

*Journal of Organometallic Chemistry*, 181 (1979) 387–398  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## $\pi$ -OLEFIN-IRIDIUM-KOMPLEXE

### II \*. SYNTHESE UND DYNAMISCHES VERHALTEN VON BIS( $\eta^4$ -CYCLODIEN)-HYDRIDO-IRIDIUM(I)-KOMPLEXEN

JÖRN MÜLLER \*, HELMUTH MENIG,

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
 Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

und PETER VEIT RINZE

*Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn (Deutschland)*

(Eingegangen den 26. April 1979)

#### Summary

By reaction of  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (COD = 1,5-cyclooctadiene) with  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  in the presence of cyclic dienes, complexes of the type  $[\text{IrH}(\text{COD})\text{L}]$  (L = 1,3-cyclohexadiene, 2-methyl-1,3-cyclohexadiene, 5-ethyl-1,3-cyclohexadiene, 1,3-cycloheptadiene) are obtained. The system  $\text{IrCl}_3/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}/1,3\text{-C}_6\text{H}_8$  yields  $[\text{IrH}(1,3\text{-C}_6\text{H}_8)_2]$ . According to NMR spectroscopic investigations the pure hydrido forms exist in solution only at low temperatures while at room temperature dynamic H-addition—elimination equilibria of the type  $[\text{IrH}(\eta^4\text{-diene})(\text{COD})] \rightleftharpoons [\text{Ir}(\eta^3\text{-enyl})(\text{COD})]$  and  $[\text{IrH}(\eta^4\text{-1,3-C}_6\text{H}_8)_2] \rightleftharpoons [\text{Ir}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_9)(\eta^4\text{-1,3-C}_6\text{H}_8)]$ , respectively, are observed; the hydrogen at the iridium atom is thereby transferred to the *endo* positions of the diene ligands.

#### Zusammenfassung

Durch Umsetzung von  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (COD = 1,5-Cyclooctadien) mit  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  in Gegenwart cyclischer Diene werden Komplexe des Typs  $[\text{IrH}(\text{COD})\text{L}]$  (L = 1,3-Cyclohexadien, 2-Methyl-1,3-cyclohexadien, 5-Ethyl-1,3-cyclohexadien, 1,3-Cycloheptadien) erhalten. Das System  $\text{IrCl}_3/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}/1,3\text{-C}_6\text{H}_8$  liefert  $[\text{IrH}(1,3\text{-C}_6\text{H}_8)_2]$ . Nach NMR-spektrometrischen Untersuchungen liegen die reinen Hydridoformen in Lösung nur bei tiefen Temperaturen vor, während bei Raumtemperatur dynamische H-Additions—Eliminierungs-Gleich-

\* I. Mitteilung: siehe ref. 7.

gewichte des Typs  $[\text{IrH}(\eta^4\text{-Dien})(\text{COD})] \rightleftharpoons [\text{Ir}(\eta^3\text{-Enyl})(\text{COD})]$  bzw.  $[\text{IrH}(\eta^4\text{-1,3-C}_6\text{H}_8)_2] \rightleftharpoons [\text{Ir}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_9)(\eta^4\text{-1,3-C}_6\text{H}_8)]$  beobachtet werden; dabei wird der an das Iridiumatom gebundene Wasserstoff auf die *endo*-Positionen der Dienliganden übertragen.

## Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit [1] berichteten wir u.a. über Umsetzungen von  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (COD = 1,5-Cyclooctadien) mit Isopropylmagnesiumbromid in Gegenwart cyclischer Diene, bei denen Komplexe des Typs  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\eta^3\text{-Cycloenyl})(\text{COD})]$  entstehen. In diesen erreicht das Zentralmetall lediglich eine 16-Elektronen-Valenzschale. Die NMR-Spektren der Verbindungen lassen über einen weiten Temperaturbereich keinerlei dynamisches Verhalten erkennen. Dies steht im Gegensatz zu Beobachtungen an verwandten Komplexen des Kobalts der Art Hydrido(1,3-dien)bis(triphenylphosphan)kobalt(I), bei denen in Lösung bei höherer Temperatur dynamische H-Additions–Eliminierungs-Gleichgewichte zwischen der Hydridodien- und der Enyl-Form existieren [2], z.B.:

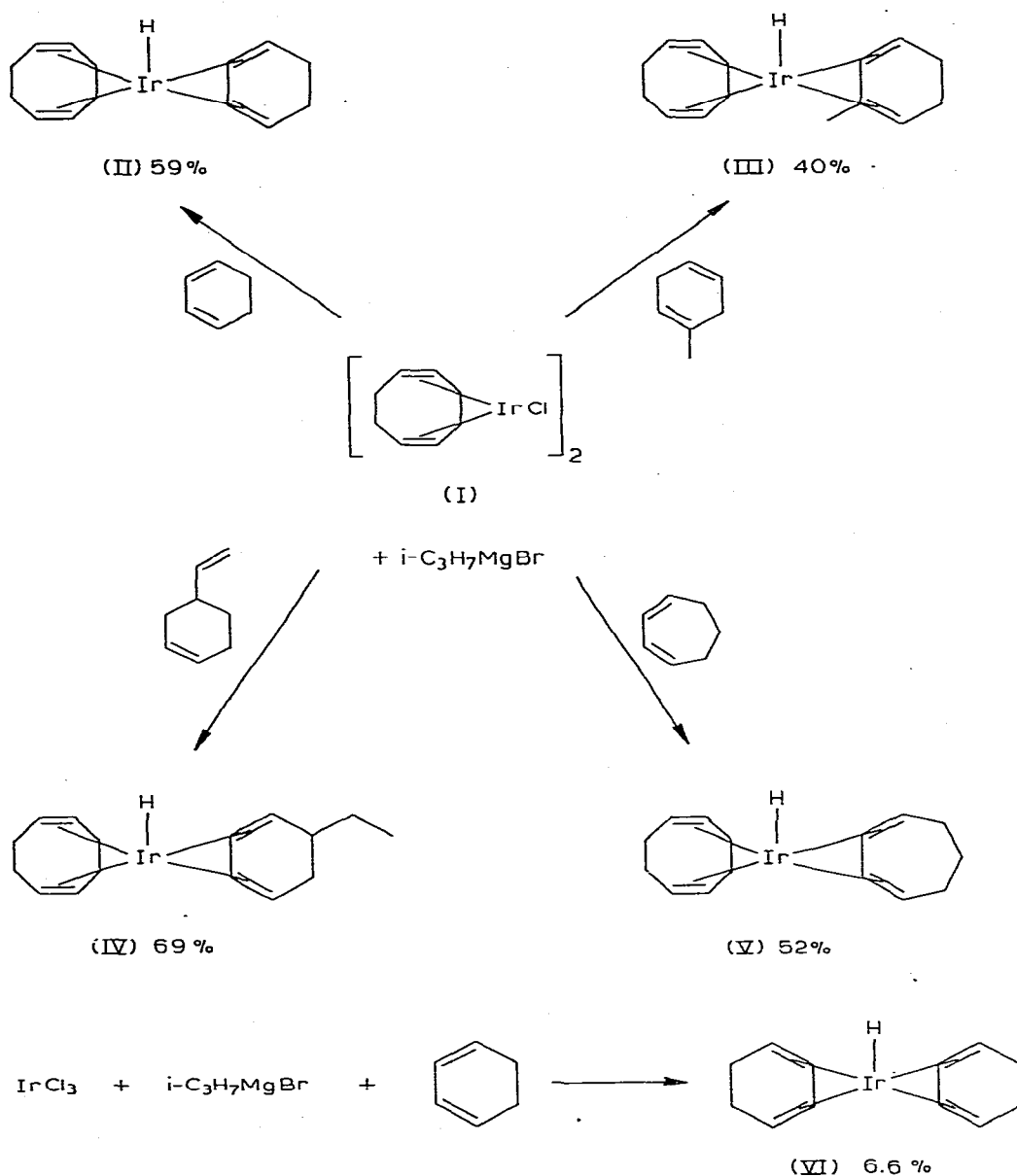


Derartige Gleichgewichte spielen bei homogenkatalytischen Prozessen, etwa bei Isomerisierungen und Oligomerisierungen von Alkenen und Dienen an Übergangsmetallzentren, eine wichtige Rolle, wenn es auch für ihre Existenz bislang nur wenige spektroskopische Beweise gibt.

Es lag nun nahe, entsprechende Untersuchungen auch am Iridium als schwerstem Homologen der Reihe durchzuführen. Neutrale Iridiumkomplexe mit ausschliesslich  $\pi$ -gebundenen nicht-aromatischen, ungesättigten Liganden waren, abgesehen von Tris(allyl)iridium(III) [3] und nur unzureichend charakterisiertem  $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_8\text{H}_{13})]$  [4], bisher nicht bekannt. Dagegen existieren bereits einige kationische Verbindungen dieser Art, z.B.  $[\text{Ir}(\text{COD})_2]^+$  [5] und  $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{10})_2]^+$  [6]. Als geeignet erscheinendes Verfahren zur Synthese von Neutralkomplexen des Iridiums wählten wir wie im Falle des Rhodiums die Isopropyl-Grignardmethode. Erste Ergebnisse hierzu waren bereits Gegenstand einer vorläufigen Mitteilung [7].

## Präparative Ergebnisse

Wie aus Schema 1 hervorgeht, werden bei Isopropyl-Grignard-Reaktionen von  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (I) [8] bzw. von  $\text{IrCl}_3$  in Gegenwart cyclischer Diene Hydrido-bis( $\eta^4$ -dien)iridium(I)-Komplexe gebildet, in denen das Zentralmetall eine 18-Elektronen-Valenzschale aufweist. Damit hebt sich Iridium deutlich vom einleitend erwähnten Verhalten des Rhodiums ab. Entsprechend den bereits

SCHEMA 1. Bildung der Hydridobis( $\eta^4$ -dien)iridium(I)-Komplexe.

häufig von uns bei der Anwendung der Grignard-Methode gemachten Erfahrungen liess sich durch UV-Bestrahlung der Reaktionsansätze eine Ausbeutesteigerung erzielen.

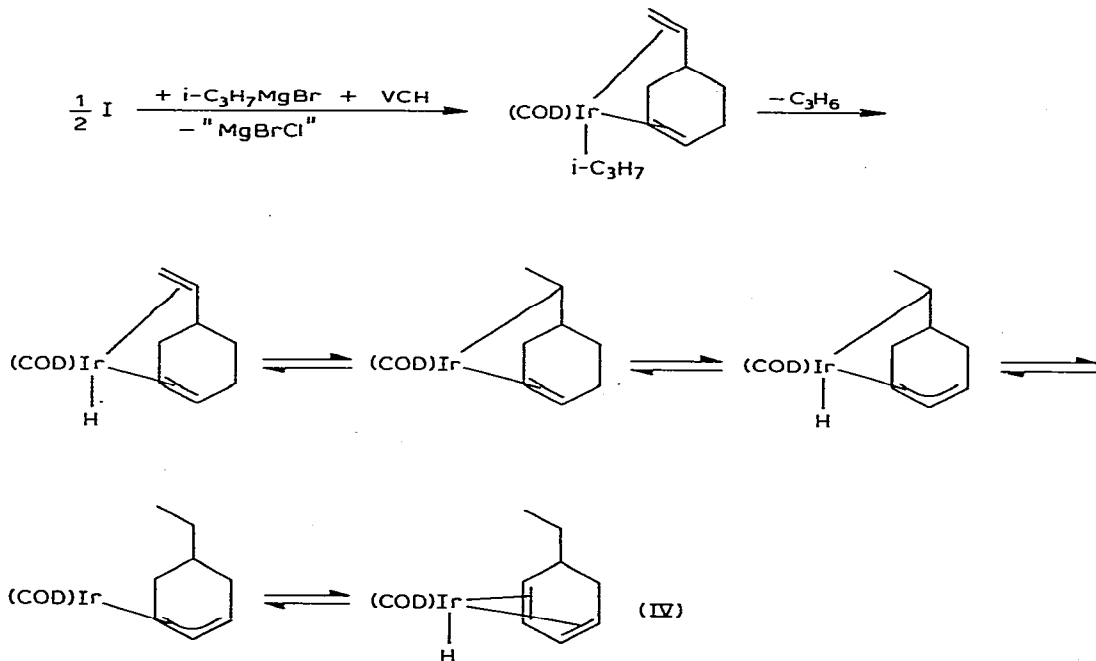
Die diamagnetischen Verbindungen II–VI bilden hellgelbe bis braune Kristalle und sind in Lösung luftempfindlich. Die im Massenspektrometer durch Elektronenstoss bei 70 eV erzeugten Molekül-Ionen neigen in starkem Masse zur Abspaltung von bis zu 12 H-Atomen; die H- bzw.  $\text{H}_2$ -Eliminierungen setzen bereits dicht oberhalb der Ionisierungsgrenze ein, wodurch die Entscheidung,

ob die Verbindungen rein oder im Gemisch mit wasserstoffärmeren Spezies vorliegen, erheblich erschwert wird. Dagegen erscheinen unter Feldionisations-Bedingungen ausschliesslich die Molekül-Ionen mit den erwarteten Isotopenmustern. Der Hydridcharakter der Komplexe gibt sich u.a. in den IR-Spektren (KBr) durch das Auftreten von  $\nu(\text{Ir}-\text{H})$ -Absorptionen im charakteristischen Bereich [9] zu erkennen (II, 2010; III, 2025; IV, 2015; V, 2030; VI, 2025  $\text{cm}^{-1}$ ).

Die Bildung der Komplexe III und IV schliesst Wasserstoffumlagerungen ein, die offensichtlich unter Beteiligung des Hydridwasserstoffs ablaufen (vgl. NMR-Teil). In diesem Zusammenhang ist von Bedeutung, dass der Ethylsubstituent in IV ausschliesslich die *endo*-Position besetzt. Daraus ist zu folgern, dass in der zunächst entstehenden  $\sigma$ -Alkyliridium-Zwischenstufe beide Doppelbindungen des 4-Vinylcyclohexens (VCH) an das Zentralatom koordiniert sind, bevor nach erfolgter  $\beta$ -Eliminierung von Propen eine Serie von H-Wanderungen zwischen dem Ir-Zentrum und dem VCH-System einsetzt; damit lässt sich der in Schema 2 wiedergegebene Bildungsmechanismus formulieren.

Orientierende Versuche zeigten, dass sowohl II als auch IV bei 340 K die Isomerisierung von VCH zu Ethyl-1,3-cyclohexadien zu katalysieren vermögen; in einer katalytischen Folgereaktion disproportioniert dieses dann zu einem 1/1-Gemisch von Ethylbenzol und Ethylcyclohexen. Entsprechend liefert die durch II oder IV katalysierte Disproportionierung von 1,3-Cyclohexadien Benzol und Cyclohexen. Über weitere katalytische Untersuchungen dieser Art wird demnächst berichtet.

SCHEMA 2. Mechanismus der Bildung von IV.



## NMR-Untersuchungen

Im Gegensatz zu den an den  $[\text{Rh}(\eta^3\text{-Enyl})(\text{COD})]$ -Komplexen gemachten Beobachtungen [1] sind die NMR-Spektren der Hydridobis( $\eta^4$ -Dien)iridium-Verbindungen stark temperaturabhängig. Das dynamische Verhalten beruht, ähnlich wie bei den eingangs erwähnten Kobaltkomplexen [2], auf einem mit steigender Temperatur schneller werdenden Austausch des Hydridowasser-

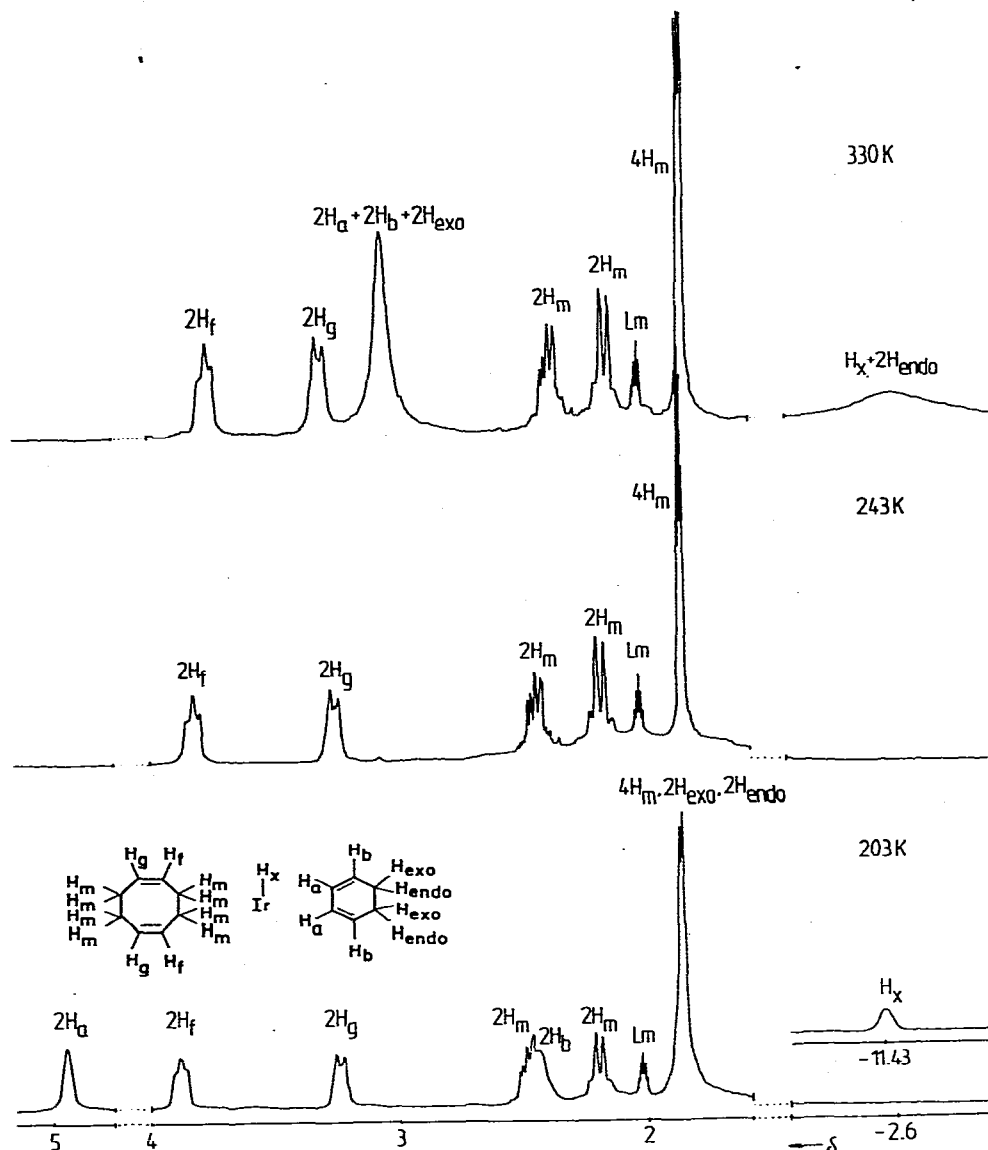
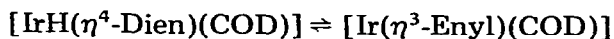


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von II. Bruker WH 270; Toluol- $d_8$ ;  $\text{L}_m$  = Lösungsmittel-Signal.

stoffs zwischen dem Iridiumzentrum und dem Dienliganden:



Dieser Austausch geht mit einem Wechsel von der 18- (Hydridonien-) zur 16-Elektronen-Valenzschale (Enyl-Form) einher; letztere ist dabei nur als Übergangsform bei der zur Fluxionalität des Hydridodienkomplexes führenden Folge von Additions—Eliminierungs-Reaktionen anzusehen. Der COD-Ligand ist am Austausch nicht beteiligt, da die Doppelbindungen nicht konjugiert sind und das Gerüst aufgrund der idealen Stellung des  $\pi$ -Systems zum Metallzentrum relativ starr ist.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von II bei 203 K (s. Fig. 1) steht mit der reinen bzw. nur langsam austauschenden Hydridodien-Form im Einklang. Das Signal  $\text{H}_b$  (2.45 ppm) ist als unstrukturierte Schulter auf der Hochfeldseite eines Multipletts der COD-Methylenprotonen  $\text{H}_m$  bei 2.50 ppm zu erkennen, während das Signal der *exo*- und *endo*-Methylenprotonen des Sechsrings mit einem weiteren COD-Methylensignal bei 1.87 ppm zusammenfällt. Bei weiterem Abkühlen werden die Resonanzen  $\text{H}_a$  (4.94 ppm) und  $\text{H}_b$  sowie  $\text{H}_x$  (−11.43 ppm) schärfer, ohne dass allerdings Aufspaltungen zu erkennen sind, beim Aufwärmen verbreitern sie sich stark, um schliesslich im Untergrund zu verschwinden. Das Spektrum bei 243 K zeigt nurmehr die Resonanzen des COD-Liganden, die über den gesamten Temperaturbereich nahezu unverändert bleiben (mittlere  $\delta$ -Werte: 3.82; 3.27; 2.44; 2.18; 1.86 ppm). Bei 330 K liegt schliesslich das für den schnellen Austausch charakteristische Spektrum vor. Es sind zwei neue Signale bei 3.05 (6 H) und −2.6 ppm (3 H) aufgetaucht, die auf die Äquilibrierung der olefinischen und der *exo*-Methylen- bzw. des Hydridowasserstoffs und der *endo*-Methylenprotonen des Sechsrings zurückzuführen sind. Bei weiterer Temperatursteigerung werden diese Signale noch schärfer, doch erfolgt zugleich merkliche Zersetzung.

Die Temperaturabhängigkeit des  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von II (s. Fig. 2) bestätigt diese Verhältnisse vollauf. Die Resonanzen des COD-Ringes (mittlere  $\delta$ -Werte: 61.5; 60.8; 34.1; 33.8 ppm) bleiben praktisch unverändert; dagegen erscheint im Schwerpunkt der drei Resonanzen (86.85; 45.96; 28.37 ppm) des  $\text{C}_6\text{H}_8$ -Liganden bei 210 K im Hochtemperatur-Spektrum lediglich ein Signal (53.73 ppm). Bei 322 K sind demnach die C-Atome des Sechsrings chemisch äquivalent, was gleichbedeutend ist mit einer "Rotation" des  $\pi$ -Elektronensystems über sämtliche Ringpositionen. Das dynamische Verhalten von II kann somit durch den in Schema 3 ausschnittsweise wiedergegebenen Reaktionsablauf gekennzeichnet werden.

Komplex V zeigt hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ein völlig gleichartiges Verhalten, so dass sich eine gesonderte Beschreibung und Diskussion erübrigt.

Verbindung III liefert bei 172 K ein sehr komplexes  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (270 MHz; Ether- $d_{10}$ ), das wegen der Überlappung mehrerer Signale und ihrer grossen Zahl nur partiell interpretierbar ist. Das Hydridoprotone erscheint bei −12.21 ppm. Das Auftreten eines scharfen Singulettts bei 2.25 ppm (3 H) für die Methylprotonen sowie die Tatsache, dass im erwarteten Bereich für die inneren olefinischen Protonen des Sechsrings bei 5.36 ppm ein Dublett für nur ein Proton erscheint, werten wir als schlüssige Beweise dafür, dass die  $\text{CH}_3$ -

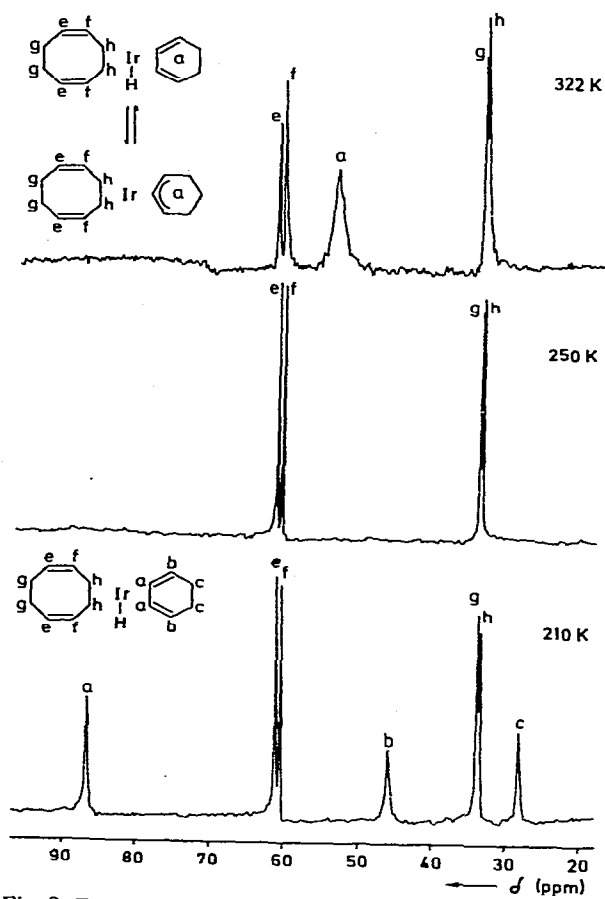
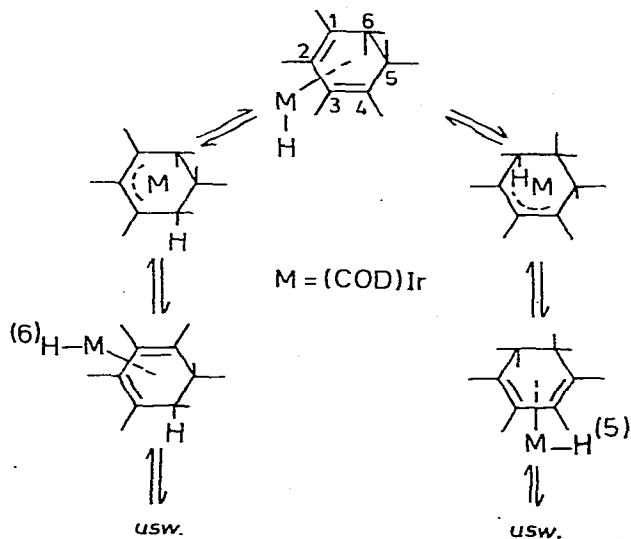


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von II. Bruker HX 90; Breitbandentkopplung; Toluol- $d_6$ .

SCHEMA 3. Dynamisches Verhalten von II.



Gruppe in der praktisch nicht mehr fluktuierenden Tieftemperaturform von III die 2-Position des Cyclohexadien-Liganden besetzt. Die dadurch bedingte Asymmetrie des 1,3-Dienteiles wirkt sich auch auf den COD-Gegenliganden aus, dessen olefinische Protonen im Gegensatz zu II vier Resonanzen (je 1 H) liefern. Beim Aufwärmen verbreitern sich sämtliche Signale; bei 243 K resultiert ein weitgehend unstrukturiertes Spektrum. Das Spektrum bei Raumtemperatur ähnelt dem von II. Wie dort tauchen auch hier zwei neue breite Signale (3.60 und  $-4.2$  ppm; Toluol- $d_8$ ) für die Sechsringsprotonen auf; die Methylgruppe erscheint wieder als Singulett, ist jedoch deutlich hochfeldverschoben (1.79 ppm).

Das dynamische Verhalten von III lässt sich damit ebenfalls durch den in Schema 3 gegebenen Reaktionsablauf beschreiben. Das fluktuierende System bezieht auch die methylysubstituierte Ringposition mit ein, da diese ebenfalls *endo*-seitiger Wasserstoff-Addition und -Abstraktion zugänglich ist. Die Hochfeldverschiebung des  $\text{CH}_3$ -Singulett bei Temperaturerhöhung steht mit dem wachsenden  $sp^3$ -Charakter des Ring-C-Atoms, an welches die Methylgruppe gebunden ist, im Einklang. Durch die "Rotation" des Sechsrings wird überdies die Asymmetrie dieses Liganden im zeitlichen Mittel aufgehoben, das Erscheinungsbild der COD-Protonensignale bei 298 K entspricht demgemäss völlig dem im Hochtemperaturspektrum von II.

Komplex IV weicht in seinem Verhalten von II, III und V ab, denn eine *endo*-Position des Sechsrings ist durch den Ethylsubstituenten blockiert und entfällt damit für eine Angriff des Hydridowasserstoffs. Die Tieftemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von IV sind recht kompliziert, so dass vollständige Signalzuordnungen kaum möglich sind; das Hydridoprotion tritt bei  $-11.73$  ppm (Ether- $d_{10}$ ) in Resonanz. Dagegen liess sich das Hochtemperaturspektrum durch Doppelresonanzexperimente eindeutig analysieren, obwohl mehrere Signale zusammenfallen (s. Fig. 3). Interessant ist die Beobachtung, dass die  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Ethylsubstituenten ein Quintett weitgehend nach 1. Ordnung liefert, obwohl für das Verhältnis  $\Delta\nu/J$  für  $\text{CH}_2$  und  $\text{H}_{exo}$  lediglich ein Wert von ca. 3.3 resultiert.

Der Unterschied zwischen II und IV kommt deutlich bei einem Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zum Ausdruck (s. Fig. 4). Im Spektrum von IV bei 200 K

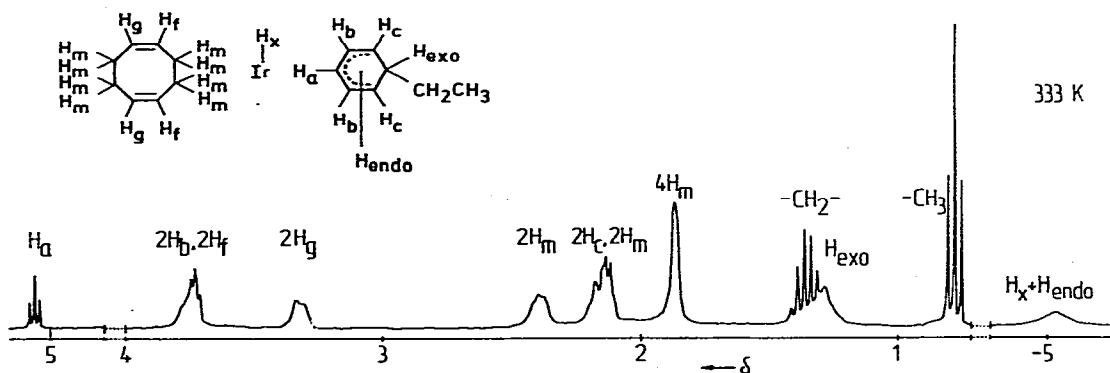


Fig. 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von IV bei 333 K. Bruker WH 270; Benzol- $d_6$ .



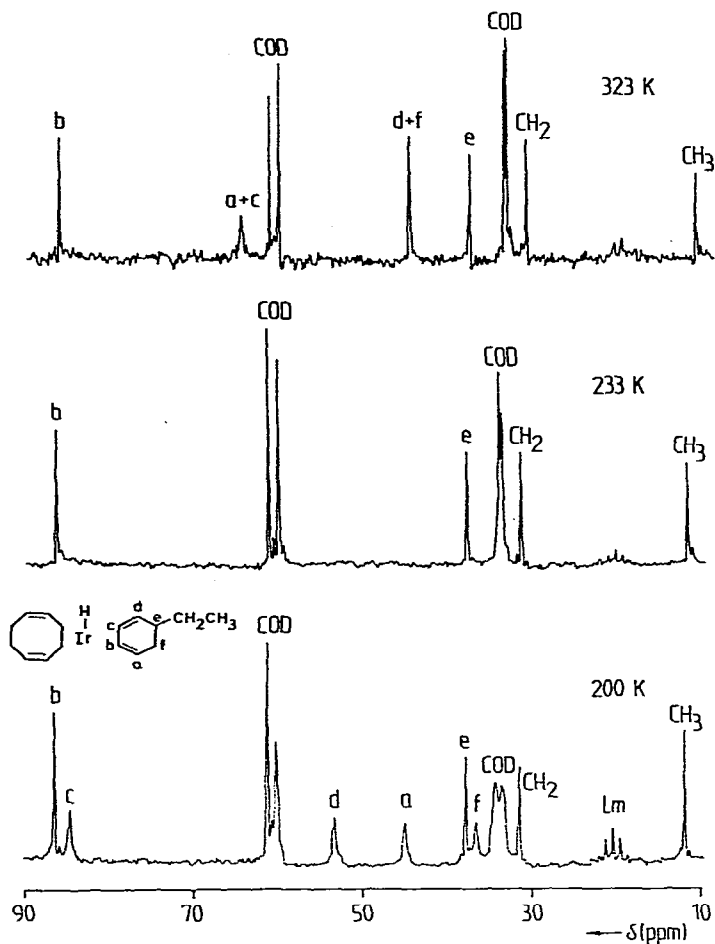
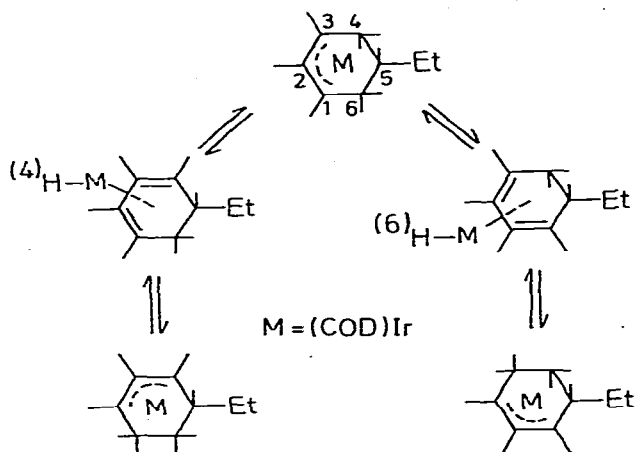


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von IV. Bruker HX 90; Breitbandentkopplung; Toluol- $d_8$ .

(langsamer Austausch) erscheinen für den Cyclohexadienliganden infolge der durch den Ethylsubstituenten bedingten Asymmetrie insgesamt acht Signale. Von diesen bleiben die Resonanzen für b (86.9 ppm), e (38.1 ppm),  $\text{CH}_2$  (31.6 ppm) und  $\text{CH}_3$  (11.8 ppm) ebenso wie die COD-Signale (61.5; 60.4; 34.2; 33.8 ppm; jeweils mittlere  $\delta$ -Werte) im gesamten untersuchten Temperaturbereich erhalten. Die Signale für c (85.0 ppm), d (53.4 ppm), a (45.1 ppm) und f (36.7 ppm) sind dagegen bei 233 K verschwunden; an ihrer Stelle tauchen im Spektrum des schnellen Austausches bei 323 K zwei neue Resonanzen im Schwerpunkt von a und c (65.5 ppm) bzw. von d und f (45.4 ppm) auf.

Die Hochtemperatur- $^1\text{H}$ - und  $^{-13}\text{C}$ -NMR-Spektren von IV beweisen, dass der Ethylcyclohexadien-Ligand bei schnellem Austausch im zeitlichen Mittel symmetrisch vorliegt mit einer durch  $\text{C}_b$ ,  $\text{C}_e$  und den Methylenkohlenstoff der  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe definierten Spiegelebene. Die das dynamische Verhalten von IV bedingenden Reaktionsabläufe sind in Schema 4 wiedergegeben. Das fluktuierende System erstreckt sich nur über fünf C-Atome des Sechsrings.

SCHEMA 4. Dynamisches Verhalten von IV.



Komplex VI enthält zwei gleichartige 1,3-Cyclohexadien-Liganden, die in gleicher Weise an der Fluktuation beteiligt sind, wie aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren hervorgeht (s. Fig. 5). Die Resonanzen im 243 K-Spektrum liegen bei 4.51 ( $\text{H}_a$ ), 3.50 ( $\text{H}_b$ ), 1.87 (Methylenprotonen) und  $-11.51$  ppm ( $\text{H}_x$ ); sie werden alle bei höherer Temperatur stark verbreitert. Da oberhalb von 323 K Zersetzung eintritt, lässt sich die weitere Entwicklung der Signale nicht mehr verfolgen. Geht man vom 270 MHz- auf ein 60 MHz-Gerät über, so beobachtet man bei

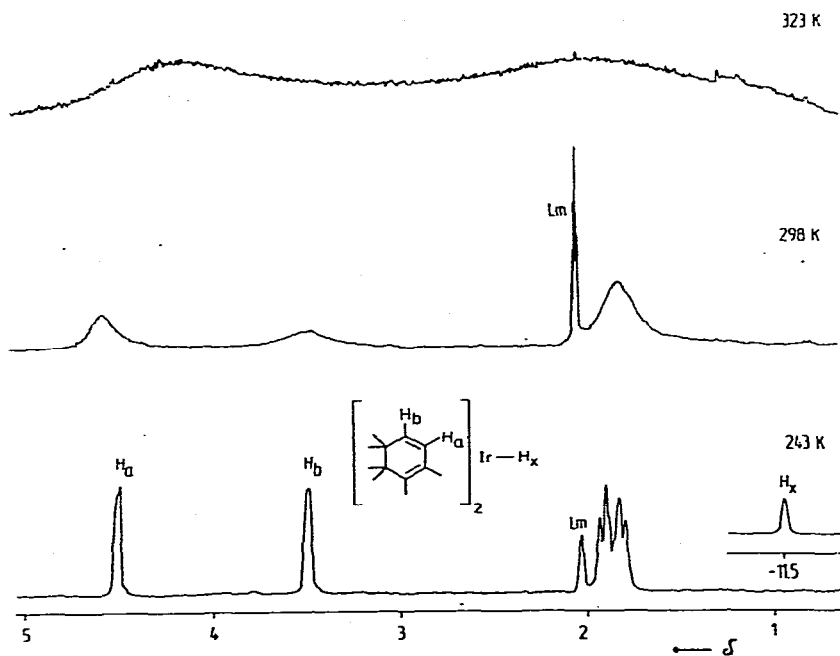


Fig. 5.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von VI bei 234 K, 298 K (Toluol- $d_8$ ) und 323 K (Benzol- $d_6$ ). Bruker WH 270; Lm = Lösungsmittel-Signale.

320 K nur noch ein einziges äusserst breites Signal bei  $\sim 3$  ppm, das auf die Äquilibration der Dienprotonen  $H_a$  und  $H_b$  sowie der *exo*-Methylenprotonen zurückzuführen ist. Das bei ca.  $-0.8$  ppm zu erwartende zweite Signal (Äquilibration von  $H_x$  und  $H_{endo}$ ) wird bei dieser Temperatur noch nicht beobachtet, was im Einklang mit den Erfahrungen an II steht, wonach dieses Signal erst dann aus dem Untergrund auftaucht, wenn das Signal der permanent an den Sechsering gebundenen H-Atome bei  $\sim 3$  ppm bereits relativ scharf ausgebildet ist.

Die Signalverbreiterung von VI setzt erst bei deutlich höherer Temperatur ein als bei den übrigen Komplexen, d.h. die Aktivierungsenthalpie des Austausches liegt höher als bei I–V. Dies lässt sich möglicherweise darauf zurückführen, dass der COD-Ligand gegenüber 1,3-Cyclohexadien günstigere Donoreigenschaften aufweist; je höher die Elektronendichte am Iridiumzentrum ist, desto leichter sollte der Austausch erfolgen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass hinsichtlich der elektronischen Struktur und des fluktuierenden Verhaltens der Komplexe Kobalt und Iridium einander weitgehend ähneln, während Rhodium aus dieser Reihe herausfällt. Die Unterschiede lassen sich darauf zurückführen, dass in der Reihenfolge Kobalt(I) < Iridium(I) << Rhodium(I) die Stabilität der 16-Elektronen-Valenzschale zunimmt.

## Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter Schutzgas durchgeführt werden. Die Ausgangsverbindung [(COD)IrCl]<sub>2</sub> wurde nach Literaturvorschrift [8] synthetisiert.

(1) *Hydrido(1–4- $\eta$ -1,3-cyclohexadien)(1,2,5,6- $\eta$ -1,5-cyclooctadien)iridium(I) (II)*. Zu einer Suspension von 1.62 g (2.41 mmol) I und 2 ml 1,3-Cyclohexadien in 50 ml Ether tropft man bei 195 K eine Grignard-Lösung, bereitet aus 182 mg (7.49 mmol) Mg und 0.7 ml *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br in 30 ml Ether, im Verlauf von 10 min zu. Man lässt allmählich auf Raumtemperatur erwärmen und bestrahlt 5 h unter Kühlen des Kolbens mit Leitungswasser mit dem UV-Licht eines Hg-Hochdruckbrenners (Typ Q 81, Fa. Heraeus, Hanau), der ca. 3 cm von der Kolbenwand entfernt ist. Danach werden Solvents und überschüssiges Olefin abgezogen. Den Rückstand eluiert man dreimal mit je 50 ml Hexan und filtriert über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck; 5% H<sub>2</sub>O). Nach Einengen der schwarzbraunen Lösung wird an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% H<sub>2</sub>O) unter Verwendung einer 50 cm langen und 1.5 cm weiten Säule bei 250 K mit Hexan chromatographiert. Aus dem gelben Eluat der ersten Zone kristallisiert II unter Tiefkühlung in braunen Drusen aus. Ausbeute 1.09 g (2.86 mmol; 59%); Schmp. 341–342 K. (Gef.: C, 43.88; H, 6.50; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf <sup>193</sup>Ir, 382. C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>Ir ber.: C, 44.07; H, 55.5%; Mol.-Masse, 381.54).

(2) *Hydrido(2-methyl-1–4- $\eta$ -1,3-cyclohexadien)(1,2,5,6- $\eta$ -1,5-cyclooctadien)iridium(I) (III)*. Umsetzung und Aufarbeitung wie unter 1. Ansatz: 1.01 g (1.5 mmol) I und 1.5 ml 1-Methyl-1,4-cyclohexadien in 25 ml Ether; Grignard-Lösung aus 120 mg (4.94 mmol) Mg und 0.49 ml *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br in 30 ml Ether. Da die Kristallisation aus Hexan immer mit partieller Zersetzung verbunden ist, wird nach der Chromatographie aus Ether unter Tiefkühlung kristallisiert. Man erhält grünbraune, schuppige Kristalle vom Schmp. 341–342 K. Ausbeute 480 mg (1.2 mmol; 40%). (Gef.: C, 45.88; H, 5.80; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf <sup>193</sup>Ir, 396. C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>Ir ber.: C, 45.55; H, 5.86%; Mol.-Masse, 395.57).

(3) *Hydrido(5-ethyl-1-4- $\eta$ -1,3-cyclohexadien)(1,2,5,6- $\eta$ -1,5-cyclooctadien)iridium(I) (IV)*. Umsetzung und Aufarbeitung wie unter (1), Ansatz wie bei (2) unter Verwendung von 2.5 ml 4-Vinylcyclohexen. Man erhält hellgelbe Drusen vom Schmp. 319.5 K. Ausbeute 850 mg (2.08 mmol; 69%). (Gef.: C, 46.98; H, 6.17; Mol-Masse massenspektrometr., bezogen auf  $^{193}\text{Ir}$ , 410.  $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{Ir}$  ber.: C, 46.92; H, 6.15%; Mol.-Masse, 409.59).

(4) *Hydrido(1-4- $\eta$ -1,3-cycloheptadien)(1,2,5,6- $\eta$ -1,5-cyclooctadien)iridium(I) (V)*. Umsetzung und Aufarbeitung wie unter (1). Ansatz: 1.3 g (1.94 mmol) I und 2 ml 1,3-Cycloheptadien in 30 ml Ether; Grignard-Lösung aus 142 mg (5.84 mmol) Mg und 0.55 ml  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$  in 30 ml Ether. Man erhält gelbbraune Drusen vom Schmp. 331 K. Ausbeute 800 mg (2.02 mmol; 52%). (Gef.: C, 45.65; H, 5.87; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf  $^{193}\text{Ir}$ , 396.  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{Ir}$  ber.: C, 45.55; H, 5.86%; Mol.-Masse, 395.57).

(5) *Hydridobis(1-4- $\eta$ -1,3-cyclohexadien)iridium(I) (VI)*. Zu einer Suspension von 1.80 g (6.03 mmol)  $\text{IrCl}_3$  in 50 ml Ether gibt man bei Raumtemp. 6 ml 1,3-Cyclohexadien und eine Grignard-Lösung, erhalten aus 880 mg (36.21 mmol) Mg und 3.6 ml  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ . Man rührt 2 Tage und bestrahlt dann 15 h wie unter 1 mit UV-Licht. Es scheiden sich grössere Mengen schwarzer Substanzen ab. Solvens und überschüssiges Olefin werden abgezogen, den Rückstand eluiert man mit insgesamt 150 ml Hexan. Nach Filtration und Einengen chromatographiert man an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Aus der gelben Zone erhält man durch Kristallisation unter Tiefkühlung hellgelbe Nadeln, Zers. ab 345 K unter Schwarzfärbung. Ausbeute 140 mg (0.396 mmol; 6.6%). (Gef.: C, 40.74; H, 4.81; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf  $^{193}\text{Ir}$ , 354.  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{Ir}$  ber.: C, 40.77; H, 4.85%; Mol.-Masse, 353.49).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

## Literatur

- 1 J. Müller, H.-O. Stühler und W. Goll, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1074.
- 2 P.V. Rinze, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 351; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 336.
- 3 P. Chini und S. Martinengo, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 837.
- 4 M. Lavecchia, M. Rossi und A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta*, 4 (1970) 29.
- 5 M. Green, T.A. Kuc und S.H. Taylor, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2334.
- 6 P.T. Draggett, M. Green und S.F.W. Lowrie, *J. Organometal. Chem.*, 135 (1977) C60.
- 7 J. Müller, W. Holzinger und H. Menig, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 702.
- 8 G. Winkhaus und H. Singer, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3610.
- 9 H.D. Kaesz und R.B. Saillant, *Chem. Rev.*, 72 (1972) 231.