Journal of Organometallic Chemistry, 251 (1983) 361-368 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne - Printed in The Netherlands

ALKYL- UND ARYLKOMPLEXE DES IRIDIUMS UND RHODIUMS

XVII *. ORGANOIRIDIUM(I)-VERBINDUNGEN Ir(R)[PhP($CH_2CH_2CH_2PPh_2$)₂] (R = ALKYL, ARYL)

E. ARPAC und L. DAHLENBURG **

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 10. Januar 1983)

Summary

Square-planar iridium alkyls and aryls of type $Ir(R)[PhP(CH_2CH_2CH_2PPh_2)_2]$ with $R = CH_2CMe_3$ (II), CH_2SiMe_3 (III), 2-MeC₆H₄ (IV), 4-MeC₆H₄ (V) and 2,4,6-Me₃C₆H₂ (VI) have been obtained from IrCl[PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂] (I) and organolithium reagents. The ³¹P NMR shifts δ (PPh₂) and δ (PPh) of II–VI compare well with those of the chloro complex I indicating that influences of the anionic organo and halo ligands do not markedly contribute to ³¹P shielding in this class of compounds. The *ortho*-tolyl derivative IV has been studied by X-ray analysis. Crystals are triclinic ($P\overline{1}$) with a 1204.2(9), b 1574.9(7), c 2079.8(16) pm, α 85.61(5), β 87.79(6), γ 70.44(5)°, and Z = 4. The structure has been refined to R 0.070 (R_w 0.092) for 7138 unique data with $|F_0| > 3\sigma(F_0)$. Metal-phosphorus distances of the crystallographically independent molecules range from 226.8(4) to 228.4(4) pm for Ir–PPh₂ and are 225.7(4) and 225.8(4) pm for Ir–PPh. Ir–C bond lengths are 205.3(16) and 212.1(13) pm.

Zusammenfassung

Aus IrCl[PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂] (I) und Organolithiumreagenzien wurden ouadratisch-planare Iridiumalkyle und -aryle des Typs Ir(R)[PhP(CH₂CH₂CH₂-PPh₂)₂] mit R = CH₂CMe₃ (II), CH₂SiMe₃ (III), 2-MeC₆H₄ (IV), 4-MeC₆H₄ (V) und 2,4,6-Me₃C₆H₂ (VI) erhalten. Die ³¹P-NMR-Verschiebungen δ (PPh₂) und δ (PPh) von II-VI sind denen des Chlorokomplexes I sehr ähnlich. Einflüsse der anionischen Organo- und Halogenoliganden scheinen in dieser Verbindungsklasse daher keinen merklichen Beitrag zur ³¹P-Abschirmung zu leisten. Das ortho-Tolyl-Derivat IV wurde röntgenstrukturanalytisch untersucht. Der Komplex kristallisiert

^{*} XVI. Mitteilung: Ref. I. Zugleich Teil V der Reihe "Oligophosphin-Liganden" (IV Mitteilung Ref. 6.),

^{**} Korrespondenzautor.

triklin ($P\overline{1}$) mit a 1204.2(9), b 1574.9(7), c 2079.8(16) pm, α 85.61(5), β 87.79(6), γ 70.44(5)° und Z = 4. Die Struktur wurde unter Benutzung von 7138 unabhängigen Daten mit $|F_0| > 3\sigma(F_0)$ bis zu R 0.070 (R_w 0.092) verfeinert. Die Metall-Phosphor-Abstände der kristallographisch unabhängigen Moleküle reichen für Ir-PPh₂ von 226.8(4) bis 228.4(4) pm und betragen für Ir-PPh 225.7(4) bzw. 225.8(4) pm. Die Ir-C-Bindungen sind 205.3(16) und 212.1(13) pm lang.

Einleitung

Tris(phosphin)-substituierte Iridiumorganyle des allgemeinen Typs Ir(R)P₃ sind mit Triphenylphosphin als Neutralligand nicht isolierbar, da diese Verbindungen dissoziationslabil sind und stark zu oxidativer *ortho*-Metallierung neigen [1]. Durch geeignete Variation des P₃-Systems können diese Komplikationen jedoch umgangen werden. Als besonders zweckmässig für die in Frage stehenden Komplexe erwies sich der Chelatligand Bis[3-(diphenylphosphino)propyl]phenylphosphin (bdpp) PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂ [2–4]. Über einige seiner iridiumorganischen Komplexe wird in dieser Arbeit berichtet.

Synthese, Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung

Die gesuchten Organoiridiumderivate Ir(R)(bdpp) wurden durch Alkylierung des von uns schon früher beschriebenen Chlorokomplexes IrCl(bdpp) (I) [5] mit Organolithiumreagenzien erhalten:

$$IrCl(bdpp) + LiR \rightarrow Ir(R)(bdpp) + LiCl$$
(1)
(I) (II-VI) (1)

 $(R = CH_2CMe_3 (II), CH_2SiMe_3 (III); 2-MeC_6H_4 (IV), 4-MeC_6H_4 (V), 2,4,6-Me_3C_6H_2 (VI))$

Bei II-VI handelt es sich um orange gefärbte Substanzen, die bei Raumtemperatur stabil sind. Ihre Luft- und Protolyseempfindlichkeit ist infolge der grossen Neigung von Ir¹, oxidative Additionsreaktionen einzugehen, wesentlich ausgeprägter als die der entsprechenden Rh¹-Derivate Rh(R)(bdpp) [6]. Während letztere z.B. aus Ether/Ethanol kristallisierbar sind, werden die Iridiumkomplexe bei Zugabe von Alkoholen (MeOH, EtOH) zu ihren Lösungen in Et₂O, THF oder Toluol augenblicklich solvolytisch zerstört.

Tabelle 1 enthält ausgewählte ¹H-NMR-Daten sowie die ³¹P-Parameter der neuen Organyle. Die Verschiebungen der Phosphorresonanzen unterscheiden sich weder für die terminalen Ph₂P-Substituenten ($0.2 \le \delta \le 7.2$) noch für die PhP-Brücke ($-23.7 \le \delta \le -20.6$) merklich von denen des Chloroderivats I (δ (PPh₂) 2.7, δ (PPh) – 19.9). Diese Verhältnisse entsprechen denen der isoelektronischen Pt¹¹-Komplexe [Pt(X)(bdpp)]⁺ (X = Alkyl, Aryl: $-3.5 \le \delta$ (PPh₂) ≤ 2.1 , $-27.1 \le \delta$ (PPh) ≤ -23.5 ; X = Cl: δ (PPh₂) -3.7, δ (PPh) -20.8) [7], laufen den bei den analogen Rhodiumderivaten vorliegenden Gegebenheiten aber völlig zuwider: bei letzteren weisen nur in den Organokomplexen die Ph₂P-Gruppen ³¹P-Verschiebungen auf, welche bei niederem Feld ($12.5 \le \delta \le 19.6$) liegen als die der PhP-Fragmente ($-5.8 \le \delta \le 3.3$) [6]; in der Chloroverbindung wird dagegen die Diphenylphosphino-Resonanz mit δ

Verbindung		³¹ P-NMR ^a			¹ H-NMR ^{<i>b</i>}	
K =		$\delta(\text{PPh}_2)$	δ(PPh)	² J(PP) (Hz)	$\delta(\operatorname{ArC} H_3)$	$\delta[E(CH_3)_3]$
Cl	(I)	2.7	- 19.9	32.8		
CH ₂ CMe ₃	(II)	6.7	- 22.5	29.7		0.89
CH ₂ SiMe ₃	(III)	7.2	- 23.7	31.6		-0.14
2-MeC ₆ H ₄	(IV)	0.2	- 20.6	30.5	1.89	
4-MeC ₆ H₄	(V)	4.8	- 20.7	29.5	2.15	
2,4,6-Me ₂ C ₆ H ₂	(VI)	1.2	- 22.2	31.0	2.54	
,, 302	()				2.44	
					2,14	

³¹P- UND ¹H-NMR-DATEN DER IRIDIUMKOMPLEXE Ir(R)[PhP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂]

"δ in ppm; 36.44 MHz, I in THF; II-VI in Toluol. "90 MHz, C₆D₆-Lösungen.

8.0 bei höherem Feld beobachtet als das Phenylphosphino-Signal (δ 15.8) [8].

Während sich also in den Derivaten des 4*d*-Metalls Rhodium die Natur des *trans*-Liganden stark auf die Lage der Phenylphosphino-Resonanz auswirkt, scheinen die PhP-Verschiebungen in den bdpp-Komplexen der beiden 5*d*-Metalle Iridium und Platin von *trans*-Ligand-Effekten weitgehend unbeeinflusst zu bleiben. Die in den Ir¹- und Pt¹¹-Verbindungen relativ zu δ (PPh₂) stets zu beobachtende Hochfeldverschiebung der Phenylphosphino-Signale deuten wir durch die abschirmenden Beiträge der Sechsring-Chelate [9], die am Brückenphosphor naturgemäss stärker wirksam werden als an den endständigen P-Atomen.

Ahnlich wie in den bdpp-Derivaten erfahren auch in anderen Phosphinkomplexen von Metallen der zweiten Übergangsperiode die Phosphorkerne dann eine deutliche Entschirmung, wenn sie einem schwachen *trans*-Einfluss-Liganden wie z.B. Chlorid gegenüberstehen, und eine kräftige Abschirmung, wenn sie sich einem starken *trans*-Einfluss-Liganden, z.B. Alkyl oder PR₃, gegenübersehen [10-13]. Im 5*d*-Block sind diese *trans*-Ligand-Beiträge zur ³¹P-Verschiebung nivelliert [10-13], was dazu führt, dass beim Übergang von einem 4*d*- zu einem isostrukturellen 5*d*-Metall-Phosphinkomplex immer dasjenige Phosphoratom die relativ stärkste Hochfeld-Verschiebung $\delta(P_{5d}) - \delta(P_{4d})$ zeigt, welches entweder - wie im Apex einer tetragonalen Pyramide [14] - überhaupt keinem oder aber - wie z.B. in planaren Chlorokomplexen [5] - nur einem sehr schwachen *trans*-Einfluss-Liganden gegenübersteht.

Molekülstruktur von Ir(2-MeC₆H₄)(bdpp)

Für Iridium(I)-Komplexe des allgemeinen Typs $Ir(X)P_3$ existieren bislang keine Strukturdaten. Wir haben daher das *ortho*-Tolyl-Derivat IV, das wir aus Toluol bei -30° C in brauchbaren Einkristallen erhielten, mit Röntgenbeugungsmethoden untersucht. Der Gang und die wesentlichen Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 2–5 zusammengefasst. Ergänzendes Material (F_0/F_c -Listen, Zusammenstellungen der Temperaturfaktoren und Tabellen der berechneten H-Atomkoordinaten) können beim Korrespondenzautor angefordert werden.

TABELLE 2	

Raumgruppe		<i>P</i> 1 (triklin)
Zellparameter	а	1204.2(9) pm
	b	1574.9(7) pm
	с	2079.8(16) pm
	α	85.61(5)°
	β	87.79(6)°
	γ	70.44(5)°
	V	$3705 \times 10^6 \text{ pm}^3$
Summenformel		$C_{42}H_{44}IrP_{2}$ (846.0)
Moleküle je Zelle		4
Dichte		1.516 g cm^{-3}
λ (Mo- K_{a})		70.926 pm
$\mu(Mo-K_{a})$		35.98 cm ⁻¹
Kristallgrösse		$0.1 \times 0.2 \times 0.2$ mm
Messbereich		$4^{\circ} \leq 2\theta \leq 44^{\circ}$
unabhängige Reflexe		9001 (LP-korrigiert)
davon signifikant		7138 mit $ F_0 > 3\sigma(F_0)$
Lösung		Patterson-Synthese
Verfeinerung		Blockmatrix; Ir, P, Tolyl- und Trimethylen-C anisotrop, Phenyl-C
-		isotrop; Phosphin-Phenylringe als starre Gruppen (C-C 139.5 pm);
		H-Atome in geometrisch erzeugten Positionen (C-H 108 pm), $U_{\rm H} =$
		0.08.
R		0.070
<i>R</i>		0.092
Gewichtssetzung		$w = k/[\sigma^2(F_0) + gF_0^2]$; Werte der Koeffizienten nach dem letzten Zyklus: $k = 1.20$, $g = 0.0055$.

KRISTALISTRUKTURD	ATEN	VON	īν
KRISTALLSTRUKTURD	TTCL1	1011	

In der triklinen Elementarzelle befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, deren Ansichten in Fig. 1 dargestellt sind.

Die Koordinationsgeometrie von IV ist erwartungsgemäss nahezu planar. Die Ir-P-Bindungslängen in den *trans*-Ph₂P-Ir-PPh₂-Fragmenten, 226.8(4)-228.4(4)



Fig. 1. Ansichten der kristallographisch unabhängigen Moleküle 1 (links) und 2 (rechts) von IV.

LAGEPARAMETER VON IV (MOLEKÜL 1)

Atom	x/a	y/b	z/c	
Ir(1)	0.7742(1)	0.2181(1)	0.5103(1)	
P(11)	0.7183(3)	0.1960(3)	0.6147(2)	
P(12)	0.9543(3)	0.2087(3)	0.5437(2)	
P(13)	0.8154(3)	0.2449(2)	0.4049(2)	
C(11)	0.6136(13)	0.2195(9)	0.4796(7)	
C(12)	0.5172(14)	0.3027(13)	0.4685(8)	
C(13)	0.4041(17)	0.3001(23)	0.4513(10)	
C(14)	0.3849(22)	0.2204(22)	0.4465(11)	
C(15)	0.4772(24)	0.1411(20)	0.4540(10)	
C(16)	0.5891(14)	0.1364(12)	0.4710(7)	
C(17)	0.6826(20)	0.0481(13)	0.4815(9)	
C(18)	0.8306(14)	0.1117(12)	0.6661(8)	
C(19)	0.9452(15)	0.1310(15)	0.6692(8)	
C(110)	1.0177(14)	0.1190(12)	0.6072(9)	
C(111)	1.0771(13)	0.1787(14)	0.4845(8)	
C(112)	1.0531(14)	0.2312(13)	0.4199(9)	
C(113)	0.9665(13)	0.2035(11)	0.3786(7)	
C(114)	0.6726(14)	0.2967(8)	0.6606(6)	
C(115)	0.6482(14)	0.2953(8)	0.7267(6)	
C(116)	0.6174(14)	0.3750(8)	0.7585(6)	
C(117)	0.6111(14)	0.4561(8)	0.7241(6)	
C(118)	0.6355(14)	0.4575(8)	0.6580(6)	
C(119)	0.6663(14)	0.3778(8)	0.6263(4)	
C(120)	0.5912(8)	0.1565(6)	0.6305(5)	
C(121)	0.4808(8)	0.2175(6)	0.6134(5)	
C(122)	0.3819(8)	0.1900(6)	0.6180(5)	
C(123)	0.3934(8)	0.1015(6)	0.6396(5)	
C(124)	0.5038(8)	0.0404(6)	0.6567(5)	
C(125)	0.6027(8)	0.0679(6)	0.6521(5)	
C(126)	0.9781(11)	0.3074(7)	0.5756(6)	
C(127)	1.0539(11)	0.3014(7)	0.6261(6)	
C(128)	1.0691(11)	0.3794(7)	0.6460(6)	
C(129)	1.0083(11)	0.4633(7)	0.6155(6)	
C(130)	0.9325(11)	0.4693(7)	0.5650(6)	
C(131)	0.9174(11)	0.3914(7)	0.5451(6)	
C(132)	0.7469(8)	0.1983(5)	0.3462(5)	
C(133)	0.6431(8)	0.2520(5)	0.3159(5)	
C(134)	0.5914(8)	0.2157(5)	0.2711(5)	
C(135)	0.6435(8)	0.1257(5)	0.2566(5)	
C(136)	0.7473(8)	0.0721(5)	0.2870(5)	
C(137)	0.7990(8)	0.1084(5)	0.3318(5)	
C(138)	0.7701(10)	0.3654(6)	0.3772(4)	
C(139)	0.7042(10)	0.4287(6)	0.4194(4)	
C(140)	0.6637(10)	0.5203(6)	0.3993(4)	
C(141)	0.6890(10)	0.5486(6)	0.3369(4)	
C(142)	0.7548(10)	0.4853(6)	0.2946(4)	
C(143)	0.7954(10)	0.3937(6)	0.3148(4)	

Atom	x/a	y/b	z/c	
Ir(2)	0.1324(1)	0.2058(1)	0.0413(1)	
P(21)	-0.0493(3)	0.1972(2)	0.0677(2)	
P(22)	0.2021(3)	0.1517(2)	0.1408(2)	
P(23)	0.3108(3)	0.2140(2)	0.0091(2)	
C(21)	0.0722(13)	0.2657(12)	-0.0514(6)	
C(22)	0.0502(14)	0.3642(11)	-0.0625(8)	
C(23)	0.0116(17)	0.4102(13)	-0.1202(10)	
C(24)	-0.0004(19)	0.3628(17)	-0.1696(9)	
C(25)	0.0255(18)	0.2725(16)	-0.1640(10)	
C(26)	0.0609(13)	0.2267(10)	-0.1041(7)	
C(27)	0.0864(19)	0.1275(13)	- 0.0996(9)	
C(28)	-0.0542(13)	0.1104(10)	0.1301(7)	
C(29)	0.0038(14)	0.1149(12)	0.1936(7)	
C(210)	0.1386(13)	0.0788(10)	0.1903(7)	
C(211)	0.3565(14)	0.0769(10)	0.1471(7)	
C(212)	0.4479(13)	0.1116(9)	0.1149(7)	
C(213)	0.4414(13)	0.1186(9)	0.0405(7)	
C(214)	-0.1547(8)	0.3004(6)	0.0992(5)	
C(215)	-0.2442(8)	0.2994(6)	0.1435(5)	
C(216)	-0.3250(8)	0.3804(6)	0.1624(5)	
C(217)	-0.3162(8)	0 4626(6)	0.1369(5)	
C(218)	-0.2266(8)	0.4636(6)	0.0926(5)	
C(219)	-0.1459(8)	0.3825(6)	0.0738(5)	
C(220)	-0.1422(9)	0.1780(6)	0.0052(5)	
C(221)	-0.1989(9)	0.2489(6)	-0.0392(5)	
C(222)	-0.2693(9)	0.2357(6)	-0.0865(5)	
C(223)	-0.2828(9)	0.1516(6)	-0.0896(5)	
C(224)	-0.2261(9)	0.0806(6)	-0.0452(5)	
C(225)	-0.1557(9)	0.0000(0)	0.0022(5)	
C(226)	0.1958(8)	0.2378(6)	0.1976(5)	
C(220)	0.2817(8)	0.2370(0)	0.1976(5)	
C(227)	0.2017(0)	0.2201(0)	0.2458(5)	
C(220)	0.2704(8)	0.2933(6)	0.2838(3)	
C(223)	0.1755(8)	0.3726(0)	0.2610(3)	
C(230)	0.0075(0)	0.3643(0)	0.2334(3)	
C(231)	0.0967(8)	0.3171(0)	0.1934(3)	
C(232)	0.3403(10) 0.3486(10)	0.2100(5)	-0.0773(3)	
C(233)	0.3460(10)	0.2883(3)	-0.1136(3)	
C(234)	0.3732(10)	0.2849(5)	-0.1794(5)	
C(235)	0.377(10)	0.2039(5)	-0.2089(5)	
C(230)	0.3970(10)	0.1202(5)	-0.1726(5)	
C(237)	0.3710(10)	0.1290(3)	-0.1068(5)	
C(238)	0.3462(7)	0.3115(7)	0.0327(5)	
C(239)	0.2009(7)	0.3/19(1)	0.0053(5)	
C(240)	0.2605(7)	0.4519(7)	0.0851(5)	
C(241)	0.39/3(7)	0.4595(7)	0.0722(5)	
C(242)	0.4828(7)	0.3930(7)	0.0396(5)	
C(243)	0.4572(7)	0.3191(7)	0.0198(5)	

LAGEPARAMETER VON IV (MOLEKÜL 2)

pm, zeigen untereinander nur geringfügige Abweichungen, die sich eben oberhalb der Signifikanzgrenze bewegen. Gegenüber dem Mittelwert von $d(Ir-PPh_2)$, 227.5 pm, sind die *trans* zu Ir-C befindlichen Bindungen Ir(1)-P(12), 225.7(4) pm, und

Bindung	Länge	Atome	Winkel	
Ir(1)-P(11)	228.4(4)	P(11)-Ir(1)-P(12)	90.0(2)	
Ir(1)-P(12)	225.7(4)	P(11) - Ir(1) - P(13)	175.8(1)	
Ir(1)-P(13)	226.8(4)	P(12)-Ir(1)-P(13)	93.9(2)	
Ir(1)-C(11)	205.3(16)	P(11) - Ir(1) - C(11)	90.0(4)	
		P(12)-Ir(1)-C(11)	177.0(4)	
		P(13)-Ir(1)-C(11)	86.2(4)	
Ir(2) - P(21)	228.1(4)	P(21)-Ir(2)-P(22)	92.4(1)	
Ir(2) - P(22)	225.8(4)	P(21) - Ir(2) - P(23)	176.8(1)	
Ir(2)P(23)	226.9(4)	P(22) - Ir(2) - P(23)	90.6(1)	
Ir(2) - C(21)	212.1(13)	P(21) - Ir(2) - C(21)	90.7(5)	
/		P(22) - Ir(2) - C(21)	175.2(6)	
		P(23) - Ir(2) - C(21)	86.5(5)	

ZENTRALMETALL-LIGAND-BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND INTERLIGAND-BINDUNGS-WINKEL (°) VON IV

Ir(2)-P(22), 225.8(4) pm, verkürzt. In Hinblick auf den bindungsdehnenden Einfluss, den C-Donatoren auf *trans*-ständige Metall-Ligand-Bindungen allgemein nehmen, ist dies ein etwas überraschendes Ergebnis, zumal der *trans*-Einfluss von Arylgruppen auf M-P in den von uns bislang untersuchten Iridium- und Rhodiumkomplexen dem Einfluss, mit welchem P-Donatoren auf *trans*-M-P wirken, zumindest vergleichbar war [6,15]. Als mögliche Ursache für die Stauchung der Ir-PPh-Bindungen sehen wir Spannungen in den sechsgliedrigen Chelatringen an, die durch das grosse Zentralatom ins Spiel gebracht werden, durch ein Heranrücken des mittleren P-Atoms an das Komplexzentrum aber teilweise wieder kompensierbar sind.

Für den recht grossen Unterschied der Ir-C-Bindungslängen, 205.3(16) gegenüber 212.1(13) pm, dürften räumliche Kontakte zwischen dem jeweiligen Tolylliganden und den Ph_2P -Phenylresten verantwortlich zeichnen: während z.B. der Kontaktabstand C(11) · · · C(132), 313 pm, im Molekül 1 bereits bei einer 205 pm langen Ir-Tolyl-Bindung realisiert ist, wird im unabhängigen Molekül 2 eine mit 316 pm vergleichbare Entfernung zwischen den Kohlenstoffen C(21) und C(232) offenbar erst durch kräftige Dehnung des Metall-Tolyl-Abstandes auf 212 pm erreicht. Derartige bindungsaufweitende sterische Effekte wurden auch schon an einigen Rhodiumkomplexen des bdpp-Liganden beobachtet [6,16].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Inertgas in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren: Bruker WH 90 (TMS bzw. H₃PO₄ als externe Standards). Strukturanalyse: Syntex P2₁ (Bestimmung der Gitterkonstanten) und Hilger & Watts Y 290 (Sammlung der Reflexintensitäten). Rechenprogramme: SHELX [17] und SCHAKAL [18].

Standardsynthese der Alkyl- und Arylderivate Ir(R)(bdpp) mit $R = CH_2CMe_3$ (II), CH_2SiMe_3 (III), $2-MeC_6H_4$ (IV), $4-MeC_6H_4$ (V) und $2,4,6-Me_3C_6H_2$ (VI)

395 mg (0.5 mmol) IrCl(bdpp) [5] wurden in 150 ml Ether suspendiert und mit 0.75–1.0 mmol des jeweiligen Organolithiumreagenzes LiR bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach 2 h Rühren hatte sich die Hauptmenge der Chloroverbindung unter Bildung orangeroter Lösungen umgesetzt, die filtriert und unter Vakuum auf 5–10 ml eingeengt wurden. Zur Abscheidung der Komplexe II–VI aus den Reaktionsmischungen liess man diese zunächst einige Stunden bei 0°C und dann über Nacht bei – 30°C stehen. Die dabei erhaltenen orangen Niederschläge wurden nach Dekantieren des Lösungsmittels durch Rekristallisation aus Ether oder Toluol von mitgefallenem Lithiumchlorid gereinigt. Ausbeuten und Analysen: II, 0.21–0.24 g (51–58%). Gef.: C, 58.64; H, 5.79. C₄₁H₄₈IrP₃ (826.0) ber.: C, 59.62; H, 5.86%. III, 0.20–0.25 g (48–59%). Gef.: C, 56.72; H, 5.73. C₄₀H₄₈IrP₃Si (842.0) ber.: C, 57.06; H, 5.75%. IV, 0.12–0.15 g (28–35%). Gef.: C, 61.08; H, 5.28. C₄₃H₄₄IrP₃ (846.0) ber.: C, 61.05; H, 5.24%. V, 0.11 g (26%). Gef.: C, 61.04; H, 5.24. C₄₃H₄₄IrP₃ (846.0) ber.: C, 61.05; H, 5.24%. VI, 0.24–0.32 g (55–73%). Gef.: C, 61.31; H, 5.60. C₄₅H₄₈IrP₃ (874.0) ber.: C, 61.84; H, 5.54%.

Dank

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert und von der Firma Degussa mit einer grosszügigen Sachspende unterstützt.

Literatur

- 1 L. Dahlenburg, J. Organomet. Chem., 251 (1983) 347.
- 2 Th.E. Nappier Jr., D.W. Meek, R.M. Kirchner und J.A. Ibers, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 4194.
- 3 E. Arpac und L. Dahlenburg, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 146.
- 4 R. Uriarte, T.J. Mazanec, K.D. Tau und D.W. Meek, Inorg. Chem., 19 (1980) 79.
- 5 E. Arpac und L. Dahlenburg, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 672.
- 6 E. Arpac und L. Dahlenburg, J. Organomet. Chem., 241 (1983) 27.
- 7 K.D. Tau und D.W. Meek, Inorg. Chem., 18 (1979) 3574.
- 8 R. Mason und D.W. Meek, Angew. Chem., 90 (1978) 195; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 17 (1978) 183.
- 9 P.E. Garrou, Chem. Rev., 81 (1981) 229.
- 10 S.O. Grim, R.L. Keiter und W. McFarlane, Inorg. Chem., 6 (1967) 1133.
- 11 S.O. Grim und R.L. Keiter, Inorg. Chim. Acta, 4 (1970) 56.
- 12 C.A. Tolman, P.Z. Meakin, D.L. Lindner und J.P. Jesson, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 2762.
- 13 B.R. Steele und A. Pidcock, unveröffentlicht; zitiert in M.A. Cairns, K.R. Dixon und J.J. McFarland, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1975) 1159.
- 14 P.R. Hoffman und K.G. Caulton, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 4221.
- 15 L. Dahlenburg, K. von Deuten und J. Kopf, J. Organomet. Chem., 216 (1981) 113.
- 16 G.G. Christoph, P. Blum, W.C. Liu, A. Elia und D.W. Meek, Inorg. Chem., 18 (1979) 894.
- 17 G. Sheldrick, SHELX 76-Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England, 1976.
- 18 E. Keller, SCHAKAL-Ein FORTRAN-Programm f
 ür die graphische Darstellung von Molek
 ülmodellen, Universit
 ät Freiburg, Deutschland, 1981.