solvatmethanol liegen allgemein unter den Erwartungen. Dieser Sachverhalt ist, wie zeitabhängige Messungen zeigen, in einem teilweisen H/D-Austausch zwischen  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CDCl}_3$  begründet, der sich anscheinend nicht nur auf die polare OH-Gruppe beschränkt.

Für die *N*-Methylgruppen beobachtet man infolge Kopplung mit den beiden *P*-Atomen in erster Näherung ein Triplett [ $^3J(\text{P-H}) = 5 \text{ Hz}$ ], während für die übrigen Protonensignale infolge der komplexen Signalstruktur keine Kopplungskonstanten angegeben werden können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten. Weiterhin gilt unser Dank auch der Hoechst AG für die Förderung dieser Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter  $\text{N}_2$ , das über ein Molekularsieb (400 pm) und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet wurde, durchgeführt. Die Lösungsmittel waren wasserfrei und  $\text{N}_2$ -gesättigt. Die Bestimmung von C, H und N erfolgte durch Mikroanalyse. – IR-Spektren: Zeiss IMR 16-Spektralphotometer sowie Beckman IR 12 Gitterspektrograph. – Raman-Spektren: Cary 82 Laser-Raman-Spektrometer (Varian) mit Kryptonlaser (Erregerlinie 647.1 nm) bzw. mit Argonlaser (Erregerlinie 514.5 nm) der Fa. Spectra Physics. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Standard: TMS): JEOL JNMS-C-60 HL-Spektrometer. –  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren (externer Standard  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CD}_3\text{OD}$  bzw. 85proz. Phosphorsäure. Die mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  gemessenen Verschiebungen wurden auf 85proz. Phosphorsäure umgerechnet): JEOL JNMS-100-MHz mit Fourier-Pulseinheit und 12 k-Computer von Nicolet, Typ 1080. – Leitfähigkeiten: Meßgerät LF 39 der Fa. WTW Weilheim. – Thermogravimetrische Messungen: Simultan-Thermo-Analysen-Gerät STA 429 der Fa. Netsch GmbH, Selb.

Die Ausgangsmaterialien  $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]_2$ <sup>28)</sup> ( $\text{C}_8\text{H}_{12} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ ),  $\text{Ir}(\text{CO})_2(p\text{-Toluidin})\text{Cl}$ <sup>29)</sup> und  $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ <sup>30)</sup> wurden nach Literaturmethoden dargestellt, ebenso  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3$  (**1a**)<sup>31)</sup>:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.48$  (m, 20 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2.40 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), und  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{-}$

NPh (**1b**)<sup>12</sup>): <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.43–6.53 (m, PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> u. NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). (Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (**1c**) wurde früher dargestellt<sup>11</sup>): <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.65 (m, 20H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.10, 6.96, 6.83, 6.68 (AA'BB'-Signale, 4H, NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2.26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

*Bis*[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']iridium(I)-chlorid-Benzol (1/1) (**2a**): Zu einer Lösung von 120 mg (0.18 mmol) [(μ-Cl)Ir(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>] in 30 ml Benzol tropft man unter Rühren eine Lösung von 340 mg (0.85 mmol) **1a** in 20 ml Benzol. Anschließend erhitzt man 1 h unter Rückfluß. Hierbei beginnt orangerotes **2a** auszufallen. Nach Abkühlen rührt man noch 5 h bei Raumtemp., saugt über eine Fritte (G3) ab, wäscht zweimal mit 15 ml Benzol und trocknet i. Hochvak. Das orangefarbene **2a** ist in Alkoholen, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CHCl<sub>3</sub> gut löslich, unlöslich in Benzol, THF, Petrolether, Diethylether und CCl<sub>4</sub>. Ausb. 290 mg (73%), Schmp. 164 °C (Zers.). Leitfähigkeit (Methanol, 22 °C): V = 2630 l mol<sup>-1</sup>, μ = 48.1 cm<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.45 (mc, 46H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> u. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 2.48 (t, 6H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>56</sub>H<sub>52</sub>ClIrN<sub>2</sub>P<sub>4</sub> (1104.6) Ber. C 60.89 H 4.75 N 2.54  
Gef. C 60.90 H 4.59 N 2.38 Thermogravimetrie: 1 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

*Bis*[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']iridium(I)-chlorid-Tetrahydrofuran (1/1) (**2a'**): Wie vorstehend, aber in THF. Ausb. 68%, Schmp. 265 °C (Zers.). Leitfähigkeit (Methanol, 22 °C): V = 1951 l mol<sup>-1</sup>, μ = 52.4 cm<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8.30–6.73 (m, 36H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.95 (m, 4 o-H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.73, 3.39, 3.13, 2.80 (4 Signale durch Wechselwirkung mit o-Protonen der Phenylringe, 8H, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O), 2.25 (t, 6H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>54</sub>H<sub>54</sub>ClIrN<sub>2</sub>OP<sub>4</sub> (1098.6) Ber. C 59.04 H 4.96 N 2.55  
Gef. C 60.07 H 5.06 N 2.63 Thermogravimetrie: 1 THF

*Bis*[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']iridium(I)-chlorid-Methanol (1/3) (**2a''**): Die Lösung von **2a** in wenig Methanol wird mit Petrolether überschichtet. Es kristallisiert nach 1 Tag bei –20 °C orangegelbes **2a''** aus. Schmp. 164 °C. Leitfähigkeit (Methanol, 22 °C): V = 3529 l mol<sup>-1</sup>, μ = 37.4 cm<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.30 (mc, 36H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.33 (mc, 4 o-H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>OH), 2.47 (t, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.16 (s, 3H, CH<sub>3</sub>OH Ir koordin.).

C<sub>53</sub>H<sub>58</sub>ClIrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P<sub>4</sub> (1122.6) Ber. C 56.71 H 5.21 N 2.49  
Gef. C 56.80 H 4.92 N 2.66 Thermogravimetrie: 3 CH<sub>3</sub>OH

*Bis*[N,N-bis(diphenylphosphino)phenylamin-P,P']iridium(I)-chlorid-Benzol (1/1) (**2b**): 1670 mg (2.49 mmol) [(μ-Cl)Ir(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>] werden in 80 ml Benzol gelöst. Hierzu tropft man eine Lösung von 3.14 g (6.78 mmol) **1b** in 40 ml Benzol. Es fällt orangefarbenes **2b** aus. Nach beendeter Zugabe erhitzt man ca. 1 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen wird **2b** abgesaugt (G3), dreimal mit 30 ml Benzol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 4.89 g (80%), Schmp. 226 °C. Leitfähigkeit (Methanol, 22 °C): V = 1491 l mol<sup>-1</sup>, μ = 52.8 cm<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.67–6.50 (m, PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> u. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

C<sub>66</sub>H<sub>56</sub>ClIrN<sub>2</sub>P<sub>4</sub> (1228.7) Ber. C 64.52 H 4.59 N 2.27  
Gef. C 63.29 H 4.47 N 2.28 Thermogravimetrie: 1 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

*Bis*[N,N-bis(diphenylphosphino)phenylamin-P,P']iridium(I)-chlorid-Tetrahydrofuran (1/1) (**2b'**): Die Umsetzung wie vorstehend in THF liefert **2b'**, Ausb. 74%, Schmp. 303–305 °C. Leitfähigkeit (Methanol, 22 °C): V = 3355 l mol<sup>-1</sup>, μ = 45.1 cm<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8.07–6.67 (m, etwa 46H, PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> u. NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.50 (m, etwa 4 o-H, PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.67, 1.77 (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, Integration ungenau).

C<sub>64</sub>H<sub>58</sub>ClIrN<sub>2</sub>OP<sub>4</sub> (1222.7) Ber. C 62.87 H 4.78 N 2.29  
Gef. C 62.03 H 4.88 N 1.77 Thermogravimetrie: 1 THF

*Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)-4-methylphenylamin-P,P']iridium(I)-chlorid-Benzol (1/3) (2c)*

a) Zu 900 mg (1.34 mmol)  $[(\mu\text{-Cl})\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_{12})_2]$ , gelöst in 60 ml Benzol, gibt man eine Lösung von 2.615 g (5.5 mmol) **1c** in 50 ml Benzol und erwärmt 30 min unter leichtem Rückfluß. Es fällt orangefarbenes **2c** aus, das abgesaugt (G 4), dreimal mit 10 ml Benzol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 2.84 g (75%).

b) Zu 1.17 g (2.97 mmol)  $\text{Ir}(\text{CO})_2(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)\text{Cl}$ , gelöst in 80 ml Benzol, gibt man eine Lösung von 3.57 g (7.5 mmol) **1c** in 40 ml Benzol und erwärmt 1 h unter Rückfluß. Unter CO-Entwicklung scheidet sich orangefarbenes **2c** ab, das nach Erkalten abgesaugt (G 4), dreimal mit 10 ml Benzol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 2.65 g (70%), Schmp. 277 °C. Leitfähigkeit (Methanol, 22 °C):  $V = 2342 \text{ l mol}^{-1}$ ,  $\mu = 56.7 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.47$  (mc, 58H,  $\text{PC}_6\text{H}_5$  u.  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 6.97, 6.80, 6.48, 6.33 (AA'BB'-Signal, 8H,  $\text{NC}_6\text{H}_4$ ), 2.00 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{80}\text{H}_{72}\text{ClIrN}_2\text{P}_4$  (1413.0) Ber. C 68.00 H 5.14 N 1.98

Gef. C 67.21 H 5.26 N 2.00 Thermogravimetrie: 3  $\text{C}_6\text{H}_6$

*Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']iridium(I)-tetraphenylborat (3a):* Zu 552.3 mg (0.50 mmol) **2a** [bzw. 549.2 mg (0.50 mmol) **2a'** oder 561.3 mg (0.50 mmol) **2a''**] gibt man portionsweise 683.6 mg (2.0 mmol) festes  $\text{NaBPh}_4$ . Es bildet sich jeweils sofort ein flockiger Niederschlag. Wenn alles  $\text{NaBPh}_4$  zugegeben ist, erhitzt man ca. 1/2 h unter Rückfluß, läßt erkalten, saugt über eine Fritte (G 3) ab, wäscht **3a** dreimal mit 10–15 ml Methanol und trocknet i. Hochvak. Ausb. 563 mg (83%), Schmp. 272–274 °C. Leitfähigkeit ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 22 °C):  $V = 2788 \text{ l mol}^{-1}$ ,  $\mu = 45.7 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.88\text{--}7.10$  (m, 60H,  $\text{PC}_6\text{H}_5$  u.  $\text{BC}_6\text{H}_5$ ), 2.49 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{74}\text{H}_{66}\text{BIrN}_2\text{P}_4$  (1310.3) Ber. C 67.84 H 5.08 N 2.14

Gef. C 68.22 H 5.11 N 1.93 (aus **2a**)

Gef. C 67.95 H 5.17 N 2.09 (aus **2a'**)

Gef. C 68.36 H 5.08 N 1.81 (aus **2a''**)

*Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)phenylamin-P,P']iridium(I)-tetraphenylborat (3b):* 575.3 mg (0.50 mmol) **2b** [bzw. 611.4 mg (0.50 mmol) **2b'**], gelöst in 50 ml Methanol, werden jeweils mit 2.0 mmol  $\text{NaBPh}_4$  wie für **3a** beschrieben zur Reaktion gebracht. Ausb. 610 mg (85%), Schmp. 266 °C. Leitfähigkeit ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 22 °C):  $V = 2927 \text{ l mol}^{-1}$ ,  $\mu = 46.8 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.65\text{--}6.65$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{84}\text{H}_{70}\text{BIrN}_2\text{P}_4$  (1434.4) Ber. C 70.34 H 4.92 N 1.95

Gef. C 70.25 H 4.95 N 1.95 (aus **2b**)

Gef. C 69.54 H 5.07 N 1.62 (aus **2b'**)

*Bis[N,N-bis(diphenylphosphino)-4-methylphenylamin-P,P']iridium(I)-tetraphenylborat (3c):* 706.6 mg (0.50 mmol) **2c** in 50 ml Methanol werden mit 2.0 mmol  $\text{NaBPh}_4$  wie für **3a** beschrieben umgesetzt. Ausb. 585 mg (80%), Schmp. 288 °C. Leitfähigkeit ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 22 °C):  $V = 2588 \text{ l mol}^{-1}$ ,  $\mu = 48.2 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.67\text{--}6.70$  (m, 60H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.63, 6.51, 6.37, 6.25 (AA'BB'-Signale, 8H,  $\text{NC}_6\text{H}_4$ ), 2.07 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{86}\text{H}_{74}\text{BIrN}_2\text{P}_4$  (1462.5) Ber. C 70.63 H 5.10 N 1.92 Gef. C 70.41 H 5.04 N 1.89

*Carbonylbis[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']iridium(I)-chlorid (4a)*

a) In eine Lösung von 400 mg (0.36 mmol) **2a** in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  leitet man Kohlenmonoxid, welches über Molekularsieb getrocknet wurde. Die Lösung färbt sich schnell hellgelb. Nach ca. 10 min ist die Reaktion beendet. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand i. Hochvak. getrocknet.

b) Zu einer Lösung von 390.8 mg (1.0 mmol)  $\text{Ir}(\text{CO})_2(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)\text{Cl}$  in 50 ml Benzol tropft man 920 mg (2.30 mmol) **1a**, gelöst in 40 ml Benzol. Nachdem etwa die Hälfte des **1a** zugegeben wurde, beginnt sich ein gelber Niederschlag zu bilden. Nach beendeter Zugabe von **1a** erhitzt man noch ca. 1/2 h unter Rückfluß. Nach Erkalten wird abgesaugt (G3) und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 875 mg (83%), Schmp. 188–190°C. Leitfähigkeit (Methanol, 22°C):  $V = 1850 \text{ l mol}^{-1}$ ,  $\mu = 51.6 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 7.93\text{--}7.10$  (m) und 6.98 (m, *o*-H) ( $\text{C}_6\text{H}_5$ , Summe 40H), 2.03 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{ClIrN}_2\text{OP}_4$  (1054.5) Ber. C 58.09 H 4.40 N 2.66 Gef. C 57.97 H 4.39 N 2.62

*Carbonylbis[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']iridium(I)-chlorid-Methanol (1/4) (4a')*: Wird die Lösung von **4a** in wenig Methanol mit Petrolether/Diethylether (1:1) überschichtet, so erhält man **4a'**. Schmp. 192–194°C. Leitfähigkeit (Methanol, 22°C):  $V = 2423 \text{ l mol}^{-1}$ ,  $\mu = 51.4 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.85\text{--}6.80$  (m, ca. 36H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.61 (mc, 4 *o*-H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.58 (s, 1H, OH), 3.30 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 2.30 (mc, ca. 6H,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{Cl}^-$ -koord.), 1.93 (t, 6H,  $\text{NCH}_3$ ).

$\text{C}_{55}\text{H}_{62}\text{ClIrN}_2\text{O}_3\text{P}_4$  (1182.6) Ber. C 55.86 H 5.29 N 2.37

Gef. C 55.82 H 5.15 N 2.39 Thermogravimetrie: 4  $\text{CH}_3\text{OH}$

*Carbonylbis[N,N-bis(diphenylphosphino)phenylamin-P,P']iridium(I)-chlorid-Methanol (1/3) (4b)*: In eine Lösung von 450 mg (0.39 mmol) **2b** in 40 ml Methanol leitet man Kohlenmonoxid, welches über Molekularsieb (400 pm) getrocknet wurde. Die Farbe der Lösung schlägt hierbei von Orange nach Hellgelb um. Dann engt man auf das halbe Volumen ein, überschichtet mit 10 ml Petrolether und 5 ml Diethylether. Nach längerem Stehenlassen bildet sich feinkristallines, gelbes **4b**, das abgesaugt (G3) und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 199 mg (40%), Schmp. 157°C. Leitfähigkeit (Methanol, 22°C):  $V = 2761 \text{ l mol}^{-1}$ ,  $\mu = 53.0 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.82\text{--}6.77$  (m, 46H,  $\text{PC}_6\text{H}_5$  u.  $\text{NC}_6\text{H}_5$ ), 6.22 (m, 4 *o*-H,  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 3.20 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

$\text{C}_{64}\text{H}_{62}\text{ClIrN}_2\text{O}_4\text{P}_4$  (1274.8) Ber. C 60.30 H 4.90 N 2.20

Gef. C 60.71 H 4.49 N 2.28 Thermogravimetrie: 3  $\text{CH}_3\text{OH}$

*Carbonylbis[N,N-bis(diphenylphosphino)-4-methylphenylamin-P,P']iridium(I)-chlorid-Benzol (1/2) (4c)*: Zu 250 mg (0.32 mmol)  $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ , gelöst in 30 ml Benzol, tropft man unter Rühren 350 mg (0.74 mmol) **1c**, gelöst in 20 ml Benzol, und erwärmt anschließend unter leichtem Rückfluß. Allmählich fällt gelbes **4c** aus, das nach 1stdg. Abkühlen abgesaugt wird (G3). Man wäscht zweimal mit je 10 ml Benzol und trocknet i. Hochvak. Ausb. 392 mg (90%), Schmp. 172°C. Leitfähigkeit (Methanol, 22°C):  $V = 3303 \text{ l mol}^{-1}$ ,  $\mu = 44.9 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.92\text{--}6.80$  (m, 52H,  $\text{C}_6\text{H}_5$  u.  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 6.72, 6.57, 6.12, 5.95 (AA'BB'-Signale, 8H,  $\text{NC}_6\text{H}_4$ ), 1.92 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{75}\text{H}_{66}\text{ClIrN}_2\text{OP}_4$  (1362.9) Ber. C 66.10 H 4.88 N 2.06

Gef. C 66.11 H 4.91 N 1.95 Thermogravimetrie: 2  $\text{C}_6\text{H}_6$

*Carbonylbis[N,N-bis(diphenylphosphino)methylamin-P,P']iridium(I)-tetraphenylborat (5a)*: 527.3 mg (0.50 mmol) **4a** [bzw. 590.3 mg (0.50 mmol) **4a'**] werden in 50 ml Methanol gelöst und mit 683.6 mg (2.0 mmol)  $\text{NaBPh}_4$  wie für **3a** beschrieben umgesetzt. Ausb. 569 mg (85%), Schmp. 206°C. Leitfähigkeit ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 22°C):  $V = 2327 \text{ l mol}^{-1}$ ,  $\mu = 44.7 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.10\text{--}6.75$  (m, 60H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2.10 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{75}\text{H}_{66}\text{BIrN}_2\text{OP}_4$  (1338.3) Ber. C 67.31 H 4.97 N 2.09

Gef. C 67.84 H 5.40 N 2.08 (aus **4a**)

Gef. C 67.87 H 5.16 N 1.83 (aus **4a'**)

*Carbonylbis[N,N-bis(diphenylphosphino)phenylamin-P,P']iridium(I)-tetraphenylborat (5b)*: Zur Lösung von 637.4 mg (0.50 mmol) **4b** in 50 ml Methanol gibt man portionsweise 683.6 mg

(2.0 mmol) festes NaBPh<sub>4</sub> und erhitzt 30 min unter Rückfluß. Nach Erkalten saugt man das ausgefallene gelbe **5b** ab, wäscht dreimal mit 10 ml Methanol und trocknet i. Hochvak. Ausb. 512 mg (70%), Schmp. ab 155 °C (Zers.). Leitfähigkeit (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 22 °C):  $V = 3661 \text{ l mol}^{-1}$ ,  $\mu = 52.4 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 7.75 - 6.77$  (m, 66H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.20 (m, 4 o-H, PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>85</sub>H<sub>70</sub>BrN<sub>2</sub>OP<sub>4</sub> (1462.4) Ber. C 69.81 H 4.83 N 1.92 Gef. C 69.85 H 4.85 N 1.87

Carbonylbis[N,N-bis(diphenylphosphino)-4-methylphenylamin-P,P']iridium(I)-tetraphenylborat (**5c**)

a) Man löst 681 mg (0.50 mmol) **4c** in 50 ml Methanol und setzt es mit 683.6 mg (2.0 mmol) NaBPh<sub>4</sub> wie für **3a** beschrieben um. Ausb. 596 mg (80%).

b) In eine Lösung von 350 mg (0.26 mmol) **2c** in 30 ml Methanol leitet man ca. 10 min CO, welches über Molekularsieb getrocknet wurde, und fällt anschließend mit NaBPh<sub>4</sub>. Das entstandene gelbe **5c** wird abgesaugt, zweimal mit 10 ml Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 329.5 mg, Schmp. 150 °C. Leitfähigkeit (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 22 °C):  $V = 2484 \text{ l mol}^{-1}$ ,  $\mu = 35.0 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 7.85 - 6.95$  (m, 60H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.78, 6.61, 6.16, 6.02 (AA'BB'-Signale, 8H, NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 1.98 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>87</sub>H<sub>74</sub>BrN<sub>2</sub>OP<sub>4</sub> (1490.5) Ber. C 70.11 H 5.00 N 1.88 Gef. C 69.55 H 4.98 N 1.78

- 1) 61. Mittel.: J. Ellermann und L. Mader, Spectrochim. Acta (1981), im Druck.
- 2) G. Ewart, A. P. Lane, J. McKechnie und D. S. Payne, J. Chem. Soc. **1964**, 1543.
- 3) D. S. Payne, J. A. A. Mokuolu und J. C. Speakman, Chem. Commun. **1965**, 599.
- 4) D. S. Payne und A. P. Walker, J. Chem. Soc. C **1966**, 498.
- 5) R. J. Haines und A. L. DuPreez, J. Organomet. Chem. **21**, 181 (1970).
- 6) H. Vahrenkamp und W. Ehrl, Angew. Chem. **83**, 937 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 862 (1971).
- 7) R. J. Haines und A. L. DuPreez, Inorg. Chem. **11**, 330 (1972).
- 8) J. A. A. Mokuolu, D. S. Payne und J. C. Speakman, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 1443.
- 9) J. Ellermann und W. H. Gruber, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 310 (1973).
- 10) J. Ellermann, N. Geheb, G. Zoubek und G. Thiele, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1271 (1977).
- 11) P. W. Lednor, W. Beck, H. G. Fick und H. Zippel, Chem. Ber. **111**, 615 (1978); P. W. Lednor, W. Beck und H. G. Fick, J. Organomet. Chem. **113**, C 19 (1976).
- 12) W. Seidel und M. Alexiew, Z. Anorg. Allg. Chem. **438**, 68 (1978).
- 13) H. Schmidbaur, A. A. M. Aly und U. Schubert, Angew. Chem. **90**, 905 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 846 (1978).
- 14) H. Schmidbaur, F. E. Wagner und A. Wohlleben-Hammer, Chem. Ber. **112**, 496 (1979).
- 15) J. Ellermann, E. F. Hohenberger, W. Kehr, A. Pürzer und G. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem. **464**, 45 (1980).
- 16) J. Ellermann und L. Mader, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 307 (1980).
- 17) U. Schubert, D. Neugebauer und A. A. M. Aly, Z. Anorg. Allg. Chem. **464**, 217 (1980).
- 18) J. Ellermann und M. Lietz, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 64 (1980).
- 19) R. B. King, Acc. Chem. Res. **13**, 243 (1980).
- 20) O. Schmitz-DuMont, B. Ross und H. Klieber, Angew. Chem. **79**, 869 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 875 (1967).
- 21) H. Nöth und L. Meinel, Z. Anorg. Allg. Chem. **349**, 225 (1967).
- 22) D. H. Whiffen, J. Chem. Soc. **1956**, 1350.
- 23) J. Ellermann, H. Gäbelein und W. Uller, Z. Anorg. Allg. Chem. **416**, 117 (1975).
- 24) L. H. Pignolet, D. H. Dougherty, S. C. Nowicki und A. L. Casalnuovo, Inorg. Chem. **19**, 2172 (1980).
- 25) J. S. Miller und K. G. Caulton, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1067 (1975).
- 26) J. T. Mague und E. J. Davis, Inorg. Chem. **16**, 131 (1977).
- 27) A. P. Ginsberg und W. E. Lindsell, Inorg. Chem. **12**, 1983 (1973).
- 28) J. L. Herde, J. C. Lambert und C. V. Senoff, Inorg. Synth. **15**, 18 (1974).
- 29) W. Hieber und V. Frey, Chem. Ber. **99**, 2607 (1966).
- 30) L. Vaska und J. W. DiLuzio, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2784 (1961).
- 31) R. Keat, J. Chem. Soc. A **1970**, 1795.

[380/80]