

Vinyliden-Übergangsmetallkomplexe, XVII¹⁾**Synthese von *trans*-[IrCl(=C=CH₂)(PR₃)₂] (PR₃ = P*Me*tBu₂, PPh₃), [IrHCl(C≡CPh)(P*Me*tBu₂)₃] und einigen Dihydridoiridium(III)-Komplexen**

Helmut Werner*, Thomas Dirnberger und Arthur Höhn

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Eingegangen am 15. März 1991

Key Words: (Vinylidene)iridium(I) complexes / Iridium(III), dihydrido complexes / Isomerization, *fac-mer* / Iridium(III), (phenylethynyl) complexes / CO abstraction**Vinylidene Transition-Metal Complexes, XVII¹⁾. – Synthesis of *trans*-[IrCl(=C=CH₂)(PR₃)₂] (PR₃ = P*Me*tBu₂, PPh₃), [IrHCl(C≡CPh)(P*Me*tBu₂)₃], and of some Dihydridoiridium(III) Complexes**

[IrCl(C₆H₁₄)₂]₂ (**1**) reacts with P*Me*tBu₂ in the presence of H₂ to give [IrH₂Cl(P*Me*tBu₂)₂] (**2**). Treatment of **2** with acetylene yields the vinylidene complex *trans*-[IrCl(=C=CH₂)(P*Me*tBu₂)₂] (**3**). The reaction of **1** with P*Me*Ph₂ or P*Me*tBu in the presence of H₂ leads to the formation of *fac*-[IrH₂Cl(PR₃)₃] (**4a**, **5a**), which on warming to 60°C rearrange to give the more stable *mer* isomers **4b**, **5b**. Treatment of **1** with P*Me*Ph₂ or

P*Me*tBu and phenylacetylene affords the hydrido(phenylethynyl)iridium(III) compounds *mer*-[IrHCl(C≡CPh)(PR₃)₃] (**8**, **9**), which could not be converted by phosphine elimination to the corresponding (phenylvinylidene)iridium complexes. The synthesis of *trans*-[IrCl(=C=CH₂)(PPh₃)₂] (**11**) has been achieved by CO abstraction from [IrHCl(C≡CH)(CO)(PPh₃)₂] (**13**) by using trimethylamine oxide.

Kürzlich haben wir ausführlich über Herstellung, Struktur und Reaktivität quadratisch-planarer Vinylideniridium-Komplexe der Zusammensetzung *trans*-[IrCl(=C=CHR)(PiPr₃)₂] berichtet^{2,3)}. Für das Gelingen der Synthese war entscheidend, daß der Ausgangs-Komplex *trans*-[IrCl(C₈H₁₄)(PiPr₃)₂] einen sehr locker gebundenen Olefinliganden enthält, der durch Alkine wie z.B. HC≡CH, CH₃C≡CH, C₆H₅C≡CH, Me₃SiC≡CH^{2,3)}, aber auch durch C₆H₅C≡CC₆H₅ oder CH₃C≡CCH₃⁴⁾ substituierbar ist.

Auf eine Schwierigkeit waren wir bei den bisher durchgeführten Untersuchungen allerdings gestoßen: Während es problemlos gelang, den Cl-Liganden in *trans*-[IrCl(=C=CHR)(PiPr₃)₂] durch CH₃, OH oder I zu substituieren, blieben alle Versuche zur Addition von CH₂, NR, S, Se, Te, CuCl oder Fe(CO)₄ an die Ir=C-Doppelbindung [siehe hierzu die entsprechenden Versuche mit C₅H₅Rh(=C=CHR)(PiPr₃)⁵⁾] erfolglos. Wir wollten aus diesem Grund die PR₃-Liganden variieren und Komplexe des Typs *trans*-[IrCl(=C=CHR)(PR₃)₂] möglichst mit kleineren (d. h. weniger raumerfüllenden) Phosphanen als PiPr₃ herstellen. Die vorliegende Arbeit berichtet über die Ergebnisse.

Synthese von *trans*-[IrCl(=C=CH₂)(P*Me*tBu₂)₂] (3**) und [IrHCl(C≡CPh)(P*Me*tBu₂)₃] (**9**)**

Als erstes der „Nicht-PiPr₃-Phosphane“ wurde P*Me*tBu₂ eingesetzt. Wir hatten in umfangreichen Untersuchungen zur Chemie koordinativ ungesättigter Hydrido-, Vinyl- und Alkyliruthenium(II)- und -osmium(II)-Verbindungen ge-

funden⁶⁾, daß sich strukturell vergleichbare Komplexe einmal mit PiPr₃- und zum anderen mit P*Me*tBu₂-Liganden ähnlich verhalten, und diese Erfahrung war auch bei Vinylidenosmium-Verbindungen bestätigt worden⁷⁾. Die Chance, einen Komplex des Typs *trans*-[IrCl(=C=CHR)(PR₃)₂] zu erhalten, schien somit für PR₃ = P*Me*tBu₂ an Stelle von PiPr₃ am größten zu sein.

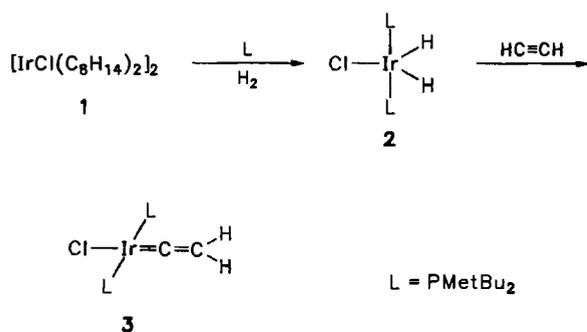
Die für *trans*-[IrCl(=C=CH₂)(PiPr₃)₂] bewährte Methode, nämlich die Herstellung des entsprechenden Acetylen-Komplexes aus [IrCl(C₈H₁₄)₂] (**1**) und dessen thermische Umlagerung zum Vinyliden-Isomer, erwies sich allerdings als nicht praktikabel. P*Me*tBu₂ reagiert zwar mit **1** in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan vermutlich unter Bildung von [IrCl(P*Me*tBu₂)_n] (*n* = 2 oder 3), doch ließ sich daraus durch Umsetzung mit Acetylen keine Verbindung der Zusammensetzung *trans*-[IrCl(HC≡CH)(P*Me*tBu₂)₂] oder *trans*-[IrCl(=C=CH₂)(P*Me*tBu₂)₂] gewinnen.

Ein zweiter Weg, der sich schon für *trans*-[IrCl(=C=CHCO₂Me)(PiPr₃)₂] bewährt hatte^{3c,8)}, führte zum Erfolg. Beim Einleiten von Wasserstoff in eine Hexan-Lösung von **1** und P*Me*tBu₂ bildet sich ein Produktgemisch, aus dem nach chromatographischer Aufarbeitung der Dihydrido-Komplex [IrH₂Cl(P*Me*tBu₂)₂] (**2**) (siehe Schema 1) isoliert werden kann. Wir nehmen aufgrund der spektroskopischen Daten (die für eine Äquivalenz der Hydrido- und Phosphan-Liganden sprechen) an, daß **2** eine trigonal-bipyramidale Struktur besitzt, wie es im Fall der vergleichbaren Verbindung [IrH₂Cl(PR*t*Bu₂)₂] (R = CH₂CMe₃) durch Röntgenstrukturanalyse gesichert ist⁹⁾. Für [Ir-

$\text{H}_2\text{Cl}(\text{PR}t\text{Bu}_2)_2$ mit $\text{R} = \text{CH}_2\text{-}c\text{-C}_3\text{H}_5$ wird ebenfalls eine trigonal-bipyramidale Struktur postuliert¹⁰.

Die Umsetzung von **2** mit Acetylen in Hexan führt bei Raumtemperatur in nahezu quantitativer Ausbeute zu *trans*- $[\text{IrCl}(\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PMe}t\text{Bu}_2)_2]$ (**3**). Die Umwandlung ist anhand der Farbänderung der Lösung von Gelb nach Rot sehr gut zu erkennen. Auch bei Kontrolle des Reaktionsverlaufs im NMR-Rohr läßt sich nicht entscheiden, ob aus **2** und $\text{HC}\equiv\text{CH}$ zunächst eine Alkinylhydrido-iridium-Verbindung entsteht, die dann zu **3** isomerisiert. Bei der Reaktion von $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ zu *trans*- $[\text{IrCl}(\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ kann man eine solche Zwischenstufe nachweisen⁸. Typisch für **3** ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das bei erstaunlich hohem Feld auftretende Signal für die $\text{C}=\text{CH}_2$ -Protonen (Triplet bei $\delta = -4.50$), das auf eine hohe Elektronendichte am β -C-Atom des Vinylidenliganden hinweist.

Schema 1

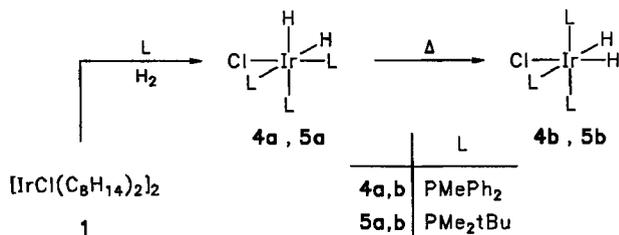


Aus **1**, H_2 und zwei Äquivalenten PMePh_2 oder PMe_2tBu (d. h. „kleineren“ Phosphanen¹¹ als $\text{PMe}t\text{Bu}_2$) erhält man keinen Komplex des Typs $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PR}_3)_2]$. Stattdessen bilden sich die Tris(phosphan)iridium-Verbindungen $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PR}_3)_3]$ (**4a**, **5a**) (siehe Schema 2). Bei Wahl eines Molverhältnisses von **1**: $\text{PR}_3 = 1:6$ ist die Ausbeute praktisch quantitativ. Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren von **4a** und **5a** zeigen jeweils zwei Signale, die durch P–P-Kopplung zu einem Triplet und einem Dublett aufgespalten sind. Zwei der Phosphanliganden sind somit äquivalent, befinden sich jedoch nicht in *trans*-Stellung zueinander, da sonst für die Protonen der P-gebundenen Alkylgruppen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren virtuelle Triplets auftreten müßten¹². Der in Schema 2 gezeigte Strukturvorschlag mit einer *facialen* Anordnung der Phosphate scheint somit plausibel.

Wie eine Literaturübersicht zeigt, ist für Verbindungen des allgemeinen Typs $[\text{IrH}_2\text{XL}_3]$ eine *meridionale* Anordnung der Neutralliganden L begünstigt¹³; sie dürfte auch thermodynamisch bevorzugt sein¹⁴. Damit steht im Einklang, daß die Verbindungen **4a** und **5a** thermisch zu **4b** und **5b** isomerisieren. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur in Benzol sehr langsam (für **4a** nach **4b** in 27 Stunden, für **5a** nach **5b** in 14 Tagen), kann jedoch durch Erwärmen auf 60°C erheblich beschleunigt werden. Der Ablauf der Isomerisierung läßt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch recht gut verfolgen, da sich nicht nur die chemische Verschiebung der Phosphansignale, sondern vor allem die

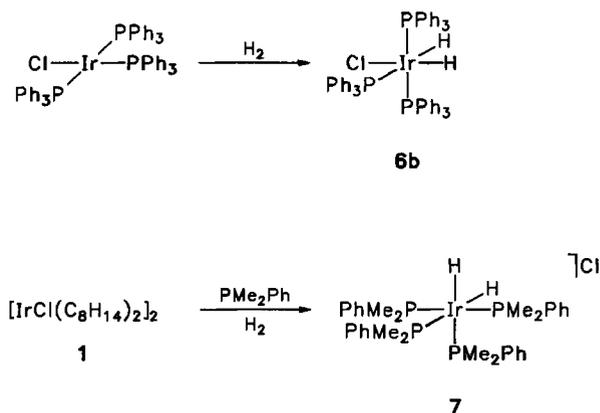
Strukturierung des Signals der metallgebundenen Protonen im Hochfeldbereich deutlich ändert. Da die Zugabe von freiem Phosphan auf die Reaktionsgeschwindigkeit keinen Einfluß hat, nehmen wir an, daß die Umlagerung intramolekular erfolgt. Der Komplex **4b** ist bekannt und wurde von Angoletta und Caglio aus $[\text{IrHCl}_2(\text{PMePh}_2)_3]$ und LiAlH_4 in THF synthetisiert¹⁵.

Schema 2



Versuche, den zu **4a** und **5a** analogen Komplex *fac*- $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ (**6a**) herzustellen, hatten keinen Erfolg. Beim Einleiten von Wasserstoff in eine auf -50°C gekühlte Lösung von $[\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3]$ in Toluol findet zwar eine Reaktion statt, doch wird nach entsprechender Aufarbeitung ein farbloser Feststoff der Zusammensetzung **6b** isoliert. Die Verbindung mit *mer, cis*-Anordnung der Phosphan- und Hydrid-Liganden ist bereits von Bennett und Milner beschrieben worden¹⁶ und wurde von uns durch Vergleich der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten charakterisiert.

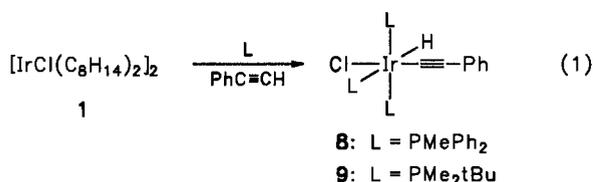
Schema 3



Die Umsetzung von **1**, PMe_2Ph und H_2 ergibt im Gegensatz zu den entsprechenden Reaktionen mit PMe_2tBu und PMePh_2 ebenfalls keinen Komplex des Typs *fac*- $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PR}_3)_3]$, sondern ein ionisches Produkt **7** (Schema 3). Strukturbeweisend ist außer der Leitfähigkeit das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum, in dem zwei Triplets im Intensitätsverhältnis 1:1 zu beobachten sind. Umfällen mit NH_4PF_6 ergibt das Salz $[\text{IrH}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]\text{PF}_6$, das schon bekannt ist¹⁷.

Da weder mit PMePh_2 oder PMe_2tBu noch mit PPh_3 oder PMe_2Ph ein Komplex der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PR}_3)_2]$ isoliert werden konnte, wurde mit den beiden erstgenannten Phosphanen noch ein anderer Weg zu den

Zielmolekülen *trans*-[IrCl(=C=CHR)(PR₃)₂] versucht. Dazu wurde die Verbindung **1** mit 4 Äquivalenten des Phosphans (PMePh₂ bzw. PMe₂tBu) und Phenylacetylen versetzt, was zur Bildung der Komplexe **8** und **9** führte. Die Verbindung **8** wurde schon von Bennett et al. durch Umsetzung von [IrCl(PMePh₂)₃] mit Phenylacetylen synthetisiert¹⁸⁾. Für den noch nicht bekannten Komplex **9** postulieren wir die in Gl. (1) gezeigte Struktur, für die sowohl das ³¹P-NMR-Spektrum mit dem Auftreten eines Dubletts und eines Triplets im Intensitätsverhältnis 2:1 als auch das ¹H-NMR-Spektrum mit der Aufspaltung des Hydridsignals in ein Dublett-von-Triplets sprechen. Alle Bemühungen, durch Thermolyse von **8** oder **9** ein Phosphan abzuspalten und über eine Zwischenstufe [IrH(C≡CPh)Cl(PR₃)₂] einen dazu isomeren Vinyliden-Komplex zu erhalten, blieben ohne Erfolg.



Synthese von *trans*-[IrCl(=C=CH₂)(PPh₃)₂] (**11**) durch CO-Eliminierung

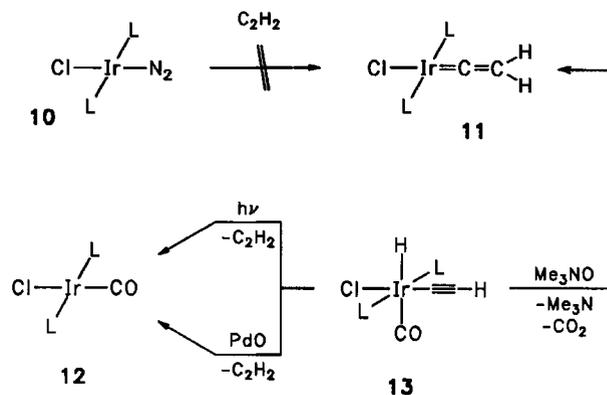
Collman und Mitarbeiter hatten bereits 1967 darüber berichtet, daß bei der Umsetzung von *trans*-[IrCl(N₂)(PPh₃)₂] (**10**) mit disubstituierten Alkinen bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten die Komplexe *trans*-[IrCl(RC≡CR)(PPh₃)₂] entstehen¹⁹⁾. Mit Acetylen und Phenylacetylen läßt sich ausgehend von **10** kein vergleichbarer Alkin-Komplex isolieren. Das IR-Spektrum des Reaktionsprodukts zeigt zwar eine Absorptionsbande im Bereich von 1750–1800 cm⁻¹, die der Valenzschwingung des koordinierten Alkins zugeordnet werden könnte, doch wurde bei dem Versuch der Auftrennung des Gemisches in einzelne Komponenten nur Zersetzung beobachtet.

Eine besser geeignete Ausgangssubstanz für die Herstellung von *trans*-[IrCl(=C=CH₂)(PPh₃)₂] (**11**) ist die ebenfalls bekannte Carbonylethynylhydrido-Verbindung **13**¹⁸⁾. Zunächst hatten wir versucht, in Anlehnung an Arbeiten von Ford et al.²⁰⁾ durch Photolyse von **13** den CO-Ligand zu eliminieren und über die Zwischenstufe [IrH(C≡CH)Cl(PPh₃)₂] den Komplex **11** zu erhalten. Dabei bildet sich jedoch die Iridium(I)-Verbindung *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] (**12**)²¹⁾. Erfolgrlos blieben auch die Versuche zur CO-Abspaltung mit PdO. Bei der Einwirkung dieses von Coville und Mitarbeitern²²⁾ gefundenen Substrats auf eine THF-Lösung von **13** entsteht wiederum der Vaska-Komplex **12** (Schema 4).

Als Reagens der Wahl zur Eliminierung von CO erwies sich schließlich Trimethylaminoxid²³⁾. Es reagiert mit **13** bei Raumtemperatur in THF ziemlich rasch zu **11**, das mit 79% Ausbeute isoliert wird. Der Vinyliden-Komplex bildet rote, weitgehend luftstabile Kristalle, deren Zusammensetzung durch Elementaranalyse und Massenspektrum gesichert ist. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ebenso wie dasjenige von **3**

im Hochfeldbereich ein Triplett bei δ = -4.77, das den Vinylidenprotonen zuzuordnen ist. Im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet man ein Singulett, was mit der *trans*-Stellung der Phosphan-Liganden übereinstimmt.

Schema 4



L = PPh₃

Der Versuch, den zu **13** analogen Phenylethynyl-Komplex [IrH(C≡CPh)Cl(CO)(PPh₃)₂] durch Reaktion von **12** mit Phenylacetylen darzustellen, scheiterte. Auch bei mehrtägiger Einwirkung erhält man lediglich die Ausgangsverbindung zurück. Die Umsetzung von **12** mit Me₃NO in Gegenwart von PhC≡CH liefert ebenfalls kein *trans*-[IrCl(=C=CHPh)(PPh₃)₂]. Damit steht nach den bisher von uns gemachten Erfahrungen fest, daß weder PdO noch Me₃NO ein allgemein anwendbares Reagens zur Spaltung einer Ir-CO-Bindung ist und für die Synthese von Komplexen des Typs *trans*-[IrCl(=C=CHR)(PR₃)₂] mit wenig raumerfüllenden Phosphanen nach wie vor nach neuen Methoden gesucht werden muß.

Unser Dank richtet sich an die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln, insbesondere durch die Bewilligung eines Doktorandenstipendiums für A.H. Der Firma *Degussa AG* danken wir für wertvolle Chemikalienspenden, Frau U. Neumann und Herrn C. P. Kneis für Elementaranalysen, Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn Dr. U. Brekau für zahlreiche NMR-Messungen sowie Herrn Dr. J. Wolf für wichtige Ratschläge.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen [IrCl(C₈H₁₄)₂]₂ (**1**)²⁴⁾, *trans*-[IrCl(N₂)(PPh₃)₂] (**10**)²⁵⁾, [IrHCl(C≡CH)(CO)(PPh₃)₂] (**13**)¹⁸⁾, PMePh₂²⁶⁾, PMe₂Ph²⁷⁾, PMe₂tBu²⁸⁾, PMe₂tBu²⁹⁾ erfolgte nach Literaturangaben. Schmelzpunkte wurden durch DTA bestimmt.

Darstellung von 2: Eine Suspension von 200 mg (0.22 mmol) **1** in 20 ml Hexan wird bei Raumtemp. mit 143 mg (0.89 mmol) PMe₂tBu₂ versetzt. Es entsteht eine gelbe Lösung, durch die 5 min ein langsamer H₂-Strom geleitet wird. Danach wird das Solvens entfernt und der ölige Rückstand in wenig Pentan (ca. 3 ml) gelöst.

Die Lösung wird an Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe V) mit Hexan chromatographiert. Das gelbe Eluat wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Pentan (25...–78°C) umkristallisiert. Gelbe Kristalle; Ausb. 98 mg (40%). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60 MHz): PCH_3 $\delta = 1.35$ (vt, $N = 6.2$ Hz), PCCH_3 1.32 (vt, $N = 13.2$ Hz), $\text{IrH} - 32.06$ [t, $J(\text{PH}) = 14.0$ Hz].

$\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{ClIrP}_2$ (550.15) Ber. C 39.30 H 8.06
Gef. C 40.33 H 8.25

Darstellung von 3: Durch eine Lösung von 66 mg (0.12 mmol) **2** in 10 ml Hexan wird ein langsamer Acetylenstrom geleitet. Es tritt sehr rasch ein Farbumschlag von Gelb nach Rot ein. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstandes aus Pentan (25...–78°C) erhält man rote, mäßig luftempfindliche Kristalle; Ausb. 65 mg (95%). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60 MHz): PCH_3 $\delta = 1.46$ (vt, $N = 6.3$ Hz), PCCH_3 1.43 (vt, $N = 13.2$ Hz), $=\text{CH}_2 - 4.50$ [t, $J(\text{PH}) = 3.1$ Hz].

$\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{ClIrP}_2$ Ber. C 41.84 H 7.72 Molmasse 574.2
Gef. C 41.90 H 7.88 Molmasse 574 (MS)

Darstellung der Komplexe 4a und 5a: Eine Lösung von 72 mg (0.08 mmol) **1** in 5 ml THF wird bei –50°C unter Rühren mit 0.48 mmol PMePh_2 bzw. PMe_2tBu versetzt. Danach wird ein langsamer H_2 -Strom durch die Lösung geleitet, die sich dabei aufhellt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus THF/Pentan (1:15) umkristallisiert. Man erhält farblose, kurzzeitig luftstabile Kristalle; Ausb. 131 mg (93%) **4a** und 86 mg (90%) **5a**.

4a: Schmp. 159°C (Zers.). – IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}(\text{IrH}) = 2083$ cm^{-1} (br). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60 MHz): C_6H_5 $\delta = 7.30$ – 6.90 (m) [in CH_2Cl_2], P^1CH_3 1.91 [d, $J(\text{PH}) = 7.8$ Hz], P^2CH_3 1.68 [d, $J(\text{PH}) = 10.1$ Hz], $\text{IrH}_2 - 10.27$ (Signal höherer Ordnung). – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): P^1 $\delta = -19.72$ [d, $J(\text{PP}) = 6.0$ Hz], $\text{P}^2 - 11.39$ [t, $J(\text{PP}) = 6.0$ Hz] [Zuordnung (siehe Schema 2), P^1 : Phosphan *trans* zu H; P^2 : Phosphan *trans* zu Cl].

$\text{C}_{39}\text{H}_{41}\text{ClIrP}_3$ Ber. C 56.41 H 4.97 Molmasse 830.35
Gef. C 56.84 H 5.15 Molmasse 830 (MS)

5a: Schmp. 106°C (Zers.). – IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}(\text{IrH}) = 2089$ cm^{-1} (br). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): P^1CH_3 $\delta = 1.49$ [d, $J(\text{PH}) = 6.8$ Hz, 6H], P^1CCH_3 1.16 [d, $J(\text{PH}) = 12.7$ Hz], P^2CH_3 1.12 [d, $J(\text{PH}) = 9.1$ Hz, 6H], P^2CCH_3 1.06 [d, $J(\text{PH}) = 14.3$ Hz], P^1CH_3 1.04 [d, $J(\text{PH}) = 5.5$ Hz, 6H], $\text{IrH}_2 - 12.44$ (Signal höherer Ordnung). – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): P^1 $\delta = -26.41$ [d, $J(\text{PP}) = 4.5$ Hz], $\text{P}^2 - 11.27$ [t, $J(\text{PP}) = 4.5$ Hz] [Zuordnung (siehe Schema 2), P^1 : Phosphan *trans* zu H; P^2 : Phosphan *trans* zu Cl].

$\text{C}_{18}\text{H}_{47}\text{ClIrP}_3$ Ber. C 37.01 H 8.11 Molmasse 584.2
Gef. C 36.63 H 8.24 Molmasse 584 (MS)

Darstellung der Komplexe 4b, 5b durch Isomerisierung von 4a, 5a: Eine Lösung von 0.06 mmol **4a** bzw. **5a** in 5 ml Benzol wird bei 60°C 6 h (**4a**) bzw. 1 h (**5a**) gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Toluol/Pentan (1:15) bei 25...–78°C umkristallisiert. Man erhält farblose, nur wenig luftempfindliche Feststoffe; Ausb. 95%. Die Verbindung **4b** wurde durch Vergleich der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten mit Literaturwerten¹⁵ identifiziert.

5b: Schmp. 150°C (Zers.). – IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}(\text{IrH}) = 2196, 2117, 2058$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): P^1CH_3 $\delta = 1.69$ (vt, $N = 6.9$ Hz, 6H), P^2CH_3 1.37 [d, $J(\text{PH}) = 6.9$ Hz, 6H], P^1CH_3 1.29 (vt, $N = 5.0$ Hz, 6H), P^1CCH_3 1.07 (vt, $N = 13.7$ Hz), P^2CCH_3 0.98 [d, $J(\text{PH}) = 12.9$ Hz], $\text{IrH} - 12.44$ [ddt, $J(\text{PH})_{\text{trans}} = 130.7$, $J(\text{PH})_{\text{cis}} = 23.3$, $J(\text{HH}) = 5.7$ Hz], $\text{IrH} - 24.39$ [ddt, $J(\text{PH})_{\text{cis}} = 15.7$ und 11.2 , $J(\text{HH}) = 5.7$ Hz]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): P^1 $\delta = -7.39$ [d, $J(\text{PP}) = 14.9$ Hz], $\text{P}^2 - 16.09$ [t, $J(\text{PP}) =$

14.9 Hz] [Zuordnung (siehe Schema 2), P^1 : Phosphan *trans* zu Phosphan; P^2 : Phosphan *trans* zu H].

$\text{C}_{18}\text{H}_{47}\text{ClIrP}_3$ Ber. C 37.01 H 8.11 Molmasse 584.2
Gef. C 36.76 H 8.26 Molmasse 584 (MS)

Versuch zur Darstellung von 6a: Eine Suspension von 55.3 mg (0.06 mmol) **1** in 5 ml Toluol wird unter Rühren mit 97.1 mg (0.37 mmol) PPh_3 versetzt. Es entsteht eine rote Lösung, durch die bei –50°C ein langsamer H_2 -Strom geleitet wird. Dabei tritt eine Entfärbung ein. Die Lösung wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Benzol/Pentan (1:15) umkristallisiert. Man isoliert ein farbloses Kristallpulver, das durch Vergleich der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten als **6b**¹⁶ identifiziert wird; Ausb. 119 mg (95%).

Darstellung von 7: Eine Suspension von 63.5 mg (0.07 mmol) **1** in 5 ml Benzol wird unter Rühren mit 39.2 mg (0.28 mmol) PMe_2Ph versetzt. Es entsteht eine orangefarbene Lösung, durch die 5 min ein langsamer H_2 -Strom geleitet wird. Es tritt ein Farbumschlag nach Gelb ein. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Pentan (1:10) umkristallisiert. Man erhält farblose, luftstabile Kristalle; Ausb. 42 mg (76%, bez. auf PMe_2Ph), Schmp. 127°C (Zers.). Äquivalentleitfähigkeit (in CH_3NO_2): $\Lambda = 56$ $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. – IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}(\text{IrH}) = 2073$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): C_6H_5 $\delta = 7.44$ – 6.90 (m), CH_3 1.78–1.68 (Überlappung mehrerer Signale), $\text{IrH} - 12.46$ (Signal höherer Ordnung). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 36.2 MHz): P^1 $\delta = -40.19$ [t, $J(\text{PP}) = 17.9$ Hz], $\text{P}^2 - 44.97$ [t, $J(\text{PP}) = 17.9$ Hz].

$\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{ClIrP}_4$ (782.3) Ber. C 49.13 H 5.28
Gef. C 49.06 H 5.77

Darstellung von 8: Eine Lösung von 55 mg (0.06 mmol) **1** in 5 ml THF wird bei –50°C mit 48 mg (0.24 mmol) PMePh_2 versetzt. Nach 5 min. Rühren gibt man zu der orangefarbenen Lösung 13 μl (0.12 mmol) Phenylacetylen, wobei eine Farbänderung nach Braun eintritt. Entfernen des Solvens i. Vak. bei 0°C und Umkristallisation des Rückstandes aus THF/Pentan (1:15) liefert ein farbloses Kristallpulver; Ausb. 58 mg (80%, bez. auf PMePh_2). Die Identifizierung erfolgt IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch Vergleich mit den Literaturdaten¹⁸.

Darstellung von 9: Wie für **8** beschrieben ausgehend von 55 mg (0.06 mmol) **1**, 29 mg (0.24 mmol) PMe_2tBu und 13 μl (0.12 mmol) Phenylacetylen. Farblose Kristalle; Ausb. 50 mg (91%, bez. auf PMe_2tBu), Schmp. 172°C (Zers.). – IR (CHCl_3): $\text{IrH} \tilde{\nu} = 2184$, $\text{C}\equiv\text{C} 2107$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): C_6H_5 $\delta = 7.30$ – 6.90 (m), P^1CH_3 1.49 (vt, $N = 6.1$ Hz, 6H) und 1.47 (vt, $N = 6.5$ Hz, 6H), P^2CH_3 1.26 [d, $J(\text{PH}) = 6.5$ Hz], P^1CCH_3 1.24 (vt, $N = 13.9$ Hz), P^2CCH_3 1.16 [d, $J(\text{PH}) = 13.2$ Hz], $\text{IrH} - 11.91$ [dt, $J(\text{P}^2\text{H}) = 152.5$, $J(\text{P}^1\text{H}) = 18.6$ Hz]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): P^1 $\delta = -16.02$ [d, $J(\text{PP}) = 14.9$ Hz], $\text{P}^2 - 33.78$ [t, $J(\text{PP}) = 14.9$ Hz] [Zuordnung (siehe Gl. (1)), P^1 : Phosphan *trans* zu Phosphan; P^2 : Phosphan *trans* zu H].

$\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{ClIrP}_3$ Ber. C 45.71 H 7.37 Molmasse 684.3
Gef. C 45.30 H 7.27 Molmasse 684 (MS)

Reaktion von trans-[IrCl(N_2)(PPh_3)₂] (10) mit Acetylen: In eine Lösung von 47 mg (0.06 mmol) **10** in 5 ml Benzol wird unter Rühren 30 s Acetylen geleitet. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzol/Pentan verbleibt ein hellbraunes Kristallpulver, das laut ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum aus einem Produktgemisch besteht. Eine Auftrennung in die Einzelkomponenten gelang weder durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe III) mit Benzol/Hexan (2:1) noch durch fraktionierende Kristallisation aus THF/Pentan (1:15).

Photolyse von [IrHCl($\text{C}\equiv\text{CH}$)(CO)(PPh_3)₂] (13): Eine Lösung von 40 mg (0.05 mmol) **13** in 5 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemp. 3 h

mit einer UV-Lampe (125 W) bestrahlt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ (1:10) umkristallisiert. Man erhält ein zitronengelbes Kristallpulver, das IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch als *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (**12**)²¹⁾ identifiziert wird; Ausb. 35 mg (90%).

Reaktion von 13 mit PdO: Eine Lösung von 65 mg (0.08 mmol) **13** in 5 ml THF wird unter Rühren mit 10 mg (0.08 mmol) PdO versetzt. Nach 24 h wird die Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Die Aufarbeitung des Rückstandes erfolgt wie oben beschrieben. Man erhält **12**; Ausb. 38 mg (60%).

Darstellung von 11: Eine Lösung von 76 mg (0.095 mmol) **13** in 5 ml THF wird unter Rühren mit 10.5 mg (0.09 mmol) $\text{Me}_3\text{NO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ versetzt. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der rote ölige Rückstand in 2 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ (1:5) gelöst. Die Lösung wird auf -78°C gekühlt, was zur Bildung von roten, kurzzeitig luftstabilen Kristallen führt. Diese werden abgetrennt, mit kaltem Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 58 mg (79%), Schmp. 212°C (Zers.). — IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) = 1654 \text{ cm}^{-1}$. — ^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): PPh_3 , $\delta = 7.3\text{--}6.90$ (m), $=\text{CH}_2 - 4.77$ [t, $J(\text{PH}) = 3.2 \text{ Hz}$]. — ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): $\delta = 22.50$ (s).

$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{ClIrP}_2$ Ber. C 58.64 H 4.14 Molmasse 778.3
Gef. C 58.05 H 3.90 Molmasse 778 (MS)

CAS-Registry-Nummern

1: 12246-51-4 / **2:** 133909-57-6 / **3:** 133909-58-7 / **4a:** 133963-86-7 / **4b:** 22829-22-7 / **5a:** 133909-59-8 / **5b:** 133963-87-8 / **6b:** 20960-00-3 / **7:** 133909-60-1 / **8:** 64043-82-9 / **9:** 133909-61-2 / **10:** 21414-18-6 / **11:** 133909-62-3 / **12:** 15318-31-7 / **13:** 63945-95-9 / PMe_tBu_2 : 6002-40-0 / PMePh_2 : 1486-28-8 / PMe_2tBu : 32376-17-3 / PMe_2Ph : 672-66-2 / $\text{HC}\equiv\text{CH}$: 74-86-2 / $\text{PhC}\equiv\text{CH}$: 536-74-3 / PdO: 1314-08-5 / Me_3NO : 1184-78-7

- ¹⁾ XVI. Mitteilung: W. Knaup, H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, im Druck. — Die hier vorgelegten Ergebnisse sind Teil der *Dissertation* von A. Höhn (Universität Würzburg, 1986) und der *Diplomarbeit* von T. Dirnberger (Universität Würzburg, 1987).
²⁾ A. Höhn, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **382** (1990) 255.
³⁾ Kurzmitteilungen: ^{3a)} F. J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem.* **97** (1985) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 406. — ^{3b)} A. Höhn, H. Werner, *Angew. Chem.* **98** (1986) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 737. — ^{3c)} A. Höhn, H. Otto, M. Dziallas, H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 852.
⁴⁾ H. Werner, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **272** (1984) 105.
⁵⁾ ^{5a)} H. Werner, J. Wolf, F. J. Garcia Alonso, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* **336** (1987) 397. — ^{5b)} J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **340** (1988) 161. — ^{5c)} H. Werner, J. Wolf, G. Müller, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **342** (1988) 381. — ^{5d)} A. Höhn, H. Werner, *Chem. Ber.* **121** (1988) 881. — ^{5e)} H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H.

- Otto, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1565.
⁶⁾ ^{6a)} M. A. Esteruelas, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **303** (1986) 221. — ^{6b)} H. Werner, M. A. Esteruelas, H. Otto, *Organometallics* **5** (1986) 2295. — ^{6c)} H. Werner, M. A. Esteruelas, U. Meyer, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **120** (1987) 11. — ^{6d)} M. A. Esteruelas, E. Sola, L. A. Oro, U. Meyer, H. Werner, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1563. — ^{6e)} H. Werner, U. Meyer, M. A. Esteruelas, E. Sola, L. A. Oro, *J. Organomet. Chem.* **366** (1989) 187. — ^{6f)} M. A. Esteruelas, E. Sola, L. A. Oro, H. Werner, U. Meyer, *J. Mol. Catal.* **53** (1989) 43. — ^{6g)} A. Andriollo, M. A. Esteruelas, U. Meyer, L. A. Oro, R. A. Sanchez-Delgado, E. Sola, C. Valero, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 7431. — ^{6h)} H. Werner, U. Meyer, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2097. — ⁶ⁱ⁾ U. Meyer, H. Werner, *Chem. Ber.* **123** (1990) 697. — ^{6j)} M. Aracama, M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, J. A. Lopez, U. Meyer, L. A. Oro, H. Werner, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 288.
⁷⁾ ^{7a)} R. Weinand, H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1145. — ^{7b)} W. Knaup, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1988.
⁸⁾ H. Werner, A. Höhn, M. Schulz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 777.
⁹⁾ L. Dahlenburg, A. Yardimcioglu, *J. Organomet. Chem.* **291** (1985) 371.
¹⁰⁾ W. J. Youngs, B. L. Simms, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **272** (1984) 295.
¹¹⁾ C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **77** (1977) 313.
¹²⁾ ^{12a)} J. M. Jenkins, B. L. Shaw, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 291. — ^{12b)} R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **42** (1964) 2275.
¹³⁾ J. C. Green, M. L. H. Green in *Comprehensive Inorganic Chemistry* (J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, Hrsg.), Bd. 4, S. 369, Pergamon Press, Oxford 1973.
¹⁴⁾ F. Glockling, M. D. Wilbey, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1675.
¹⁵⁾ M. Angoletta, G. Caglio, *Gazz. Chim. Ital.* **99** (1969) 46.
¹⁶⁾ M. A. Bennett, D. L. Milner, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 6983.
¹⁷⁾ R. H. Crabtree, J. M. Quirk, H. Felkin und T. Fillebeen-Kahn, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **12** (1982) 407.
¹⁸⁾ M. A. Bennett, R. Charles und P. J. Fraser, *Aust. J. Chem.* **30** (1977) 1213.
¹⁹⁾ ^{19a)} J. P. Collman, J. W. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 844. — ^{19b)} J. P. Collman, J. W. Kang, W. F. Little, M. F. Sullivan, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 1298.
²⁰⁾ D. A. Wink, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5566.
²¹⁾ L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2784.
²²⁾ ^{22a)} M. O. Albers, J. C. A. Boeyens, N. J. Coville, G. W. Harris, *J. Organomet. Chem.* **260** (1984) 99. — ^{22b)} G. W. Harris, N. J. Coville, *Organometallics* **4** (1985) 908. — ^{22c)} N. J. Coville, P. Johnston, A. E. Leins, A. J. Markwell, *J. Organomet. Chem.* **378** (1989) 401.
²³⁾ ^{23a)} Y. Shvo, E. Hazum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 829. — ^{23b)} B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. Pippard, *J. Organomet. Chem.* **145** (1978) C4. — ^{23c)} S. G. Davies, *J. Organomet. Chem.* **179** (1979) C 5.
²⁴⁾ A. van der Ent, A. L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.* **14** (1973) 92.
²⁵⁾ J. P. Collman, C. T. Sears, J. W. Hosking, *Inorg. Synth.* **12** (1970) 8.
²⁶⁾ L. Horner, P. Beck, H. Hoffmann, *Chem. Ber.* **92** (1959) 2088.
²⁷⁾ J. Meisenheimer, J. Casper, M. Höring, W. Lauter, L. Ichtenstadt, W. Samuel, *Liebigs Ann. Chem.* **449** (1926) 213.
²⁸⁾ P. C. Crofts, D. M. Parker, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 332.
²⁹⁾ B. E. Mann, B. L. Shaw, R. M. Slade, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2976.

[118/91]