

METALLOORGANISCHE LEWIS-SÄUREN

XXIII *. HYDRIDO-IRIDIUM(III)-KOMPLEXE MIT SCHWACH KOORDINIERTEN ANIONEN UND DISTICKSTOFF ALS ABGANGSGRUPPEN **

HERBERT BAUER und WOLFGANG BECK*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, D-8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen, den 25. November 1985)

Summary

The oxidative addition of HBF_4 and $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ to the nitrogen complex *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{N}_2)\text{Cl}$ gives the hydrido iridium(III) complexes $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{N}_2)(\text{Cl})\text{Ir}(\text{H})\text{X}$ ($\text{X}^- = \text{FBF}_3^-, \text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9^-$) in which the two excellent leaving groups (X^- and N_2) can be successively substituted by weak and strong donors (H_2O , CH_3OH , CH_3COCH_3 , THF, CH_3CN , CO, C_2H_4 , PPh_3 ; dithiocarbamate, valinate). $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{L})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{H})\text{FBF}_3$ ($\text{L} = \text{CO}$, N_2) catalyze the isomerization of 1,2-diphenyl- and phenyloxirane to diphenyl and phenyl acetaldehyde, respectively.

Zusammenfassung

Die oxidative Addition von HBF_4 und $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ an den Stickstoff-Komplex *trans*- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{N}_2)\text{Cl}$ liefert die Hydridoiridium(III)-Verbindungen $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{N}_2)(\text{Cl})\text{Ir}(\text{H})\text{X}$ ($\text{X}^- = \text{FBF}_3^-, \text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9^-$), in denen sich die zwei ausgezeichneten Abgangsgruppen (X^- und N_2) durch schwache und starke Donoren (H_2O , CH_3OH , CH_3COCH_3 , THF, CH_3CN , CO, C_2H_4 , PPh_3 ; Dithiocarbamat, Valinat) stufenweise substituierten lassen. $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{L})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{H})\text{FBF}_3$ ($\text{L} = \text{CO}$, N_2) katalysieren die Isomerisierung von 1,2-Diphenyl- und Phenyloxiran zu Diphenyl- bzw. zu Phenylacetaldehyd.

Einleitung

Metallkomplexe mit schwach gebundenen Anionen (z.B. BF_4^- , CF_3SO_3^-) als Liganden sind wegen ihrer Reaktivität auch gegenüber schwachen Nucleophilen

* XXII. Mitteilung siehe Ref. 1.

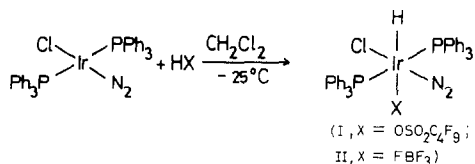
** Herrn Prof. Dr. Erwin Weiss zum 60. Geburtstag am 9.7.1986 gewidmet.

interessante Ausgangsverbindungen in der metallorganischen Chemie. Zur Darstellung solcher Komplexe eignet sich auch die oxidative Addition von RX an d^8 -Komplexe. So setzen sich planare Iridium(I)-Komplexe vom Vaska-Typ mit RX ($R = H, HOEt_2, CH_3, (CH_3)_3O$; $X = BF_4, FSO_3, CF_3SO_3, C_4F_9SO_3$) zu oktaedrischen Iridium(III)-Verbindungen um, in denen die schwach koordinierten Anionen leicht durch andere Liganden substituiert werden können [2,3].

Wie *trans*- $L_2Ir(CO)Cl$ geht auch der von Collman et al. [4] beschriebene analoge Distickstoff-Komplex zahlreiche oxidative Additionsreaktionen ein, die vor allem von Blake, Kubota et al. untersucht wurden [5]. In der Regel wird dabei der N_2 -Ligand abgespalten, wobei Lewis-saure fünf-fach koordinierte Iridium(III)-Komplexe entstehen [6]. Nur in wenigen Fällen bleibt bei der oxidativen Addition an $L_2Ir(N_2)Cl$ der N_2 -Ligand gebunden [7,8]. Trifluormethan- und Fluorsulfonsäuremethylester addieren sich an $L_2Ir(N_2)Cl$ unter Bildung von sechs-fach koordinierten Methyl-Iridium(III)-Komplexen $L_2(N_2)(Cl)Ir(CH_3)(OSO_2CF_3)$ bzw. $L_2(N_2)(Cl)Ir(CH_3)(OSO_2F)$ [7]. Aus diesen Verbindungen wurden durch Substitution des Sulfonat-Liganden unter Eliminierung von N_2 reaktive fünf-fach koordinierte 16-Elektronen-Komplexe erhalten [7].

Ergebnisse und Diskussion

Wie bereits kurz berichtet [9], lassen sich bei der Umsetzung von *trans*- $(Ph_3P)_2Ir(N_2)Cl$ mit Nonafluorbutansulfonsäure bzw. Tetrafluoroborsäure-Etherat die Komplexe I und II isolieren:



Im IR-Spektrum von I und II werden wie bei den Methyl(distickstoff)-Iridium(III)-Komplexen $L_2(N_2)(Cl)Ir(CH_3)(X)$ ($X = OSO_2CF_3, OSO_2F$) [7] die $\nu(N_2)$ -Banden bei ungewöhnlich hohen Wellenzahlen gefunden (Tab. 1). Diese sind – abgesehen von N_2 -Verbindungen, die durch Matrixmethoden oder Chemisorption von N_2 nachgewiesen wurden [8] – die höchsten N_2 -Frequenzen für koordinierten Distickstoff und zeigen eine – wegen geringer $Ir^{III}-N_2$ -Rückbindung – schwache $Ir-N_2$ -Bindung an. Aus I und II wird daher in Lösung bereits bei Raumtemperatur N_2 abgespalten. Festes und sorgfältig von Spuren von Methylchlorid befreites II ist jedoch – unter Ausschluss von Feuchtigkeit (vgl. unter A) – bis $60^\circ C$ stabil. Die Koordination der Anionen $OSO_2C_4F_9^-$ und BF_4^- in I bzw. II lässt sich im IR-Spektrum an Hand der Aufspaltung der $\nu(SO_3)$ - bzw. $\nu(BF_4)$ -Banden [10] eindeutig erkennen (Tab. 1).

Das Hydridwasserstoffatom in I und II ist, wie aus der bei hohen Wellenzahlen liegenden $\nu(Ir-H)$ -Bande und der starken Hochfeldverschiebung des 1H -NMR-Signals hervorgeht, sehr fest an das Metall gebunden. Insbesondere II verfügt über zwei ausgezeichnete Abgangsgruppen, die auch stufenweise substituiert werden können, wobei zwei Reihen von Reaktionen auftreten können:

(A) Durch Substitution von Tetrafluoroborat in II mit Neutralliganden bei tiefen Temperaturen werden kationische Distickstoff-Komplexe erhalten, die auf anderem Wege nicht zugänglich sind.

TABELLE 1

SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON I BIS XIV UND EINIGEN VERGLEICHVERBINDUNGEN (IR in Nujol; $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_2 bezogen auf CHDCl_2 , 5.33 ppm)

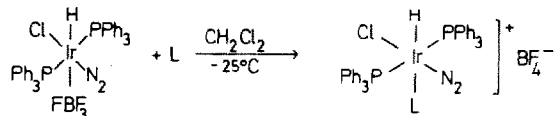
Verbindung	$\nu(\text{N}_2)$	$\nu(\text{IrCl})$	$\nu(\text{IrH})$	$\nu(\text{Lig.})$	$\delta(\text{IrH})$	$J(^3\text{H-PtIrH})$ (Hz)	$\delta(\text{Lig.})$	$[\delta\text{Lig.}(\text{frei})]$
$(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2)(\text{Cl})\text{Ir}[4]$	2105	325						
$(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2)(\text{Cl})(\text{mal})\text{Ir}$	2190							
I	2215	320						
	2222	338	2310	1310 (A''), 1212 (A') 1038 (A')(SO)	-25.8t ^b	12.1		
II	2229	349	2310	1129 (E), 908 (A_1) 740 (A_1)(BE_4)	-30.3m ^b			
III	2215	349	2301	3420, 3350 (OH) 1105, 1053, 971	-24.7t ^b	11.5	3.91	1.51
IV	2225	352	2255	3370 (OH)				
V	-	-	-	-	-24.9t ^b	11.3	2.21 (CH_3)	3.50
VI	-	-	-	-	-25.7t ^b	11.0	1.58 (CH_3)	2.07
	-	-	-	-	-25.8t ^b	11.9	3.32; 1.39 (CH_2)	3.75; 1.85
VII	-	-	-	-	-19.0t	11.0	1.94 (CH_3)	1.97
VIII	2177 ^a	339	2265 ^a	2090 (CO)	-9.3t	11.3	-	
IX	-	-	-	-	-8.8 ^c		4.4 (CH_2)	5.38
XIa	-	290	2220	-			-	
XIb	-	-	-	-				
XII	-	340	2295	1634, 1673 (CO)	-21.2q	16	1.24; 1.92	
XIII	-	315	2250	2290, 2310 (CN)	-29.8t	14	1.55; 1.90	
XIV	-	274	2150	1505 (CN)	-20.7t	12.4	0.68; 0.78	
	-	310	2142	3325, 3275 1649, 1371 (CO) 1581 (NH_2)	-18.7t	14	-0.11; -0.31	
XV	-	-	-	-	-18.9t	15.9	3.01; 3.10 1.6-2.1	

^a Vermutlich Kopplung von N_2 mit IrH. ^b Gemessen bei 240 K. ^c Im Gemisch mit III bei 240 K.

(B) Durch Abspaltung von N_2 wird eine weitere Koordinationsstelle frei, die für Reaktionen zur Verfügung steht.

A. Kationische Hydrido-distickstoff-iridium(III)-Komplexe aus II und Neutral-Liganden

Bei tiefen Temperaturen wird das koordinierte Tetrafluorborat in II rasch durch die angegebenen Neutralliganden L ohne Eliminierung von N_2 substituiert. Der Aqua-Komplex III entsteht aus II in einer wasserhaltigen Argon-Atmosphäre.



Nr.	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
L	H_2O	CH_3OH	CH_3COCH_3	THF	CH_3CN	CO	C_2H_4

Die ionischen Komplexe III–IX sind in Methylenchlorid wesentlich besser löslich als II [11]. V, VI, VII und IX konnten in Lösung 1H -NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

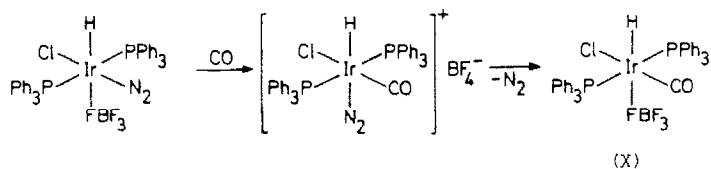
Die Aufspaltung der $\nu(BF_4)$ -Banden im IR-Spektrum von III (Tab. 1) lässt auf Wasserstoffbrücken zwischen dem BF_4^- -Ion und dem Aqua-Liganden schließen, wie sie im analogen Carbonyl-Komplex $[(Ph_3P)_2(CO)(Cl)Ir(H)(OH_2)]^+ BF_4^-$ durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurden [12]. Auch für IV deutet eine schwache



Aufspaltung der $\nu(BF_4)$ -Bande auf Wasserstoffbrücken $IrO-H \cdots FBF_3$ hin.

Wie bei den entsprechenden Carbonyl-Komplexen $[(Ph_3P)_2(CO)(Cl)Ir(H)L]^+$ [13] ist auch in III–VII die chemische Verschiebung des Hydridwasserstoffatoms vom *trans*-ständigen Liganden L abhängig. $\delta(IrH)$ ändert sich praktisch linear mit der Elektronegativität des Donoratoms von L. Die $\nu(IrH)$ -Bande ist häufig, besonders bei hohen Wellenzahlen, nur wenig intensiv und kann nicht immer zugeordnet werden. Die $\nu(IrCl)$ -Absorption, ein in der Literatur häufig verwendetes Kriterium für die Zuordnung der Struktur von Iridium(III)-Komplexen [7,14,3] liegt im Bereich über 320 cm^{-1} , wenn Cl "trans" zu einem schwachen σ -Donor, wie N_2 , angeordnet ist. Bei stärkeren Donoren erscheint die $\nu(IrCl)$ -Bande meist deutlich unter 300 cm^{-1} . Eine *trans*-H-Cl-Struktur in den Verbindungen III, IV und VIII lässt sich deshalb ausschließen. Mit Pyridin wird aus I Tetrafluoroborsäure reaktiv eliminiert, wobei $(Ph_3P)_2Ir(N_2)Cl$ und $C_5H_5NH^+ BF_4^-$ entstehen.

Kohlenmonoxid substituiert bei -40°C rasch den BF_4^- , nicht jedoch den N_2 -Liganden, unter Bildung von VIII. Bei Raumtemperatur wird aus festem VIII Stickstoff abgespalten; die entstehende Koordinationslücke wird durch Bindung des BF_4^- -Ions wieder geschlossen. Im IR-Spektrum kann dieser Vorgang am Verschwinden der Banden von VIII und am Auftauchen der $\nu(CO)$ - (2060 cm^{-1}) und $\nu(BF_4)$ -Banden ($910, 1120 \text{ cm}^{-1}$) von X verfolgt werden. Die IR-Daten von X stimmen mit der aus *trans*- $(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl$ und HBF_4 -Etherat erhaltenen Verbindung [3] überein.

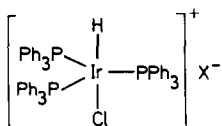


B. Reaktionen von II unter Eliminierung von Stickstoff

Die Struktur des bei Raumtemperatur aus II unter N_2 -Abspaltung entstehenden Produktes konnten wir bisher nicht bestimmen (vgl. auch Lit. 7). II zeigt katalytische Aktivität, die auf eine koordinativ ungesättigte Zwischenstufe schließen lässt. So wird in Gegenwart von II Cyclohexen in CH_2Cl_2 (Molverhältnis Cyclohexen/II = 200; 1 bar H_2) mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 60 mol/mol (Kat) · h zu Cyclohexan hydriert. Eine weit höhere Aktivität bei der homogenen katalytischen Hydrierung von Olefinen wurde mit $[(COD)Ir(PR_3)(pyr)]^+ BF_4^-$ festgestellt [15]. Wie andere Metallkomplexe [16] katalysiert II die Isomerisierung von 1,5-Cyclooctadien zu 1,3-COD, die vermutlich über Hydrido-Olefin- und Olefin-Alkyl-Zwischenstufen verläuft [17].

trans-1,2-Diphenyloxiran und Phenylloxiran werden in Gegenwart von II oder von $(Ph_3P)_2(CO)(Cl)Ir(R)FBF_3$ ($R = H, CH_3$) in CH_2Cl_2 -Lösung, wie mit anderen Komplexen schon beobachtet [18], zu Diphenyl- bzw. Phenylacetaldehyd isomerisiert.

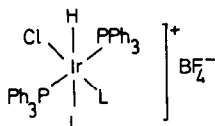
Triphenylphosphan reagiert mit I und II schon bei tiefen Temperaturen unter Substitution des BF_4^- bzw. $SO_3C_4F_9^-$ und des N_2 -Liganden und Bildung von XI, während mit Bis(diphenylphosphino)ethan die bekannten [19] Komplexe $[(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2Ir(H)(Cl)]^+ X^-$ entstehen.



(XI a: $X = SO_3C_4F_9^-$;

XI b: $X = BF_4^-$)

Bei der Reaktion von II mit Aceton und Acetonitril wird zunächst das BF_4^- -Anion unter Bildung von V bzw. VII, N_2 erst beim Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur substituiert. Die Substitution erfolgt also in zwei Stufen. Auf diese Weise konnten die kationischen Bis(solvens)-Komplexe XII und XIII erhalten werden.

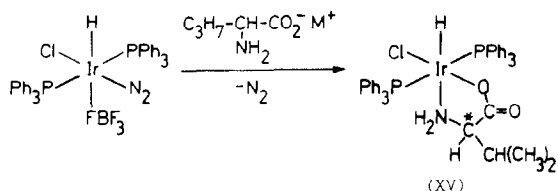
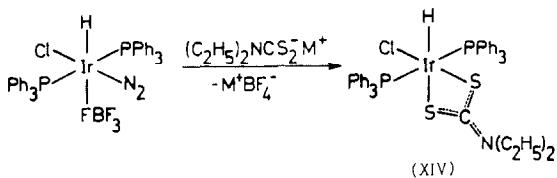


(XII : $L = CH_3COCH_3$;

XIII : $L = CH_3CN$)

Der Nachweis der Struktur von XII und XIII gelingt mit Hilfe der 1H -NMR-Spektren. Sie zeigen jeweils zwei Singulets für die Methylprotonen der Solvens-Liganden. Das Hydridwasserstoffatom wird durch Kopplung mit den beiden äquivalenten Phosphoratomen jeweils zu einem Triplett aufgespalten. Die Lage der Signale ist, wie bei den monosubstituierten Verbindungen, deutlich von der Elektronegativität des Donoratoms des Solvensmoleküls abhängig. Kationische Bis(solvens)-Komplexe der Zusammensetzung $[(PPh_3)_2(H)_2Ir(Solv)_2]^+ BF_4^-$ erhielten Crabtree et al. bei der Umsetzung von $[(PPh_3)_2(COD)Ir]^+ BF_4^-$ mit H_2 in dem entsprechenden Lösungsmittel ($Solv = CH_3CN, CH_3COCH_3$) [20]. Die Lage

ihrer $\delta(\text{IrH})$ -Signale und der $\nu(\text{CO})$ - bzw. $\nu(\text{CN})$ -Banden der koordinierten Solvensmoleküle ist ähnlich wie in XII und XIII. II liefert bei der Reaktion mit den zweizähligen Dithiocarbamat- und Valinat-Anionen bei tiefer Temperatur Substitutionsprodukte, die erst beim Erwärmen auf Raumtemperatur unter Abspaltung von N_2 in die Chelatkomplexe XIV und XV übergehen.



Mit *trans*-Anordnung der Phosphanliganden, die bei Vaska-Addukten stets auftritt, ist für XIV nur die angegebene Struktur möglich. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint das Hydridwasserstoffatom wegen Kopplung mit den beiden äquivalenten Phosphoratomen als Triplett. Die beiden Ethylgruppen des *N,N*-Diethyldithiocarbamat-Liganden ergeben Signale bei verschiedener chemischer Verschiebung (siehe Tab. 1), da die Rotation um die C–N-Bindung durch den Doppelbindungscharakter verhindert wird. Der verwandte Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{H})_2\text{Ir}(\text{S}_2\text{CNET}_2)$ [21] zeigt ähnliche spektroskopische Daten wie XIV.

Die Koordination des L-Valinat-Ions über das N- und ein O-Atom in XV wird durch die Absenkung der $\nu(\text{NH})$ -Banden und die im Vergleich zum freien Ion grössere Aufspaltung der $\nu(\text{CO})$ -Banden bewiesen (s. Tab. 1). Niedrige Lage der $\nu(\text{NH})$ - und die starke Aufspaltung der $\nu(\text{CO})$ -Banden sprechen für eine relativ starke Ir–O- und eine relativ schwache Ir–N-Bindung im Chelatkomplex [22].

Experimenteller Teil

Arbeitsmethodik

Alle Umsetzungen wurden in ausgeheizten Schlenk-Gefäßen unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden [23] gereinigt und absolutiert und unter Schutzgas aufbewahrt. Zur Entfernung von Wasser- und Sauerstoffspuren wurde das verwendete Spezial-Argon (Fa. Linde AG) nach Druckreduzierung auf 300 Torr durch eine Säule mit Chrom(II)-oxid auf Silicagel [24] (5×90 cm) und zwei in Serie geschaltete Säulen (4×80 cm) mit Molekularsieb 4 \AA (Fa. Merck) geleitet. Der Überdruck wurde mit einem weiteren Reduzierventil auf 60 Torr und der Durchfluss an jedem einzelnen Anschluss durch eine Glaskapillare auf $1.0\text{--}1.3 \text{ l min}^{-1}$ begrenzt.

Zur Trennung fest-flüssiger Substanzgemische unter Schutzgas erwies sich eine Laborzentrifuge (Macrofuge 6-4, Fa. Heraeus-Christ) mit Polyamideinsätzen zur Aufnahme der Glasgefäße als sehr vorteilhaft.

Chloro-distickstoff-hydrido-nonafluorbutansulfonato-bis(triphenylphosphan)-iridium(III) (I)

760 mg $(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2)(\text{Cl})\text{Ir}$ [4] (0.97 mmol) werden in 8 ml CH_2Cl_2 suspendiert und auf -20°C gekühlt. Nach der Zugabe von 0.173 ml $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ (0.97 mmol) und Rühren bei -20°C entsteht eine klare braungelbe Lösung. Nach 40 Min werden langsam 30 ml n-Pentan zur Lösung getropft. Der blassgelbe Niederschlag wird in der Kälte abzentrifugiert und nach Abgiessen der Mutterlauge zweimal mit je 10 ml kaltem (-20°C) n-Pentan gewaschen. I wird bei -15 bis -10°C 7 h am Hochvak. getrocknet. Ausb. 850 mg (81%). (Gef.: C, 43.61; H, 2.96; N, 2.09. $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{ClF}_9\text{IrN}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{S}$ ber.: C, 44.47; H, 2.89; N, 2.59%. Molmasse 1080.4).

Chloro-distickstoff-hydrido-tetrafluorborato-bis(triphenylphosphan)-iridium(III) (II)

1.36 g $(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2)(\text{Cl})\text{Ir}$ [4] (1.74 mmol) werden in 12 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Zu der auf -25°C gekühlten Suspension werden 0.260 ml HBF_4 -Etherat (1.89 mmol) gegeben und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Der gelbliche Niederschlag wird in der Kälte abzentrifugiert und dreimal mit je 8 ml kaltem (-25°C) CH_2Cl_2 gewaschen. Schliesslich wird der farblose Festkörper in der Kälte dreimal mit je 10 ml kaltem n-Pentan gewaschen und 8 h bei -20 bis 0°C am Hochvak. getrocknet. Ausb.: 1.44 g (95%). (Gef.: C, 49.97; H, 4.78; N, 3.12. $\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{BClF}_4\text{IrN}_2\text{P}_2$ ber.: C, 49.81; H, 3.60; N, 3.23%. Molmasse 868.1).

Aqua-chloro-distickstoff-hydrido-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)-tetrafluorborat (III)

Ein Schlenkrohr mit 80 mg II (0.09 mmol) wird evakuiert und mit einer H_2O -gesättigten Argon-Atmosphäre belüftet. Nach fünf Tagen bei -20°C im Kühlschrank wird das farblose Produkt 5 h bei 0°C am Hochvak. getrocknet. Ausb.: quantitativ.

Chloro-distickstoff-hydrido-methanol-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)-tetrafluorborat (IV)

100 mg II (0.12 mmol) werden in 5 ml kaltem (-25°C) CH_2Cl_2 suspendiert und 0.005 ml CH_3OH (0.13 mmol) zugegeben. Es entsteht sofort eine klare, farblose Lösung. Nach 10 Min wird aus der bei -25°C gerührten Lösung durch langsame Zugabe von 20 ml n-Pentan IV als farbloser Niederschlag ausgefällt. Dieser wird in der Kälte abzentrifugiert, mit 10 ml kaltem n-Pentan gewaschen und 5 h bei -15 bis -5°C am Hochvak. getrocknet. Ausb.: 100 mg (92%). (Gef.: C, 48.79; H, 4.29; N, 3.28. $\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{BClF}_4\text{IrN}_2\text{OP}_2$ ber.: C, 49.37; H, 3.92; N, 3.11%. Molmasse 900.1).

Umsetzung von II mit L (L = Aceton, Tetrahydrofuran, Acetonitril)

Im NMR-Versuch werden dabei die Solvens-Komplexe V (L = Aceton), VI (L = Tetrahydrofuran) und VII (L = Acetonitril) erhalten.

(a) *L = Aceton.* 40 mg II (0.05 mmol) werden in einem 5 mm-NMR-Rohr in 0.45 ml CD_2Cl_2 bei -35°C suspendiert und 0.006 ml Aceton (0.08 mmol) zugegeben. Beim Schütteln entsteht rasch eine klare, blassgelbe Lösung.

(b) *L = Tetrahydrofuran.* Analog werden 44 mg II (0,05 mmol) und 0.006 ml Tetrahydrofuran (0.07 mmol) bei -35°C in 0.45 ml CD_2Cl_2 umgesetzt.

(c) *L = Acetonitril.* Bei der analogen Umsetzung von 52 mg II (0.06 mmol) mit 0.006 ml Acetonitril (0.11 mmol) bei -35°C in 0.45 ml CD_2Cl_2 erhält man eine farblose Lösung von VII.

Carbonyl-chloro-distickstoff-hydrido-bis(triphenylphosphan)iridium(III)-tetrafluoroborat (VIII)

450 mg II (0.52 mmol) werden in 8 ml vorgekühltem CH_2Cl_2 bei -35°C suspendiert. Das Schlenkrohr wird evakuiert und mit CO (1 bar) belüftet. Aus der kräftig gerührten Suspension entsteht innerhalb von 30 Min eine klare, farblose Lösung. VIII wird durch Zugabe von 25 ml vorgekühltem n-Pentan ausgefällt. Der farblose Niederschlag wird in der Kälte abzentrifugiert, zweimal mit je 10 ml kaltem n-Pentan gewaschen, 4 h bei -15°C am Hochvak. getrocknet und anhand der spektroskopischen Daten identifiziert. Ausb.: 400 mg (86%).

Chloro-distickstoff-ethylen-hydrido-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)-tetrafluoroborat (IX)

270 mg II (0.31 mmol) werden in 7 ml kaltem CH_2Cl_2 suspendiert und bei -40°C mit Ethylen umgesetzt. Dazu wird das Schlenkrohr evakuiert und mit Ethylen belüftet. Innerhalb von einigen Minuten entsteht eine klare, farblose Lösung. Nach 30 Min wird durch Zugabe von 20 ml kaltem n-Pentan IX als farbloser Niederschlag ausgefällt. Die zunächst teilweise ölige Substanz kristallisiert beim längeren Rühren bei -30°C zu einem farblosen Pulver. Der Niederschlag wird in der Kälte abzentrifugiert und bei -25 bis -20°C am Hochvak. getrocknet. Ausb.: 240 mg (86%).

Chloro-hydrido-tris(triphenylphosphan)-iridium(III)-nonafluorbutansulfonat (XIa)

500 mg I (0.58 mmol) werden bei -25°C in 10 ml CH_2Cl_2 suspendiert und 310 mg Triphenylphosphan (1.18 mmol) zugegeben. Die entstehende rote Lösung wird aus dem Kühlbad genommen und bei Raumtemperatur 40 ml n-Pentan zugegeben. Dabei fällt ein hellrotes Öl aus, das nach längerem Rühren kristallisiert. Der blass orange-gelbe Niederschlag wird abzentrifugiert, viermal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und 3 h am Hochvak. getrocknet. Ausb.: 670 mg (88%). (Gef.: C, 53.50; H, 3.62. $\text{C}_{58}\text{H}_{46}\text{ClF}_9\text{IrO}_3\text{P}_3\text{S}$ ber.: C, 52.99; H, 3.53%. Molmasse 1314.6).

Auf die gleiche Weise wurde aus II und Triphenylphosphan $[(\text{PPh}_3)_3(\text{Cl})(\text{H})\text{Ir}]^+ \text{BF}_4^-$ (XIb) dargestellt.

Chloro-bis(diphenylphosphino)ethan-hydrido-iridium(III)-tetrafluoroborat

400 mg II (0.46 mmol) werden in 8 ml kaltem (-25°C) CH_2Cl_2 suspendiert und 450 mg trockenes 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (1.13 mmol) zugegeben. Die entstehende klare, hellrote Lösung wird 0.5 h bei -25°C gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird durch Zugabe von 30 ml n-Pentan ein blassgelber Niederschlag ausgefällt, der dreimal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und 3 h am Hochvak. getrocknet wird. Ausb.: 420 mg. (Gef.: C, 56.83; H, 4.67. $\text{C}_{52}\text{H}_{49}\text{BClF}_4\text{IrP}_4$ ber.: C, 56.15; H, 4.44%. Molmasse 1112.3).

Auf die gleiche Weise wurde aus 360 mg I (0.34 mmol) und 400 mg 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan $[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{Cl})(\text{H})\text{Ir}]^+ \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ dargestellt.

Bis(aceton)-chloro-hydrido-bis(triphenylphosphan)-iridium(III)-tetrafluoroborat (XII)

Bei -25°C werden 95 mg II (0.11 mmol) in 4 ml kaltem CH_2Cl_2 suspendiert und 0.020 ml Aceton (0.27 mmol) mit der Pipette zugegeben. Es entsteht rasch eine klare, farblose Lösung. Diese wird 30 Min bei -25°C , dann 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Aus der blassgelben Lösung wird durch Zugabe von 10 ml n-Pentan ein

farbloser Niederschlag ausgefällt. Dieser wird abzentrifugiert, zweimal mit je 5 ml n-Pentan gewaschen und 4 h am Hochvak. getrocknet. Ausb.: 70 mg (67%). (Gef.: C, 50.42; H, 4.31. $C_{42}H_{43}BClF_4IrO_2P_2$ ber.: C, 52.76; H, 4.53. Molmasse 956.2).

Bis(acetonitril)-chloro-hydrido-bis(triphenylphosphan)iridium(III)-tetrafluoroborat (XIII)

Zu einer Suspension von 490 mg II (0.56 mmol) in 7 ml kaltem ($-30^{\circ}C$) CH_2Cl_2 werden langsam 0.20 ml Acetonitril (3.4 mmol) gegeben. Es entsteht rasch eine klare Lösung, die nach 30 Min aus dem Kühlbad genommen und bei Raumtemperatur 10 h weitergerührt wird. Dabei fällt XIII als farbloser Niederschlag aus, der abzentrifugiert, dreimal mit je 3 ml CH_2Cl_2 gewaschen und 4 h am Hochvak. getrocknet wird. Ausb.: 320 mg (62%). (Gef.: C, 53.32; H, 4.19; N, 3.00. $C_{40}H_{37}BClF_4IrN_2P_2$ ber.: C, 52.10; H, 4.04; N, 3.04%. Molmasse 922.2).

Chloro-N,N-diethyldithiocarbamato-hydrido-bis(triphenylphosphan)-iridium(III) (XIV)

Zu einer Suspension von 270 mg II (0.31 mmol) in 10 ml kaltem ($-30^{\circ}C$) CH_2Cl_2 werden 57 mg völlig trockenes Natrium-N,N-Diethyldithiocarbamat (0.33 mmol) gegeben und gerührt. Nach 1.5 h wird die dabei entstandene gelbe Suspension aus dem Kühlbad genommen und bei Raumtemperatur weitergerührt. Zu der erhaltenen gelben Lösung werden 20 ml n-Pentan gegeben. Der dabei ausgefallene Niederschlag wird nach kurzem Rühren in einer Fritte von der gelben Lösung abgetrennt. Aus der Lösung fällt XIV bei Zugabe von weiteren 20 ml n-Pentan und Kühlen auf $-10^{\circ}C$ als hellgelbes Pulver aus. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mit 10 ml n-Pentan gewaschen und 3 h am Hochvak. getrocknet. Ausb.: 200 mg (72%). (Gef.: C, 50.86; H, 4.58; N, 161; S, 7.13. $C_{41}H_{41}ClIrNP_2S_2$ ber.: C, 54.62; H, 4.58; N, 1.55; S, 7.11%. Molmasse 901.5).

Chloro-hydrido-bis(triphenylphosphan)-valinato-iridium(III) (XV)

290 mg II (0.334 mmol) und 48 mg völlig trockenes Natrium-Valinat (0.35 mmol; aus L-Valin und einer äquivalenten Menge 0.1-molarer NaOH hergestellt) werden in ein Schlenkrohr eingewogen und im Kühlbad 8 ml vorgekühltes CH_2Cl_2 zugegeben. Bei $-25^{\circ}C$ wird die farblose Suspension 4 Tage gerührt. Dann wird das Schlenkrohr aus dem Kühlbad genommen und 5 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Zu der trüben gelben Lösung werden 15 ml n-Pentan pipettiert und der ausgefallene Niederschlag über eine G4-Fritte abfiltriert. Zu der gelben Lösung werden weitere 10 ml n-Pentan gegeben. Langsam fallen hellgelbe Kristalle von XV aus. Die Mutterlauge wird abpipettiert, die Kristalle mit 10 ml n-Pentan gewaschen und 1 h am Hochvak. getrocknet. Ausb.: 60 mg (21%). Schmpkt. $160^{\circ}C$ (Zers.). (Gef.: C, 54.76; H, 4.67; N, 1.58. $C_{41}H_{41}ClIrNO_2P_2$ ber.: C, 56.64; H, 4.75; N, 1.61%. Molmasse 869.4).

Katalytische Hydrierung von Cyclohexen mit II

75 mg II (0.086 mmol) werden in ein Schlenkrohr eingewogen und in 4 ml kaltem CH_2Cl_2 suspendiert. 1.90 ml (18.7 mmol) Cyclohexen werden zugegeben. Das Schlenkrohr wird evakuiert, mit H_2 belüftet, an eine Gasbürette angeschlossen und aus dem Kühlbad in ein Wasserbad von $24^{\circ}C$ gestellt. Aus der Suspension entsteht eine hellgelbe Lösung. Die Hydrierung erfolgt in der kräftig gerührten Lösung bei einem H_2 -Druck von 1 bar. Der Verbrauch wird an der Gasbürette abgelesen und

gegen die Zeit aufgetragen. Die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion beträgt 60 mol/mol (Kat.) · h. Der Umsatz wird anhand des H₂-Verbrauchs zu 98% bestimmt. Der Katalysator wird mit 10 ml n-Pentan ausgefällt. Aus der Mutterlauge werden die Lösungsmittel abgezogen, Cyclohexan wird abdestilliert und durch sein ¹H-NMR-Spektrum nachgewiesen.

Isomerisierung von 1,5-Cyclooctadien mit II

150 mg II (0.17 mmol) werden in 7 ml kaltem CH₂Cl₂ suspendiert und bei –25°C 0.68 ml 1,5-Cyclooctadien (5.55 mmol) zugegeben. Das Schlenkrohr wird aus dem Kühlbad genommen und bei Raumtemperatur gerührt. Bereits nach 20 Min wird anhand des IR-Spektrums in der roten Lösung nur noch zum 1,3-Cyclooctadien isomerisiertes Diolefin gefunden. Dieses wird durch Ausfällen des Katalysators mit n-Pentan, Abziehen der Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum und Destillation des flüssigen Rückstandes im Ölpumpenvakuum rein isoliert und durch sein ¹H-NMR-Spektrum nachgewiesen.

Isomerisierung von Oxiranen

Zu etwa 20 mg (Ph₃P)₂(CO)(Cl)Ir(H)FBF₃ [3] suspendiert in 3 ml Dichlormethan werden 178 mg *trans*-1,2-Diphenyloxiran gegeben und 5 Min gerührt. Durch Zugabe von Pentan wird der Iridium-Komplex gefällt und die Lösung dekantiert. Die Lösung wird im Vakuum eingeeengt und der Rückstand i.Hochvak. destilliert. Das Destillat wird ¹H-NMR- und IR-spektroskopisch als Diphenylacetaldehyd identifiziert. Ebenso lässt sich Styroloxid (1 ml) in 8 ml CH₂Cl₂ mit 24 mg (Ph₃P)₂(CO)(Cl)Ir(CH₃)FBF₃ [3] innerhalb 1 h quantitativ zum Phenylacetaldehyd isomerisieren. Analog wurden entsprechende Umsetzungen mit II durchgeführt.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir herzlich für grosszügige Förderung.

Literatur

- 1 W. Beck, W. Sacher und U. Nagel, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 D. Strobe und D.F. Shriver, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2652; C. Eaborn, N. Farrell, J.L. Murphy und A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 58; G. Garzon, *Ecletica Quim.*, (1979) 2.
- 3 B. Olgemöller, H. Bauer, H. Löbermann, U. Nagel und W. Beck, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2271.
- 4 J.P. Collman, M. Kubota, F.D. Vastine, J.Y. Sun und J.W. Kang, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5430.
- 5 J. Chatt, R.L. Richards, J.R. Sanders und J.E. Fergusson, *Nature*, 221 (1969) 551; D.M. Blake und M. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2578; M. Kubota und D.M. Blake, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1368; M. Kubota und B.M. Loeffler, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 469; S.A. Smith, D.M. Blake und M. Kubota, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 660; D.M. Blake, S. Shields und L. Wyman, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1595; D.M. Blake, A. Winkelman und Y.L. Chung, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1326; D.M. Blake und Y.L. Chung, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) 327; L.R. Smith, D.M. Blake und D. Jackson, *J. Organomet. Chem.*, 159 (1978) 409; D.M. Blake und M. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2578.
- 6 T.W. Leung, M.J. Hintz, L.T. Chan, A.D. Sherry und D.M. Blake, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2606.
- 7 D.M. Blake, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 815; L.R. Smith und D.M. Blake, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 3302.
- 8 J. Chatt, J.R. Dilworth und R.L. Richards, *Chem. Rev.*, 78 (1978) 589.

- 9 B. Olgemöller, H. Bauer und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) C57.
- 10 Vgl. z.B. K. Richter, E.O. Fischer und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 122 (1976) 187; W. Beck und K. Schlöter, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1214.
- 11 Wegen der geringen Löslichkeit von II in CH_2Cl_2 wurde zunächst [9] das Hydrid-NMR-Signal des Aqua-Komplexes III für $\delta(\text{IrH})$ von II angegeben.
- 12 H. Bauer, U. Nagel und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) 219.
- 13 B. Olgemöller und W. Beck, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 997.
- 14 A.J. Deeming und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1887; J.M. Jenkins und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1965) 6789.
- 15 R.H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 331.
- 16 J.E. Arnet und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2954.
- 17 H. Werner und R. Feser, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) 351; F.N. Tebbe und G.W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3793; J.W. Byrne, H.U. Blaser und J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3871; F.W.S. Benfield und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1324; A.J. Deeming, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1848; H. Werner und R. Feser, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 171.
- 18 D. Milstein, O. Buchman und J. Blum, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 2257; D. Milstein, O. Buchman und J. Blum, *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 2299; J. Blum, *J. Mol. Catal.*, 3 (1977/78) 33; D. Milstein und J.C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3373; D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5227.
- 19 L. Vaska und D.L. Catone, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5324; J.S. Miller und K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1067.
- 20 R.H. Crabtree, P.C. Demou, D. Eden, J.M. Mihelcic, C.A. Parnell, J.M. Quirk und G.E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6994.
- 21 A.A. Araneo und T. Napoletano, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 363; P.B. Critchlow und S.D. Robinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1367.
- 22 I. Nakagawa, R.J. Hooper, J.L. Walter und T.J. Lane, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 1.
- 23 Organikum; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1973); Trocknen in Labor (Broschüre aus der Reihe "Reagenzien" der Firma E. Merck, Darmstadt).
- 24 H.L. Krauss und H. Stach, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 366 (1969) 34.