

## Hyrido- und Methyl-Iridium(III)-Verbindungen mit schwach koordinierten anionischen Liganden; ein Weg zu kationischen Iridium(III)-Komplexen<sup>1)</sup>

Bernhard Olgemöller, Herbert Bauer, Hartmut Löbermann, Ulrich Nagel und Wolfgang Beck\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

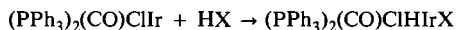
Eingegangen am 5. November 1981

Hyrido- und Methyl-Iridium(III)-Komplexe  $(PPh_3)_2(CO)ClIrX$  (1–4) ( $R = H, CH_3$ ) entstehen durch oxidative Addition der Säuren  $HX$  mit schwach koordinierenden Anionen  $X^-$  ( $X^- = O_3SCF_3^-, O_3SC_4F_9^-, BF_4^-$ ) bzw. von  $(CH_3)_3O^+BF_4^-$  an  $(PPh_3)_2(CO)ClIr$ . Die ausgezeichneten Abgangsgruppen  $X^-$  lassen sich auch durch schwache neutrale  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donoren unter Bildung der kationischen Komplexe  $[(PPh_3)_2(CO)ClIrB]^+X^-$  (5–9) substituieren ( $B = PPh_3, CH_3CN, H_2O, (CH_3)_2CO, THF, C_2H_4$ ). Die Struktur der Schlüsselverbindung  $(PPh_3)_2(CO)Cl(H)IrBF_3$  (3e) mit koordiniertem Tetrafluorborat wurde röntgenographisch bestimmt.

### Hyrido- and Methyl-Iridium(III) Complexes with Labile Anionic Ligands; a Route to Cationic Iridium(III) Complexes<sup>1)</sup>

Hyrido- and methyl-iridium(III) complexes  $(PPh_3)_2(CO)ClIrX$  (1–4) ( $R = H, CH_3$ ) are formed by oxidative addition of acids  $HX$  with poorly coordinating anions  $X^-$  ( $X^- = O_3SCF_3^-, O_3SC_4F_9^-, BF_4^-$ ) and  $(CH_3)_3O^+BF_4^-$ , respectively, to  $(PPh_3)_2(CO)ClIr$ . The excellent leaving groups  $X^-$  can be substituted even by weak neutral  $\sigma$ - and  $\pi$ -donors yielding cationic iridium(III) complexes  $[(PPh_3)_2(CO)ClIrB]^+X^-$  (5–9) ( $B = PPh_3, CH_3CN, H_2O, (CH_3)_2CO, THF, C_2H_4$ ). The structure of the key tetrafluoroborato complex  $(Ph_3P)_2(CO)Cl(H)IrBF_3$  (3e) has been determined by X-ray structure analysis.

Protonsäuren addieren sich oxidativ an Metallkomplexe mit  $d^8$ -Konfiguration unter Bildung von  $d^6$ -konfigurierten Metallhydriden. Aus  $(PPh_3)_2(CO)ClIr$  entstehen mit Säuren  $HX$  neutrale  $Ir^{III}$ -Hydride<sup>2–4)</sup>:



Auffällig ist, daß auch die Addukte sehr starker Säuren ( $X = Cl^{2)}, ClO_4^{3)})$  weder Lewis- noch ausgeprägte Brönstedsäureeigenschaften aufweisen. Die Säuren sind durch die Komplexbildung weitgehend neutralisiert. Die Ursache liegt letztlich darin, daß die vorgenannten nichtbasischen Säureanionen  $X^-$  gegenüber  $Ir^{III}$  als gute Liganden fungieren.

Wir haben nun Säuren mit schwach koordinierenden Anionen  $X^-$  mit der Vaska-Verbindung  $(PPh_3)_2(CO)ClIr$  umgesetzt<sup>5)</sup>. Die Brönsted-Acidität der Säuren  $HX$  läßt sich durch die Addition an das Metallatom in Lewis-Acidität transformieren. *Strope*

und *Shriver*<sup>6)</sup> sowie *Eaborn* et al.<sup>7)</sup> beschrieben schon früher die Reaktivität der Additionsprodukte von  $\text{SFO}_2(\text{OMe})$  bzw.  $\text{S}(\text{CF}_3)_2\text{O}_2(\text{OMe})$  und  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{ClIr}$  gegenüber Nucleophilen.

### Synthese saurer Hydrido- und Methyl-Iridium(III)-Komplexe

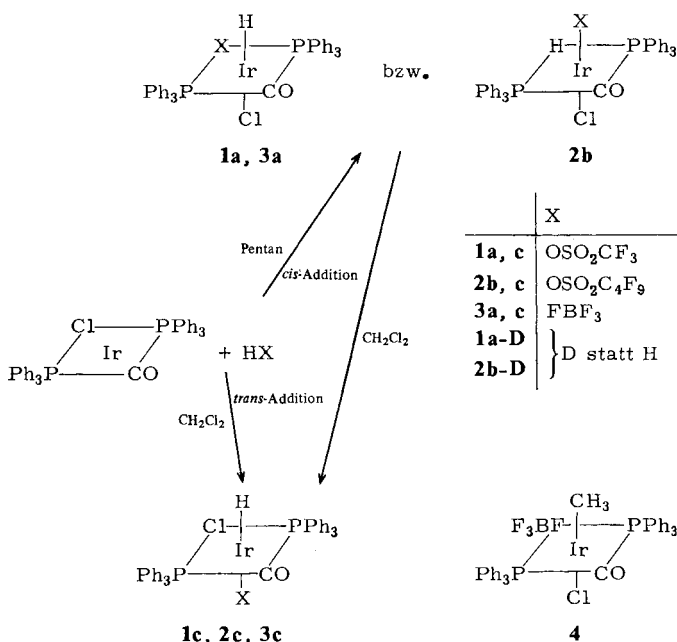
Ein durch oxidative Addition einer Säure  $\text{HX}$  an einen Metallkomplex  $\text{ML}_x$  gebildetes Hydrid sollte um so Lewis-saurer sein, je schwächer die Ligandeneigenschaften des koordinierenden Säureanions ausgeprägt sind<sup>8)</sup>. Die Acidität des an das Metall gebundenen Protons sollte ebenfalls von den Donoreigenschaften von  $\text{X}^-$  entscheidend bestimmt werden.

Als Säuren mit schwach koordinierenden Anionen bieten sich Trifluormethansulfonsäure,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , Nonafluorbutansulfonsäure (Nonaflansäure),  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ , und Tetrafluoroborsäure an; letztere ist als Etherat wasserfrei erhältlich.

Da die aciden Metallkomplexe mit allen im Reaktionsmedium befindlichen Basen in Wechselwirkung treten, müssen die Säuren wasserfrei sein. Auch die Lösungsmittel dürfen keine guten Ligandeneigenschaften aufweisen. Geeignet sind Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Benzol oder alkoholfreies Methylenchlorid.

Die Additionen verlaufen stereospezifisch und sind von der Wahl des Lösungsmittels abhängig.

Die heterogene Reaktion von  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{ClIr}$  mit  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  bzw.  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$  liefert bei Raumtemperatur in Pentan oder Benzol quantitativ die  $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Hydride **1a** bzw. **2b**. Führt man die Reaktion in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch, erhält man **1c** bzw. **2c**.



Die *cis*-Addukte **a** und **b** lassen sich durch Auflösen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in die *trans*-Addukte **c** überführen. Der Einfluß des Lösungsmittels auf den stereochemischen Verlauf oxidativer Additionen von  $\text{HX}$  an die Vaska-Verbindung wurde schon früher beobachtet<sup>2,9</sup>, wobei in unpolaren Lösungsmitteln ein einstufiger Mechanismus zu *cis*-Addukten, in polaren Lösungsmitteln ein mehrstufiger Mechanismus – über einen 5fach koordinierten Komplex – zur *trans*-Addition führt<sup>10</sup>.

Bei Komplexen dieses Typs sind 9 Stereoisomere möglich. Da die Phosphan-Liganden stets in *trans*-Stellung bleiben<sup>11</sup>, reduziert sich die Zahl der Isomeren auf drei. Zur eindeutigen Zuordnung der Stereoisomeren mit Hilfe der IR-Spektroskopie wurden die Deuteride **1a-D** und **2b-D** aus  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{ClIr}$  und  $\text{DOSO}_2\text{R}$  ( $\text{R} = \text{CF}_3, \text{C}_4\text{F}_9$ ) dargestellt.

Bei der analogen Umsetzung der Vaska-Verbindung mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  wird in Pentan das Addukt **3a** gebildet. Dieses löst sich ausgezeichnet in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach kurzer Zeit kristallisiert der schwerlösliche *trans*-konfigurierte Komplex **3c** aus.

Auch hier ist die direkte Synthese von **3c** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  möglich. Der bei der Synthese freigesetzte Diethylether wird mit der Mutterlauge entfernt.

Trimethyloxonium-tetrafluoroborat setzt sich mit  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{ClIr}$  in Benzol langsam zum Methyl(tetrafluoroborat)-Addukt **4** um.

Bei der Umsetzung in Methylenchlorid treten, bedingt durch die lange Reaktionszeit, Zersetzungsreaktionen auf. Die Reaktion von Methyljodid mit der Vaska-Verbindung ist seit langem bekannt<sup>12</sup>.

Die farblosen, kristallinen Komplexe **1–4** sind unter Feuchtigkeitsausschluß unbeschränkt haltbar.

Charakteristische IR-Banden sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Lage der  $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingung wird entscheidend durch die Eigenschaften des zur CO-Gruppe *trans*-ständigen Liganden mitbestimmt.

Aus der Beobachtung  $\nu(\text{CO}): \mathbf{1c} < \mathbf{1a}$  und  $\nu(\text{CO}): \mathbf{3c} < \mathbf{3a}$  schließen wir, daß die im Vergleich zum Chloro-Liganden schwächeren Donoren  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  und  $\text{BF}_4^-$  in **1a** und **3a** *trans* zum CO sitzen.

Das Auftreten von zwei Banden im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich bei 2067 und 2051  $\text{cm}^{-1}$  im IR-Spektrum von **2b** könnte zwei Schlüsse zulassen. Entweder liegt ein Isomerengemisch (*a* und *b*) vor, oder aber die  $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingung koppelt mit der  $\nu(\text{IrH})$ -Schwingung<sup>3</sup>. Eine solche Kopplung ist aus Symmetriegründen nur in *trans*-Stellung möglich<sup>2,13</sup>. Eine Unterscheidung gelingt durch die Synthese der entsprechenden Deuteride. Die Lage der  $\nu(\text{CO})$ -Bande für **1a-D** ändert sich gegenüber **1a** erwartungsgemäß nicht. **2b-D** zeigt nurmehr eine Bande im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich. Es liegt also das reine Isomere **2b** vor.

Für **1a** wird  $\nu(\text{IrH})/\nu(\text{IrD}) = 1.396$  gefunden. Aus der Lage der  $\nu(\text{CO})$ -Bande von **2b-D** (2063  $\text{cm}^{-1}$ ) ergibt sich in erster Näherung die Wellenzahl der „ungestörten“  $\nu(\text{IrH})$ -Schwingung<sup>13</sup> zu 2055  $\text{cm}^{-1}$ .

Die  $\nu(\text{IrCl})$ -Schwingung wird häufig als stereochemische Sonde für  $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Hydride des hier vorgestellten Typs eingesetzt. Banden um 250–270  $\text{cm}^{-1}$  deuten auf *trans*-(H–Ir–Cl)- und Absorptionen um 295–315  $\text{cm}^{-1}$  auf *trans*-(H–Ir–CO)-Konfiguration hin<sup>2</sup>. Für  $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Komplexe mit gut koordinierenden Liganden steht die Gültigkeit dieses Kriteriums außer Zweifel; sie ist durch zahlreiche Beispiele<sup>3,9,14</sup> belegt.

Tab. 1 zeigt, daß dieses Unterscheidungsmerkmal jedoch für unsere Systeme mit schwach koordinierenden Liganden nicht gilt. Die  $\nu(\text{IrCl})$ -Banden werden für **1–4** konfigurationsunabhängig bei Wellenzahlen  $> 300 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

Tab. 1. IR-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ ) von **1–10**

Nr.	Verbindung	$\nu(\text{CO})$		$\nu(\text{IrH})$ ; $\nu(\text{IrD})$ Nujol	sonstige Absorptionen Nujol
		Nujol	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$		
<b>1a</b>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{Ir}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$	2063 vs		2294 m	319 m ( $\nu(\text{IrCl})$ )
<b>1a-D</b>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{D})\text{Ir}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$	2063 vs		1645 m	
<b>1c</b>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{Ir}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$	2055 vs	2062 vs	2305 vw br	319 m ( $\nu(\text{IrCl})$ )
<b>2b</b>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{Ir}(\text{O}_3\text{SC}_4\text{F}_9)$	2067 vs		2051 vs	311 m ( $\nu(\text{IrCl})$ )
<b>2b-D</b>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{D})\text{Ir}(\text{O}_3\text{SC}_4\text{F}_9)$	2071 sh		a)	
		2063 vs			
<b>2c</b>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{Ir}(\text{O}_3\text{SC}_4\text{F}_9)$	2072 m	2063 vs	2301 w	321 m ( $\nu(\text{IrCl})$ )
		2062 vw			
<b>3a</b>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{Ir}(\text{BF}_4)$	2072 vs		2317 w	328 m ( $\nu(\text{IrCl})$ )
<b>3c</b>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{Ir}(\text{BF}_4)$	2061 vs	2069 vs	2333 vw br	322 m ( $\nu(\text{IrCl})$ )
<b>4</b>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{CH}_3)\text{Ir}(\text{BF}_4)$	2070 vs	2060 vs		310 m ( $\nu(\text{IrCl})$ )
<b>5</b>	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3(\text{CO})\text{ClIrH}]^+(\text{O}_3\text{SCF}_3)^-$	2039 vs	2049 vs	2163 m	
<b>6</b>	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{Ir}(\text{CH}_3\text{CN})]^+(\text{BF}_4)^-$	2069 vs	2069 vs	2218 m	
<b>7</b>	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{Ir}(\text{OH}_2)]^+(\text{BF}_4)^-$	2051 vs		2303 m	3405 ( $\nu(\text{OH})$ )
		2038 m			3340 ( $\nu(\text{OH})$ )
<b>8</b>	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{Ir}(\text{OC}_3\text{H}_6)]^+(\text{BF}_4)^-$	2057 vs			1660 ( $\nu(\text{CO})$ ) <sup>b)</sup>
<b>9</b>	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{Ir}(\text{OC}_4\text{H}_8)]^+(\text{BF}_4)^-$	2052 sh		2305 m	
		2042 vs			
		2038 sh			
<b>10</b>	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{CH}_3)\text{Ir}(\text{NC}_5\text{H}_5)]^+(\text{BF}_4)^-$	2041 vs			
		2021 m			

a) Von Phosphanbanden überlagert. – b)  $1665 \text{ cm}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Tab. 2.  $\nu(\text{SO})$ - und  $\nu^{11}\text{BF}$ -Absorptionen von **1–4** und den Alkalisalzen der freien Ionen Tri-*trans*-fluormethansulfonat, Nonfluorbutansulfonat und Tetrafluorborat ( $\text{cm}^{-1}$  in Nujol)

Nr.	Verbindung	Symmetrie des Liganden	$\nu(\text{SO})/\nu^{11}\text{BF}$		
	$\text{NaO}_3\text{SCF}_3$	$C_{3v}$	1280 (E)		1035 ( $A_1$ )
<b>1a</b>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{IrO}_3\text{SCF}_3$	$C_s$	1319 ( $A''$ )	1203 ( $A'$ )	1008 ( $A'^*$ )
<b>1c</b>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{IrO}_3\text{SCF}_3$	$C_s$	1318 ( $A''$ )	1201 ( $A'$ )	1009 ( $A'^*$ )
	$\text{KO}_3\text{SC}_4\text{F}_9$	$C_{3v}$	1255 (E)		1063 ( $A_1$ )
<b>2b</b>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{IrO}_3\text{SC}_4\text{F}_9$	$C_s$	1312 ( $A''$ )	1199 ( $A'$ )	1027 ( $A'^*$ )
<b>2c</b>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{IrO}_3\text{SC}_4\text{F}_9$	$C_s$	1311 ( $A''$ )	1198 ( $A'$ )	1047 ( $A'^*$ )
	$\text{NaBF}_4$	$T_D$	1032 ( $F_2$ )		769 <sup>a)</sup> ( $A_1$ )
<b>3a</b>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{IrBF}_4$	$C_{3v}$	1132 (E)	906 ( $A_1$ )	– <sup>b)</sup> ( $A_1$ )
<b>3c</b>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{IrBF}_4$	$C_{3v}$	1137 (E)	910 ( $A_1$ )	730 ( $A_1$ )
<b>4</b>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{CH}_3)\text{IrBF}_4$	$C_{3v}$	1136 (E)	908 ( $A_1$ )	– <sup>b)</sup> ( $A_1$ )

a) Nur Ramanaktiv. – b) Von Phosphanbanden überlagert.

Dem aus  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$  und  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{ClIr}$  in Benzol erhaltenen Komplex  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{CH}_3)\text{IrOSO}_2\text{CF}_3$  wurde aufgrund seiner  $\nu(\text{IrCl})$ -Lage bei  $307 \text{ cm}^{-1}$  *trans*-Me – Ir –  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ -Konfiguration zugeschrieben<sup>9</sup>. Aufgrund der  $\nu(\text{CO})$ -Bande

bei  $2064\text{ cm}^{-1}$  ( $2056\text{ cm}^{-1}$  in Methylchlorid) dürfte er ebenso wie **4** eine *cis*-Anordnung der addierten Molekülfragmente aufweisen.

**1–4** sind im festen Zustand und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung nicht ionogen gebaut. Die Sulfo- und Tetrafluorborat-Liganden sind über ein O- bzw. F-Atom an das Metall gebunden. Diese Koordination der Anionen läßt sich eindeutig IR-spektroskopisch nachweisen (vgl. Lit. <sup>6,15–17</sup>). Durch die Bindung der Anionen an das Metall wird die lokale Symmetrie der  $\text{RSO}_3^-$ - bzw.  $\text{BF}_4^-$ -Gruppe erniedrigt (vgl. Tab. 2).

Die Struktur von **3c** mit koordiniertem  $\text{BF}_4^-$  wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert (vgl. unten).

Die im wesentlichen der Streckschwingung zwischen Schwefel und dem koordinierten Sauerstoffatom zuzuordnende  $A'$ -Absorption der  $\text{O}_3\text{SR}$ -Gruppe erscheint in den IR-Spektren für  $\text{R} = \text{CF}_3$  bei kleineren Wellenzahlen als für  $\text{R} = \text{C}_4\text{F}_9$ . Der  $\text{CF}_3$ -Rest läßt eine bessere Koordination des Triflats zu als der stärker elektronenziehende  $\text{C}_4\text{F}_9$ -Substituent.

Die Lage der  $\nu(\text{CO})$ -Banden läßt den gleichen Trend erkennen. Die  $\nu(\text{CO})$ -Absorption gibt Auskunft über den elektronischen Zustand des Zentralatoms. Aus der bei unseren Systemen **1–3** beobachteten Abstufung

$$\nu(\text{CO}): \mathbf{3} > \mathbf{2} > \mathbf{1}$$

folgt somit, daß das Tetrafluorborat-Ion schwächer als das Nonaflat- und dieses wiederum schwächer als das Triflat-Ion koordiniert.

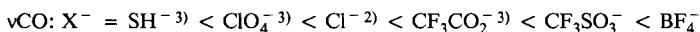
In der präparativen organischen Chemie werden Perfluoralkansulfonat-Gruppen als Abgangsgruppen benutzt, wobei das Nonaflat-Ion dem Triflat-Ion überlegen ist<sup>18</sup>. Das Triflat-Ion wiederum ist bei Solvolysereaktionen eine sehr viel bessere Abgangsgruppe als die häufig verwendete *p*-Toluolsulfonat-Gruppe (Faktor  $10^4$ )<sup>19</sup>.

Tab. 3. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **1–10** und einigen freien Liganden in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (in ppm;  $\text{CHDCl}_2 = 5.33$  ppm als interner Standard)

Nr.	Verbindung	$\delta(\text{IrH})/$ $\delta(\text{IrCH}_3)$	$J(^{31}\text{PIrH})$ [Hz]	$\delta(\text{H}_{\text{Ligand}})$
<b>1c</b>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{Ir}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$	-21.77 t	12.5	
<b>2c</b>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{Ir}(\text{O}_3\text{SC}_4\text{F}_9)$	-21.86 t	12	
<b>3c</b>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{Ir}(\text{BF}_4)$	-26.5 m <sup>a)</sup>		
<b>4</b>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{CH}_3)\text{Ir}(\text{BF}_4)$	2.01 m		
<b>5</b>	$[(\text{Ph}_3\text{P})_3(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{Ir}]^+(\text{O}_3\text{SCF}_3)^-$	-9.37	150 ( <i>trans</i> ) 14.5 ( <i>cis</i> )	
<b>6a</b>	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{Ir}(\text{CH}_3\text{CN})]^+\text{X}^-$ <sup>b)</sup>	-16.44 t	10.8	1.90
<b>6b</b>	$\text{CH}_3\text{CN}$	-15.13 t	10	1.57 1.97
<b>7</b>	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{Ir}(\text{OH}_2)]^+(\text{BF}_4)^-$	-21.13 t <sup>c)</sup>	11	3.79 <sup>c)</sup>
<b>8</b>	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{Ir}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})]^+(\text{BF}_4)^-$ $\text{CH}_3\text{COCH}_3 = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	-21.39 t <sup>c)</sup>	11	1.77 <sup>c)</sup> 2.11 <sup>c)</sup>
<b>9</b>	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{H})\text{Ir}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})]^+(\text{BF}_4)^-$ $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	-22.24 t <sup>c)</sup>	11.5	1.20, 3.29 <sup>c)</sup> 1.77, 3.62 <sup>c)</sup>
<b>10</b>	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}(\text{CH}_3)\text{Ir}(\text{NC}_3\text{H}_3)]^+(\text{BF}_4)^-$	1.46 t	12	- <sup>d)</sup>

a) In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . - b)  $\text{X}^- = \text{O}_3\text{SCF}_3^-, \text{O}_3\text{SC}_4\text{F}_9^-, \text{BF}_4^-$ . - c) Gemessen bei 230 K. - d) Von Phosphanbanden überlagert.

Die Lewis-sauren Eigenschaften von **1–3** deuten sich an, wenn man die  $\nu(\text{CO})$ -Daten in eine Reihe mit denen homologer, gleich konfigurierter  $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Komplexe aus der Literatur ( $\text{H trans zu Cl}$ ;  $\text{X}^- \text{ trans zu CO}$ ) stellt:



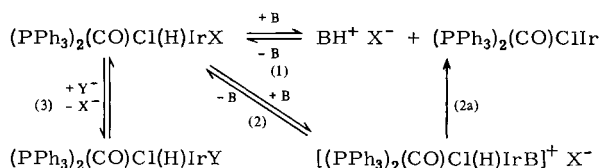
Die Nonafluorbutansulfonsäure-Addukte sind nicht direkt vergleichbar, da sie anders konfiguriert sind.

Die chemischen Verschiebungen der Hydrid- und Methylresonanzen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind in Tab. 3 aufgeführt. Die regelmäßige Tripletstruktur der H-Signale von **1c** und **2c** resultiert aus der Kopplung mit den äquivalenten, zueinander *trans*-stehenden Phosphanen. **3c** wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gemessen, da in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  HD-Austausch erfolgt. Das Signal weist aufgrund der  $^{19}\text{F}|\text{IrH}$ -Kopplung mit der *trans*-ständigen  $\text{BF}_4$ -Gruppe eine komplexe Multipllett-Struktur auf. Ein breites Singulett im  $^{19}\text{F}$ -Spektrum ( $-166.6$  ppm; Standard  $\text{CFCl}_3$ ) ebenso wie ein solches im  $^{11}\text{B}$ -Spektrum ( $-1.4$  ppm; Standard  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ; Halbwertsbreite 17.7 Hz) weist auf einen Austausch des koordinierten F-Atoms mit den übrigen F-Atomen hin. Dementsprechend ist auch das Signal der Methylgruppe von **4** im  $^1\text{H-NMR}$  ein Multipllett.

### Reaktionen der sauren $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Komplexe

Die Verbindungen **1–3** sind bifunktionell: Sie verfügen über ein saures Proton sowie über eine ausgezeichnete Abgangsgruppe. Sie sollten daher die Eigenschaften einer Brönsted- und einer Lewis-Säure aufweisen. Die im Schema angegebenen Reaktionen sind denkbar, wobei der Erhalt des  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{ClIr}$ -Fragments vorausgesetzt wird.

Schema 1



(1) Deprotonierung von  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl(H)IrX}$  durch eine Base B, wobei sich im Sinne einer reduktiven Eliminierung die Vaska-Verbindung zurückbildet.

(2) Ersatz der guten Abgangsgruppe  $\text{X}^-$  durch einen Neutralliganden B unter Bildung eines kationischen  $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Hydrids.

(2a) Eliminierung von HX durch überschüssigen basischen Liganden B unter Freisetzung des gemäß (2) bereits koordinierten Liganden.

(3) Substitution des schwach koordinierten Anions  $\text{X}^-$  durch einen stärkeren anionischen Liganden  $\text{Y}^-$ , wobei neutrale  $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Hydride gebildet werden.

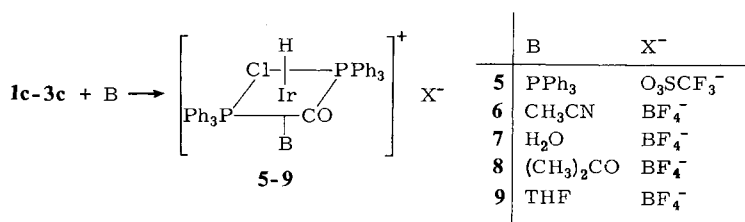
Deprotonierung nach (1) und Substitution nach (2) durch einen Neutralliganden sind Konkurrenzreaktionen.

Bei der Umsetzung mit verschiedenen Liganden fanden wir Beispiele für alle aufgezeigten Reaktionswege. Über Reaktionen gemäß (3) wurde bereits berichtet<sup>20)</sup>.

**Zu (1):** Carbonylmetall-Anionen ( $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ ,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3^-$ ) reagieren mit **1–4** unter Bildung der entsprechenden Metallcarbonylhydride bzw. -alkyle, die IR-spektroskopisch nachgewiesen wurden. In keinem Fall fanden sich Hinweise für die Bildung eines Zweikernkomplexes. Eine analoge Eliminierungsreaktion tritt bei der Umsetzung der  $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Hydride **1–3** mit Triethylamin auf.

Setzt man die schwächere Base Pyridin ein, so tritt neben der Eliminierung auch Substitution gemäß (2) ein, wie sich IR-spektroskopisch nachweisen läßt. Der kationische Pyridinkomplex wird von überschüssigem Pyridin nicht deprotoniert.

**Zu (2):** Die Verbindungen **1–4** setzen sich nach dem Muster einer nucleophilen Substitution mit Neutralliganden **B** zu kationischen  $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Verbindungen um. Die idealen Abgangsgruppen Triflat, Nonafat und Tetrafluoroborat erlauben unter schonenden Reaktionsbedingungen (tiefe Temperatur, kurze Reaktionszeiten) die Einführung sehr schwacher  $\sigma$ -Donoren.

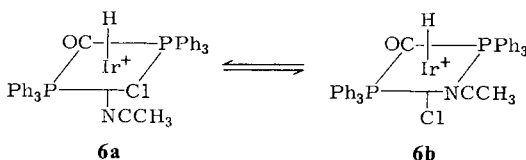


Ein zu **5** analoger Komplex  $\{[\text{PPh}(\text{CH}_3)_2]_3(\text{CO})\text{ClIrH}\}^+\text{BPh}_4^-$  wurde von *Deeming* und *Shaw*<sup>21)</sup> aus  $\{[\text{PPh}(\text{CH}_3)_2]_4(\text{CO})\text{Ir}\}^+$  und HCl erhalten.

Die Struktur von **5** geht eindeutig aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum hervor. Das IrH-Signal erscheint aufgrund der Kopplung mit den Phosphoratomen des einen *trans*-ständigen ( $J_{31\text{P}|\text{IrH-trans}} = 150 \text{ Hz}$ ) sowie der beiden *cis*-ständigen Phosphane ( $J_{31\text{P}|\text{IrH-cis}} = 14.5 \text{ Hz}$ ) als Doppeltriplett.

Der Nichtäquivalenz der Phosphangruppen entsprechend beobachtet man im <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-Spektrum von **5** die Resonanz für das zum Hydrid *trans*-ständige Phosphan bei  $-23.6 \text{ ppm}$  als Triplet. Das Signal für die beiden zum Hydrid *cis*-ständigen Phosphane erscheint als Dublett bei  $-4.2 \text{ ppm}$  ( $J_{31\text{P}|\text{Ir}^{31\text{P}}} = 13.4 \text{ Hz}$ ).

Der Acetonitril-Komplex **6** fällt zunächst als *trans*-Isomeres **6a** an. Bei Raumtemperatur stellt sich ein 9:2-Gleichgewicht mit dem *cis*-Isomeren **6b** ein.



Das Fehlen einer Absorption unterhalb von  $2068 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum von **6** (Tab. 1) schließt das Vorliegen eines weiteren Isomeren (H *trans* zu CO;  $\text{CH}_3\text{CN}$  *trans* zu Cl) aus<sup>2)</sup>. Die im Vergleich zu den  $\text{H}_2\text{O}$ -, Aceton- und THF-Addukten **7–9** höherfrequente  $\nu(\text{CO})$ -Bande deutet eine schwache  $\pi$ -Akzeptorwirkung von Acetonitril an.

Die beiden Konfigurationsisomeren von **6** weisen im  $^1\text{H-NMR}$  für den Hydridwasserstoff jeweils ein Triplett auf (vgl. Tab. 3). Im gleichen Intensitätsverhältnis beobachtet man die zugehörigen Absorptionen der koordinierten  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Gruppen.

Die Zuordnung der beiden Isomeren zu den  $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen wird durch folgende Befunde wahrscheinlich gemacht:

1. Synthetisiert man **6** heterogen in Pentan, so beobachtet man zu Beginn einer schnell ausgeführten NMR-Messung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  lediglich die Signale von **6a**. Das Gleichgewicht stellt sich erst nach einigen Minuten ein.

2. Führt man die Synthese im NMR-Rohr in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  aus, beobachtet man den gleichen Effekt.

Im Komplex **3c** stehen Hydrid und  $\text{BF}_4$ -Gruppe in *trans*-Stellung zueinander. Zumindest bei der heterogenen Synthese von **6** sollte die Konfiguration erhalten bleiben.

Wasser bildet mit **3c** bei  $-30^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  den farblosen Aqua-Komplex **7**. Bei Anwesenheit von überschüssigem Wasser (auch Luftfeuchtigkeit) wird **7** bei Raumtemperatur gemäß (2a) in Schema 1 deprotoniert. **7** zersetzt sich in koordinierenden Lösungsmitteln wie Aceton und THF. Wahrscheinlich werden die im Gleichgewicht stehenden Lösungsmittelkomplexe von freigesetztem Wasser irreversibel gemäß (2a) deprotoniert.

Die  $\nu(\text{OH})$ -Bande von **7** ist gegenüber freiem Wasser nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Die symmetrische und antisymmetrische OH-Streckschwingungen treten mit ähnlicher Intensität auf.

Aus den  $\nu(^1\text{BF})$ -Banden von **7** wird wahrscheinlich, daß das  $\text{BF}_4^-$ -Ion über Wasserstoffbrücken doppelt an das koordinierte Wasser gebunden ist. In der Literatur finden sich mehrere Beispiele für zweizählig an Aqua-Komplexe gebundenes  $\text{BF}_4^-$  (15, 17, 22). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (vgl. Tab. 3) beobachtet man bei tiefen Temperaturen für das hydridische H-Atom ein scharfes Triplett, das bei Raumtemperatur ebenso wie das Singulett des koordinierten Wassers durch einen schnellen Austausch der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle gegen das  $\text{BF}_4^-$ -Ion unschärfer wird.

Da der Aquakomplex **7** in Methylenchlorid sehr viel besser löslich ist als **3c**, muß seine Synthese bei tiefen Temperaturen vorgenommen werden. Bei Raumtemperatur würde beim Fällungsvorgang laufend das schwerer lösliche **3c** dem mobilen Gleichgewicht in der Lösung entzogen werden. Für die Darstellung von **3c** hat das zur Konsequenz, daß die im handelsüblichen Tetrafluoroborsäure-Etherat enthaltenen Wasserspuren nicht stören. Im unpolaren Solvens Benzol sind die Löslichkeitsverhältnisse anders: Wasser läßt sich durch den Fällungsvorgang nicht aus dem Komplex verdrängen.

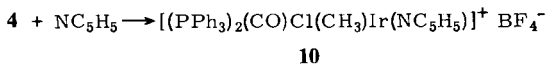
Die Komplexe **8** und **9** sind im Gegensatz zu **6** äußerst feuchtigkeitsempfindlich. Sie werden auch im festen Zustand durch Wasser unter Bildung von  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{ClIr}$  spontan deprotoniert. Im IR-Spektrum von **8** (Tab. 1) ist die  $\nu(\text{CO})$ -Bande für das koordinierte Aceton gegenüber der des freien Liganden um  $58\text{ cm}^{-1}$  nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Die Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **8** und **9** weist wie im Falle des Aquakomplexes **7** auf einen schnellen Austausch des Aceton- (ab  $15^\circ\text{C}$ ) bzw. des THF-Liganden (ab  $-20^\circ\text{C}$ ) mit dem  $\text{BF}_4^-$ -Ion hin. Das Triplett der Hydridabsorption wird unscharf, die wie bei **6** hochfeldverschobenen Absorptionen des koordinierten Liganden (vgl. Tab. 3) verbreitern sich und nähern sich denen der freien Moleküle. Aufgrund ihrer besseren Löslichkeit in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegenüber



**3c** ist eine Isolierung von **8** und **9** wiederum nur bei tiefer Temperatur möglich. **3c** läßt sich durch einfaches Umkristallisieren von **8** und **9** aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan in Umkehrung der Bildungsreaktion bei Raumtemperatur rückgewinnen.

Über die Substitution des  $\text{BF}_4$ -Liganden in **3c** durch Ethylen wurde an anderer Stelle berichtet<sup>23)</sup>.

Die Methylverbindung **4** bildet mit Pyridin quantitativ das komplexe Kation **10**.



Eine Methylierung von Pyridin durch **4** wurde nicht beobachtet. Im Gegensatz zu **3c** ist die Methylverbindung **4** also auch zur Koordination basischer Liganden geeignet.

### Röntgenstrukturanalyse von **3c**\*)

#### Kristalldaten:

$\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{BClF}_4\text{IrOP}_2 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$

$a = 1002.0$  (2),  $b = 1080.5$  (6),  $c = 2060.1$  (7) pm

$\alpha = 74.80$  (3)°,  $\beta = 77.58$  (2)°,  $\gamma = 65.36$  (3)°

$V = 1.9421 \text{ nm}^3$ ,  $\rho_{\text{röntg.}} = 1.63 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\rho_{\text{exp.}} = 1.63$  (1)  $\text{g cm}^{-3}$  (Flotation in  $\text{CCl}_4/\text{CHBr}_3$ )

$Z = 2$  Moleküle/Zelle,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 39.8 \text{ cm}^{-1}$

Ein unregelmäßiges Einkristallbruchstück ( $0.5 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}^3$ ) wurde zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit mit Araldit in eine Glaskapillare geklebt, die im Vakuum abgeschmolzen wurde. Der Kristall wurde mit einem Syntex-P3-Diffraktometer vermessen ( $\omega$ -Scan-Technik, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $2\Theta$ -Bereich  $4^\circ - 50^\circ$ ). Zur Strukturlösung wurde das R3-Programmsystem von Syntex benutzt. Die Gitterkonstanten wurden aus 20 Braggwinkeln am Diffraktometer bestimmt. 6210 unabhängige Reflexe wurden gemessen, davon waren 5830 beobachtet ( $I > 5\sigma(I)$ ). Die Struktur wurde durch eine Patterson-Synthese und zwei Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Anschließend wurde mit full-matrix-least-squares-Rechnungen bis zu einem  $R$ -Wert = 0.030 verfeinert ( $R_w = 0.033$ ,  $1/w = \sigma^2(F_o) + (0.01 \cdot F_o)^2$ ). Dabei wurden für alle Atome außer Wasserstoff anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Das besonders interessante Wasserstoffatom, das direkt an das Iridium gebunden ist, wurde mit einem isotropen Temperaturfaktor und den drei Ortskoordinaten verfeinert. Alle anderen Wasserstoffatome wurden in idealisierten Atomlagen mit fixierten Ortskoordinaten und fixierten isotropen Temperaturfaktoren eingesetzt, sie tragen aber zu den Strukturfaktoren bei. Am Ende der Strukturlösung wurden 39 Reflexe mit besonders großen relativen Abweichungen des beobachteten vom berechneten Strukturfaktor unterdrückt, und die Struktur wurde nochmals verfeinert, wobei sich keine signifikanten Änderungen irgendeines Parameters ergaben.

In Tab. 4 sind die Atomparameter, in Tab. 5 die wichtigsten Abstände und in Tab. 6 die wichtigsten Winkel angegeben. Die Struktur besteht aus je einem diskreten Molekül pro asymmetrischer Einheit der Zelle und zusätzlich je einem Methylenchlorid, das eine

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50105, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 4. Strukturparameter von 3c<sup>a)</sup>

Atom	X/a	Y/b	Z/c	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
Ir	0.26756 (2)	0.18770 (2)	0.24113 (1)	2.64 (1)	3.31 (1)	2.87 (1)	-1.12 (1)	-0.50 (0)	-0.46 (0)
Cl (1)	0.0306 (1)	0.2951 (1)	0.29895 (6)	2.95 (5)	4.77 (5)	3.92 (4)	-0.65 (4)	-0.25 (3)	-1.29 (4)
P (1)	0.1639 (1)	0.3071 (1)	0.13775 (5)	3.26 (5)	3.12 (4)	2.86 (4)	-1.27 (4)	-0.67 (3)	-0.33 (3)
P (2)	0.3560 (1)	0.1036 (1)	0.34876 (5)	3.15 (5)	3.69 (5)	2.91 (4)	-1.47 (4)	-0.68 (3)	-0.33 (3)
C (1)	0.4547 (6)	0.1083 (6)	0.1974 (2)	4.5 (2)	5.6 (2)	3.4 (2)	-2.4 (2)	-0.9 (2)	-0.3 (2)
O (1)	0.5715 (4)	0.0633 (5)	0.1702 (2)	3.1 (2)	9.4 (3)	5.1 (2)	-1.7 (2)	0.2 (1)	-1.0 (2)
F (1)	0.2030 (3)	0.0054 (3)	0.2496 (1)	4.2 (1)	4.1 (1)	4.8 (1)	-2.1 (1)	-0.47 (9)	-0.86 (9)
F (2)	0.2370 (5)	-0.2150 (4)	0.2499 (3)	9.0 (3)	5.3 (2)	15.2 (4)	-3.9 (2)	-0.1 (3)	-2.8 (2)
F (3)	0.2897 (7)	-0.0858 (5)	0.1550 (2)	18.5 (5)	8.8 (3)	6.4 (2)	-0.5 (3)	0.7 (3)	-3.9 (2)
F (4)	0.4313 (4)	-0.1573 (4)	0.2358 (3)	4.9 (2)	6.2 (2)	25.7 (6)	0.3 (2)	-4.4 (3)	-6.5 (3)
B (1)	0.2931 (7)	-0.1186 (6)	0.2222 (3)	4.5 (3)	3.3 (2)	6.4 (3)	-1.3 (2)	-0.9 (2)	-1.3 (2)
C (11)	0.2985 (5)	0.3109 (5)	0.0630 (2)	3.9 (2)	4.3 (2)	3.4 (2)	-1.9 (2)	-0.4 (1)	-0.9 (1)
C (12)	0.3006 (6)	0.4359 (5)	0.0212 (2)	5.2 (2)	5.0 (2)	4.0 (2)	-3.0 (2)	-0.1 (2)	-0.4 (2)
C (13)	0.4042 (8)	0.4334 (7)	-0.0358 (3)	7.7 (4)	7.0 (3)	4.5 (2)	-4.7 (3)	0.7 (2)	-0.7 (2)
C (14)	0.5064 (7)	0.3083 (8)	-0.0521 (3)	6.4 (3)	8.8 (4)	4.4 (2)	-4.2 (3)	1.1 (2)	-2.1 (3)
C (15)	0.5051 (6)	-0.1874 (7)	-0.0120 (3)	5.1 (3)	7.3 (3)	4.6 (2)	-1.8 (2)	0.3 (2)	-2.7 (2)
C (16)	0.4020 (6)	0.1860 (5)	0.0455 (2)	5.2 (2)	5.1 (2)	4.0 (2)	-1.8 (2)	-0.3 (2)	-1.1 (2)
C (21)	0.0453 (5)	0.2394 (4)	0.1155 (2)	3.9 (2)	3.2 (2)	3.3 (2)	-1.6 (1)	-1.0 (1)	-0.1 (1)
C (22)	-0.0556 (6)	0.1993 (5)	0.1654 (2)	4.4 (2)	5.7 (2)	3.7 (2)	-2.6 (2)	-0.9 (2)	-0.6 (2)
C (23)	-0.1495 (7)	0.1533 (7)	0.1485 (3)	6.1 (3)	6.8 (3)	4.9 (2)	-4.2 (3)	-1.1 (2)	0.0 (2)
C (24)	-0.1459 (8)	0.1470 (6)	0.0822 (3)	7.6 (3)	6.2 (3)	5.5 (3)	-4.5 (3)	-2.4 (2)	-0.1 (2)
C (25)	-0.0471 (8)	0.1844 (6)	0.0325 (2)	8.6 (4)	6.9 (3)	3.9 (2)	-4.6 (3)	-1.6 (2)	-0.6 (2)
C (26)	0.0483 (6)	0.2311 (6)	0.0487 (2)	6.1 (3)	5.6 (2)	3.5 (2)	-3.6 (2)	-0.9 (2)	-0.4 (2)
C (31)	0.0516 (5)	0.4886 (4)	0.1415 (2)	3.8 (2)	3.0 (2)	3.0 (1)	-1.1 (1)	-0.7 (1)	-0.3 (1)
C (32)	-0.0919 (6)	0.5492 (5)	0.1254 (2)	4.5 (2)	4.0 (2)	4.0 (2)	-1.3 (2)	-0.9 (2)	-0.3 (2)
C (33)	-0.1752 (6)	0.6879 (5)	0.1297 (3)	4.5 (2)	4.4 (2)	5.2 (2)	-0.5 (2)	-0.8 (2)	0.0 (2)
C (34)	-0.1151 (7)	0.7654 (5)	0.1493 (3)	7.1 (3)	3.6 (2)	4.7 (2)	-0.9 (2)	-0.6 (2)	-0.8 (2)
C (35)	0.0265 (6)	0.7061 (5)	0.1639 (3)	8.3 (4)	4.0 (2)	5.1 (2)	-2.5 (2)	-1.2 (2)	-1.1 (2)
C (36)	0.1111 (6)	0.9658 (5)	0.1610 (2)	5.3 (3)	4.1 (2)	4.7 (2)	-1.8 (2)	-1.1 (2)	-1.2 (2)
C (41)	0.5568 (5)	0.0370 (5)	0.3423 (2)	3.1 (2)	4.9 (2)	3.0 (2)	-1.6 (2)	-0.8 (1)	-0.2 (1)
C (42)	0.6280 (6)	0.1119 (6)	0.3563 (3)	4.5 (2)	6.3 (3)	5.1 (2)	-2.8 (2)	-1.4 (2)	-0.1 (2)
C (43)	0.7843 (7)	0.0580 (8)	0.3470 (3)	4.7 (3)	9.3 (4)	6.6 (3)	-3.9 (3)	-1.6 (2)	-0.3 (3)
C (44)	0.8632 (6)	-0.0624 (8)	0.3255 (3)	3.3 (2)	9.9 (4)	4.7 (2)	-1.8 (3)	-0.6 (2)	0.0 (3)
C (45)	0.7934 (6)	-0.1354 (7)	0.3119 (3)	3.7 (2)	7.9 (3)	4.2 (2)	-0.4 (2)	-0.9 (2)	-1.1 (2)
C (46)	0.6404 (6)	-0.0872 (6)	0.3198 (2)	4.4 (2)	5.8 (3)	4.4 (2)	-1.3 (2)	-1.1 (2)	-1.2 (2)
C (51)	0.2887 (5)	0.2400 (5)	0.3982 (2)	3.1 (2)	4.5 (2)	3.9 (2)	-1.6 (2)	-0.6 (1)	-1.1 (2)
C (52)	0.2765 (7)	0.3748 (6)	0.3674 (3)	7.4 (3)	4.9 (2)	4.8 (2)	-2.8 (2)	-1.1 (2)	-1.1 (2)
C (53)	0.2278 (9)	0.4773 (6)	0.4055 (4)	9.2 (4)	4.4 (3)	7.6 (4)	-2.1 (3)	-1.5 (3)	-1.7 (2)
C (54)	0.1907 (8)	0.4449 (7)	0.4740 (3)	8.1 (4)	5.9 (3)	7.1 (4)	-1.7 (3)	-1.0 (3)	-3.3 (3)
C (55)	0.2032 (8)	0.3145 (7)	0.5049 (3)	7.9 (4)	7.0 (4)	5.1 (3)	-2.0 (3)	-0.6 (2)	-2.5 (3)
C (56)	0.2526 (6)	0.2108 (6)	0.4678 (2)	5.2 (3)	5.4 (3)	4.3 (2)	-1.8 (2)	-0.6 (2)	-1.3 (2)
C (61)	0.3072 (5)	-0.0359 (4)	0.4046 (2)	4.4 (2)	3.7 (2)	3.1 (2)	-2.0 (2)	-0.6 (1)	-0.3 (1)
C (62)	0.4046 (6)	-0.1378 (6)	0.4483 (3)	5.3 (3)	5.4 (3)	5.4 (3)	-2.3 (2)	-1.6 (2)	0.3 (2)
C (63)	0.3592 (9)	-0.2363 (6)	0.4950 (3)	9.0 (4)	5.4 (3)	5.5 (3)	-3.7 (3)	-2.1 (3)	1.4 (2)
C (64)	0.2196 (9)	-0.2317 (7)	0.4988 (3)	10.1 (5)	7.0 (4)	4.9 (3)	-6.0 (3)	-1.3 (3)	0.7 (2)
C (65)	0.1253 (8)	-0.1342 (7)	0.4559 (3)	7.3 (4)	8.4 (4)	5.9 (3)	-5.8 (3)	-7.0 (2)	0.4 (3)
C (66)	0.1667 (6)	-0.0353 (6)	0.4084 (3)	5.1 (3)	6.4 (3)	4.6 (2)	-3.2 (2)	-1.0 (2)	0.1 (2)
Cl (2)	0.5803 (5)	-0.5524 (4)	0.2383 (2)	17.3 (3)	10.6 (2)	15.4 (3)	-3.4 (2)	6.8 (2)	-0.4 (2)
Cl (3)	0.6055 (5)	-0.4760 (4)	0.3589 (2)	17.6 (3)	16.0 (3)	11.2 (2)	-3.4 (2)	1.8 (2)	4.8 (2)
C (2)	0.654 (1)	-0.460 (1)	0.2773 (7)	9.5 (6)	7.4 (5)	16.2 (9)	-0.2 (4)	3.4 (6)	3.0 (5)
H (2e)	0.323 (6)	0.305 (5)	0.241 (3)	5 (1)					

<sup>a)</sup> Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form:

$$T = \exp \left[ -\frac{1}{4} (B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^{*}b^{*} + 2B_{13}hla^{*}c^{*} + 2B_{23}klb^{*}c^{*}) \right].$$

Der isotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $T = \exp \left[ -\frac{B}{4} \left( \frac{2 \sin \vartheta (hkl)}{2} \right)^2 \right].$

Die Wasserstoffatome der Phenylgruppen sind weggelassen. Ihre Position ist 100 pm vom zugehörigen Kohlenstoffatom entfernt auf der Winkelhalbierenden mit  $B(\text{isotrop}) = 1.5 \cdot B(\text{isotrop})$  vom zugehörigen Kohlenstoffatom.

Lücke im Kristallgitter ausfüllt. Eine deutliche H-Brückenbindung zwischen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und einem Atom des Komplexes ist nicht zu erkennen. Kürzeste Abstände:

H(1,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )–F(4) 220 (1), H(2,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )–Cl(1) 274 (1), Cl(2)–F(2) 385 (1), Cl(2)–F(4) 388 (1), Cl(2)–Hir 349 (6), Cl(2)–C(42) 371 (1), Cl(3)–F(4) 370 (1), Cl(3)–C(63) 367 (1) pm.

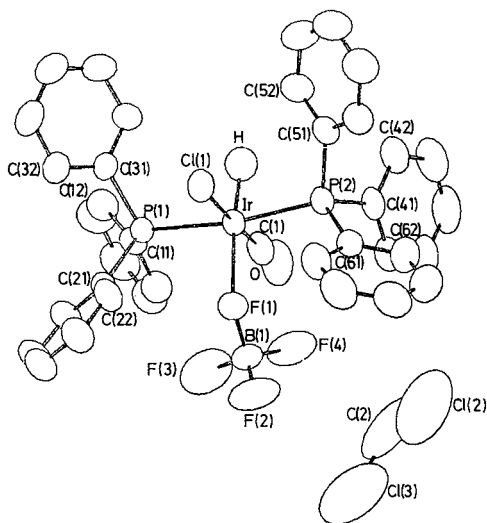
Tab. 5. Wichtige Bindungsabstände [pm] in 3c

Ir–Cl(1)	236.9 (1)	P–C (min)	181.5 (5)
P(1)	238.2 (1)	P–C (max)	182.4 (5)
P(2)	237.6 (1)	C–C (min)	135 (1)
C(1)	184.4 (6)	C–C (max)	141 (1)
F(1)	227.2 (3)	C(2)–Cl(2)	186 (1)
H	158 (6)	C(2)–Cl(3)	163 (1)
C(1)–O	114.3 (7)		
B–F(1)	144.8 (6)		
F(2)	132.9 (8)		
F(3)	134.0 (8)		
F(4)	133.9 (9)		

Tab. 6. Wichtige Bindungswinkel [Grad] in 3c

P(1) – Ir – Cl(1)	87.73 (4)	Ir – P(1) – C(11)	114.9 (2)
P(2) – Ir – Cl(1)	86.99 (4)	Ir – P(1) – C(21)	115.3 (2)
C(1) – Ir – Cl(1)	177.7 (2)	Ir – P(1) – C(31)	110.3 (2)
F(1) – Ir – Cl(1)	87.0 (1)	C(11) – P(1) – C(21)	104.1 (2)
H – Ir – Cl(1)	95 (2)	C(11) – P(1) – C(31)	105.2 (2)
P(2) – Ir – P(1)	170.98 (4)	C(21) – P(1) – C(31)	106.2 (2)
C(1) – Ir – P(1)	93.1 (2)	Ir – P(2) – C(41)	112.6 (2)
F(1) – Ir – P(1)	93.4 (1)	Ir – P(2) – C(51)	111.8 (2)
H – Ir – P(1)	92 (2)	Ir – P(2) – C(61)	116.9 (2)
Cl(1) – Ir – P(2)	91.9 (2)	C(41) – P(2) – C(51)	105.7 (2)
F(1) – Ir – P(2)	93.6 (1)	C(41) – P(2) – C(61)	104.4 (2)
H – Ir – P(2)	81 (2)	C(51) – P(2) – C(61)	104.5 (2)
F(1) – Ir – C(1)	95.0 (2)	F(1) – B(1) – F(2)	108.9 (5)
H – Ir – C(1)	83 (2)	F(1) – B(1) – F(3)	107.9 (5)
H – Ir – F(1)	174 (2)	F(1) – B(1) – F(4)	107.1 (5)
Ir – Cl1 – O(1)	177.6 (5)	F(2) – B(1) – F(3)	110.1 (6)
Ir – F1 – B(1)	125.7 (3)	F(2) – B(1) – F(4)	112.8 (6)
Cl(2)–C2 – Cl(3)	112.3 (7)	F(3) – B(1) – F(4)	109.9 (6)
		C – C – C (min)	118.2 (6)
		C – C – C (max)	121.4 (7)

Dabei sind die anisotropen thermischen Parameter aller Atome des Methylenechlorids durch Fehlordnung sehr groß. Der oktaedrische Iridiumkomplex enthält im wesentlichen die unveränderte Anordnung der Vaska-Verbindung *trans*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ir(CO)Cl mit *trans*-addiertem HBF<sub>4</sub> (Abb. 1). Dabei ist das Tetrafluoroborat-Anion über das Fluoratom F(1) einzähnig an das Iridiumatom gebunden. Bisher wurden nur Cu- und Ni-Komplexe mit einfach koordiniertem BF<sub>4</sub><sup>-</sup> röntgenographisch untersucht<sup>24–28</sup>. Bei diesen Komplexen ist das BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Anion nur schwach gebunden, wird aber durch Wasser nicht leicht verdrängt, während BF<sub>4</sub>-Komplexe anderer Elemente oft äußerst feuchtigkeitsempfindlich sind. So beträgt z. B. in [Ni(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)F(BF<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-24</sup> der Ni–F-Abstand 212 (1) pm und der F(1)–B-Abstand 141 (1) pm, die anderen drei B–F-Abstände sind 137 (1), 136 (1) und 139 (1) pm; das BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Anion ist nur schwach koordiniert und wenig verzerrt. In Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>BF<sub>3</sub><sup>25</sup> wird ein Cu–F(1)-Abstand von 231 ± 2 pm gegenüber CuF<sub>2</sub> mit 193 und 227 pm gefunden; auch hier liegt eine schwache Koordination und eine geringe Verzerrung des BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Anions (B–F 139 bzw. 135 pm) vor. In **3c** ist der BF<sub>4</sub>-Ligand stark verzerrt (Tab. 6). Im freien BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ion wurden für die B–F-Bindung 143 (3) pm, in BF<sub>3</sub> 129.5 (2.5) pm festgestellt<sup>29</sup>. Durch die Koordination an das Iridium wird also die Bindung der drei nicht gebundenen Fluoratome an das Bor fester, sie wirken als Donoren (Hyperkonjugation oder/und π-Donorwirkung der drei F-Atome); dabei sind die B–F-Bindungen nur wenig länger als in BF<sub>3</sub>. Die B–F(1)-Bindung in **3c** ist gegenüber dem freien BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ion kaum verändert; die Bindung hat sich nur unwesentlich gelockert. Der Ir–F-Bindungsabstand in [Ir(NH–NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>–3-F)F(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> beträgt 208 (1) pm<sup>30</sup> bzw. 221 (4) pm in [Ir(NH–NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>–2-CF<sub>3</sub>)F(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup><sup>31</sup>, ist also etwas kürzer als in **3c** (Tab. 5) bei vergleichbarem *trans*-Einfluß (in **3c** ein Wasserstoffatom, in den Vergleichsverbindungen ein Kohlenstoffatom des Aromaten *trans* zum F-Atom). Die Ir–F(1)-Bindung in **3c** ist nur 19 bzw. 6 pm länger als eine Einfachbindung, also noch sehr fest.

Abb. 1. Struktur von **3c**

Der Ir–H-Abstand in **3c** von 158 (6) pm entspricht dem erwarteten Wert. In  $[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{IrH}_2]^+$  wurde ein Ir–H-Abstand von 177 pm<sup>32)</sup> und in  $\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4(1\text{-Ph}))(\text{PPh}_3)_2$  von 150 (10) pm<sup>33)</sup> gefunden. Nur bei letzterer Verbindung wurde das Wasserstoffatom wie bei **3c** verfeinert, so daß Fehlergrenzen abschätzbar sind. Im Rahmen der bei einem so leichten Atom neben einem Schweratom zwangsläufig großen Fehlergrenzen stimmen die gefundenen Bindungsabstände bei den diskutierten Hydrido-Ir<sup>III</sup>-Verbindungen praktisch überein, daher kann man den *trans*-Einfluß des  $\text{BF}_4^-$ -Ions und des Chlorid-Ions auf das Wasserstoffatom nicht vergleichen. Die restlichen Abstände und Winkel weisen keine Besonderheiten auf, sie stimmen mit tabellierten Werten gut überein.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt unser besonderer Dank für die Förderung dieser Arbeiten. Herrn Dr. B. Wrackmeyer, Fräulein A. Seibald und Herrn R. Rurländer danken wir für die Aufnahme der NMR-, Frau G. Hanatschek für die teilweise schwierige Anfertigung der IR-Spektren. Der Fa. Bayer Aktiengesellschaft danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in ausgeheizten Schlenk-Rohren unter getrocknetem Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden absolutiert und mit Schutzgas gesättigt.

Zur Trennung fest-flüssiger Substanzgemische unter Wasserausschluß erwies sich eine Laborzentrifuge (Macrofuge 6–4, Fa. Heraeus-Christ) mit Kunststoffeinsätzen für Schlenk-Rohre als besonders geeignet.

IR-Spektren: Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahlphotometer Modell 325. – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren (gesättigte Lösungen): Bruker WP-200. – <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum: Varian FT 80 Kernresonanz-Spektrometer. – Die Aufnahmen von IR-Spektren der Verbindungen, die rasch mit Alkalihalogeniden reagieren, erfolgte zwischen Silberhalogenid-Platten (in Nujol) oder in Silberhalogenid-Küvetten (Spektren in Lösung).

$\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  bezogen wir von der Fa. Merck (Darmstadt),  $\text{HOSO}_2\text{CF}_3$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{OBF}_4$  von der Fa. Fluka (Neu-Ulm).  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{K}$  wurde freundlicherweise von der Bayer Aktiengesellschaft (Leverkusen) zur Verfügung gestellt. Nonafluorbutansulfonsäure wurde daraus durch Umsetzung mit konz. Schwefelsäure und anschließender Vakuumdestillation (62°C/Ölpumpenvakuum) erhalten. Die deuterierten Sulfonsäuren  $\text{DOSO}_2\text{CF}_3$  und  $\text{DOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$  wurden aus den Alkalisalzen mit  $\text{D}_2\text{SO}_4$  freigesetzt.

*Carbonylchlorohydrido(trifluormethansulfonato)bis(triphenylphosphan)iridium(III)* (**1a**): Zu einer Suspension von 440 mg  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{ClIr}$  (0.56 mmol) in 10 ml *n*-Pentan gibt man unter Rühren 84 mg (0.05 ml; 0.56 mmol)  $\text{HOSO}_2\text{CF}_3$ . Die gelbe Suspension entfärbt sich innerhalb weniger min. Das entstandene farblose, feinkristalline Pulver wird durch Zentrifugieren von der Mutterlauge getrennt, dreimal mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. quantitativ.

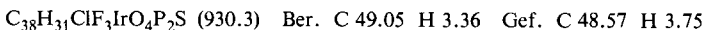
*Carbonylchlorodeuterio(trifluormethansulfonato)bis(triphenylphosphan)iridium(III)* (**1a-D**) wird in gleicher Weise mit  $\text{DOSO}_2\text{CF}_3$  erhalten.

### 1c (Isomeres von 1a)

a) 660 mg  $(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{ClIr}$  (0.85 mmol) werden in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und mit 127 mg  $\text{HOSO}_2\text{CF}_3$  (0.075 ml; 0.85 mmol) versetzt. Es entsteht augenblicklich eine farblose, klare Lö-

sung, aus der mit 40 ml *n*-Pentan farbloses, feinkristallines **1c** ausgefällt wird. Das Produkt wird dreimal mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 770 mg (98%).

b) Eine Lösung von ca. 200 mg **1a** in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird mit 20 ml *n*-Pentan versetzt. Das ausfallende Produkt ist mit dem nach a) hergestellten identisch.



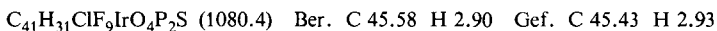
*Carbonylchlorohydrido(nonafluorbutansulfonato)bis(triphenylphosphan)iridium(III)* (**2b**): Analog zur Vorschrift für **1a** werden 480 mg (0.61 mmol) (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)ClIr mit 185 mg HOSO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> (0.108 ml; 0.61 mmol) umgesetzt. Man erhält farbloses, feinkristallines **2b**. Ausb. quantitativ.

*Carbonylchlorodeuterio(nonafluorbutansulfonato)bis(triphenylphosphan)iridium(III)* (**2b-D**) wird nach der gleichen Arbeitsvorschrift aus (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)(Cl)Ir und DOSO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> hergestellt.

### 2c (Isomeres von 2b)

a) Entsprechend der Vorschrift für **1c** werden 340 mg (0.44 mmol) (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)ClIr mit 130 mg HOSO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> (0.076 ml; 0.44 mmol) umgesetzt. **2c** fällt in Form von stäbchenförmigen, farblosen Kristallen an. Ausb. 440 mg (93%).

b) Ein mit dem nach a) erhaltenen Komplex identisches Produkt läßt sich durch Umkristallisieren von **2b** aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan erhalten.

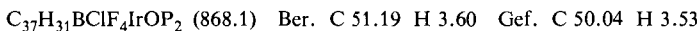


*Carbonylchlorohydrido(tetrafluorborato)bis(triphenylphosphan)iridium(III)* (**3a**): Analog zur Vorschrift für **1a** werden 350 mg (0.45 mmol) (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)ClIr mit 73 mg (0.063 ml; 0.45 mmol) HBF<sub>4</sub> · Et<sub>2</sub>O umgesetzt. **3a** fällt als farbloses, feinkristallines Pulver an. Ausb. quantitativ.

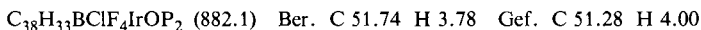
### 3c (Isomeres von 3a)

a) Zu einer Suspension von 400 mg (0.51 mmol) (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)ClIr in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 83 mg (0.071 ml; 0.51 mmol) HBF<sub>4</sub> · Et<sub>2</sub>O gegeben. Der Ausgangskomplex löst sich in wenigen s auf. Nach einigen min kristallisiert **3c** aus. Die Fällung läßt sich durch Zugabe von 30 ml *n*-Pentan vervollständigen. Man zentrifugiert und dekantiert. Der Niederschlag wird fünfmal mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 440 mg (99%).

b) 200 mg **3a** werden in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Nach wenigen s bildet sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag. Man arbeitet auf, wie unter a) beschrieben. Die Produkte sind identisch. Durch Überschichten einer sehr verdünnten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung von **3c** mit *n*-Pentan lassen sich stäbchenförmige, farblose Kristalle von **3c** gewinnen, die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> enthalten. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> läßt sich durch Trocknen i. Hochvak. entfernen.



*Carbonylchloro(methyl)(tetrafluorborato)bis(triphenylphosphan)iridium(III)* (**4**): 780 mg (1.0 mmol) (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)ClIr werden in 10 ml Benzol suspendiert und mit 150 mg (1.02 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OBf<sub>4</sub> eine Woche lang bis zur Entfärbung der Suspension gerührt. Man gibt 20 ml *n*-Pentan zu, zentrifugiert und dekantiert. Der farblose, feinkristalline Niederschlag wird dreimal mit 10 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 810 mg (92%).



*Carbonylchlorohydridotris(triphenylphosphan)iridium(III)-trifluormethansulfonat* (**5**): Zu einer Lösung von 280 mg (0.30 mmol) **1c** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei -78°C 80 mg (0.30 mmol) PPh<sub>3</sub> gegeben. Man läßt auf Raumtemp. kommen und fällt farbloses, feinkristallines **5** mit 30 ml

*n*-Pentan aus. Man zentrifugiert, dekantiert und wäscht dreimal mit 10 ml *n*-Pentan. Der Komplex wird i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 330 mg (92%).

$C_{56}H_{46}ClF_3IrO_4P_3S$  (1192.6) Ber. C 56.39 H 3.90 Gef. C 56.39 H 4.29

(Acetonitril)carbonylchlorohydridobis(triphenylphosphan)iridium(III)-tetrafluoroborat (6): Zu einer Suspension von 430 mg (0.50 mmol) **3c** in 10 ml  $CH_2Cl_2$  werden 0.1 ml Acetonitril gegeben. Es entsteht eine klare Lösung, aus der bei Zugabe von 40 ml *n*-Pentan farbloses, feinkristallines **6** ausfällt. Man zentrifugiert, dekantiert und wäscht viermal mit 10 ml *n*-Pentan. Nach Trocknen i. Hochvak. Ausb. 380 mg (85%).

$C_{39}H_{34}BClF_4IrNOP_2$  (909.1) Ber. C 51.52 H 3.78 N 1.54 Gef. C 51.92 H 3.68 N 1.56

Aquacarbonylchlorohydridobis(triphenylphosphan)iridium(III)-tetrafluoroborat (7): Zu einer Suspension von 600 mg (0.69 mmol) **3c** in 10 ml  $CH_2Cl_2$  werden bei  $-30^\circ C$  0.012 ml (0.69 mmol)  $H_2O$  gegeben. Nach 30 min wird von der verbliebenen Trübung abzentrifugiert und die  $CH_2Cl_2$ -Lösung in 40 ml *n*-Pentan von  $-40^\circ C$  eingerührt, wobei farbloses, feinkristallines **7** ausfällt. Der Niederschlag wird viermal mit 10 ml *n*-Pentan von  $-40^\circ C$  gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 480 mg (78%).

$C_{37}H_{33}BClF_4IrO_2P_2$  (886.1) Ber. C 50.15 H 3.76 Gef. C 49.61 H 4.06

(Aceton)carbonylchlorohydridobis(triphenylphosphan)iridium(III)-tetrafluoroborat (8): Zu einer Suspension von 800 mg (0.92 mmol) **3c** in 10 ml  $CH_2Cl_2$  werden bei  $-40^\circ C$  0.2 ml (2.8 mmol) Aceton gegeben. Es entsteht eine klare Lösung, aus der bei Zugabe von 40 ml *n*-Pentan von  $-40^\circ C$  **8** ausfällt. Das farblose, feinkristalline Pulver wird fünfmal mit 10 ml kaltem *n*-Pentan gewaschen und i. Hochvak. bei  $-20^\circ C$  getrocknet. Ausb. 790 mg (93%).

$C_{40}H_{37}BClF_4IrO_2P_2$  (926.2) Ber. C 51.87 H 4.03 Gef. C 51.27 H 4.49

Carbonylchlorohydrido(tetrahydrofuran)bis(triphenylphosphan)iridium(III)-tetrafluoroborat (9): Analog zur Vorschrift für **8** werden 850 mg (0.98 mmol) **3c** mit 0.2 ml (2.5 mmol) THF umgesetzt. Farbloses Pulver, Ausb. 820 mg (89%).

$C_{41}H_{39}BClF_4IrO_2P_2$  (940.2) Ber. C 52.37 H 4.19 Gef. C 51.33 H 4.01

Carbonylchloro(methyl)(pyridin)bis(triphenylphosphan)iridium(III)-tetrafluoroborat (10): Zu einer Suspension von 440 mg (0.50 mmol) **4** in 10 ml  $CH_2Cl_2$  werden bei Raumtemp. 0.2 ml (0.25 mmol) Pyridin gegeben. Es entsteht eine klare Lösung, aus der mit 40 ml *n*-Pentan farbloses **10** ausgefällt wird. Man wäscht viermal mit 10 ml *n*-Pentan und trocknet i. Hochvak. Ausb. 460 mg (96%).

$C_{43}H_{38}BClF_4IrNOP_2$  (961.2) Ber. C 53.73 H 3.99 N 1.46 Gef. C 53.41 H 4.16 N 1.55

1) IX. Mitteil. über Metallorganische Lewis-Säuren; Metallkomplexe mit schwach koordinierten Liganden; VIII. Mitteil.: K. Sünkel, U. Nagel und W. Beck, J. Organomet. Chem. **222**, 251 (1981).

2) L. Vaska und J. W. Diluzio, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2784 (1961); L. Vaska, ebenda **88**, 4100, 5325 (1966).

3) H. Singer und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A **1968**, 2516.

4) G. L. Geoffrey und J. R. Lehman, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **20**, 189 (1977); vgl. z. B. auch J. A. van Doorn, Ch. Masters und C. van der Woude, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 1213.

5) Kurzzmittel.: B. Olgemöller, H. Bauer und W. Beck, J. Organomet. Chem. C **57**, 213 (1981).

6) D. Strobe und D. F. Shriver, Inorg. Chem. **13**, 2652 (1974).

7) C. Eaborn, N. Farrell, J. L. Murphy und A. Pidcock, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 58.

8) M. R. Rosenthal, J. Chem. Educ. **50**, 331 (1973).

9) D. M. Blake und M. Kubota, Inorg. Chem. **9**, 989 (1970).

- 10) M. Walper und H. Kelm, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) **113**, 207 (1978); R. Crabtree, Acc. Chem. Res. **12**, 331 (1979); R. G. Pearson und C. T. Kresge, Inorg. Chem. **20**, 1878 (1981).
- 11) J. P. Collman und C. T. Sears jr., Inorg. Chem. **7**, 27 (1968).
- 12) R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2796 (1964).
- 13) G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, Princeton 1945.
- 14) A. J. Deeming und B. L. Shaw, J. Chem. Soc. A **1968**, 1887.
- 15) K. Richter, E. O. Fischer und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **122**, 187 (1976).
- 16) A. P. Gaughan jr., Z. Dori und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **13**, 1657 (1974); W. Beck und K. Schloter, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1214 (1978).
- 17) B. Olgemöller, L. Olgemöller und W. Beck, Chem. Ber. **114**, 2971 (1981).
- 18) L. R. Subramanian und M. Hanack, Chem. Ber. **105**, 1465 (1972).
- 19) 19a) R. L. Hansen, J. Org. Chem. **30**, 4322 (1965). – 19b) A. Streitwieser jr., C. L. Wilkins und E. Kiehlmann, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1598 (1968).
- 20) B. Olgemöller und W. Beck, Chem. Ber. **114**, 2360 (1981).
- 21) A. J. Deeming und B. L. Shaw, J. Chem. Soc. A **1970**, 3356.
- 22) St. D. Ittel und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **14**, 636 (1975); M. Green, H. P. Kirsch, F. G. A. Stone und A. J. Welch, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1755; K. Schloter, U. Nagel und W. Beck, Chem. Ber. **113**, 3775 (1980).
- 23) B. Olgemöller und W. Beck, Angew. Chem. **92**, 863 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 834 (1980).
- 24) A. A. G. Tomlinson, M. Bonamico, G. Dessy, V. Fares und L. Scaramuzza, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1671.
- 25) A. P. Gaughan jr., Z. Dori und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **13**, 1657 (1974).
- 26) D. S. Brown, J. D. Lee und B. G. A. Melsom, Acta Crystallogr., Sect. B **24**, 730 (1968).
- 27) B. L. Kindberg, E. H. Griffith und E. L. Amma, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 461.
- 28) E. N. Baker und G. E. Norris, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 877.
- 29) International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. III, S. 5261, Kynoch Press, Birmingham 1968.
- 30) M. Angoletta, P. L. Bellon, M. Manassero und M. Sansoni, Gazz. Chim. Ital. **107**, 441 (1977).
- 31) J. A. Carroll, R. E. Cobbleddick, F. W. B. Einstein, N. Farell, D. Sutton und P. L. Vogel, Inorg. Chem. **16**, 2462 (1977).
- 32) N. N. Greenwood, W. S. McDonald, D. Reed und J. Staves, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 1339.
- 33) T. H. Tulip und J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. **101**, 4201 (1979).

[390/81]