

Preliminary communication

IRIDIUMORGANYLE $\text{Ir}(\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ UND DEREN DISAUERSTOFF- ADDUKTE $\text{Ir}(\text{R})(\text{O}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$

L. DAHLENBURG und R. NAST

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg (Deutschland)

(Eingegangen den 1. April 1974)

Vom Vaska'schen Komplex $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (I) [1] leiten sich einige Alkinylderivate $\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (R = Alkyl, Phenyl) ab, deren Darstellung und Charakterisierung in neuerer Zeit mehreren Arbeitsgruppen unabhängig voneinander gelang [2—4].

Aus der Reihe der ebenfalls auf (I) zurückführbaren Organokomplexe $\text{Ir}(\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ mit σ -gebundenen Alkyl- oder Arylgruppen R waren bis vor kurzem nur das Chlormethylderivat $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (II) [5] sowie die Phenylverbindung $\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (III) [6] bekannt geworden.

Kürzlich veröffentlichte Berichte über die nach Gl. 1 zugänglichen Aryl-

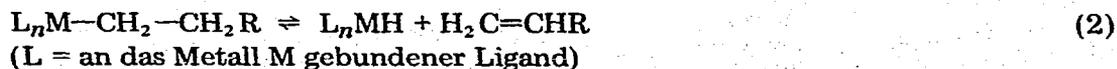


M = Li, MgX, Ag

komplexe (III) (R = C_6H_5), (IV) (R = C_6F_5) und (V) (R = C_6Cl_5) [7, 8] veranlassen uns, erste Ergebnisse unserer Arbeiten über Alkyl- und Arylderivate von (I) mitzuteilen.

Alkylkomplexe $\text{Ir}(\text{Alk})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$

Am aussichtsreichsten erschien der Versuch einer Darstellung solcher Alkyl-derivate von (I), die wie das bereits bekannte (II) gegen die Alkeneliminierung (Gl. 2) stabil sein sollten [9]. Hierzu gehören $\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (VI) und $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (VII).



Im Gegensatz zu anderen Angaben [8] erhielten wir durch Umsetzung von (I) mit Methyllithium in Äther nach Gl. 1 (VI) in Form kanariengelber Kristalle. Die Reaktion zwischen (I) und Benzylmagnesiumchlorid führt ganz analog zu (VII) (intensiv gelbe Blättchen). [(VI) Gef.: C, 59.54; H, 4.47; Ir, 25.61; P, 8.18. $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{IrOP}_2$ ber.: C, 60.06; H, 4.38; Ir, 25.31; P, 8.15%. (VII) Gef.: C, 63.62; H, 4.44; Ir, 22.31; P, 7.34. $\text{C}_{44}\text{H}_{37}\text{IrOP}_2$ ber.: C, 63.22; H, 4.46; Ir, 22.99; P, 7.41%.]

Wie (II) sind (VI) und (VII) in Donorsolvenzien löslich und haltbar; dagegen erfolgt in chlorierten und aromatischen Kohlenwasserstoffen langsam Zersetzung.

Arylkomplexe $\text{Ir}(\text{Ar})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$

Neben den nunmehr bereits bekannten Verbindungen (III) und (IV) konnten wir aus (I) und entsprechenden Lithiumorganen in ätherischer Lösung (Gl. 1) auch Arylderivate von (I) darstellen, bei denen der Arylrest verschiedenartig substituiert ist. Aus der Vielzahl denkbarer Komplexe $\text{Ir}(\text{Ar})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ gelang bis jetzt die Charakterisierung von (VIII) ($\text{Ar} = p\text{-Tolyl}$), (IX) ($\text{Ar} = p\text{-Chlorphenyl}$), (X) ($\text{Ar} = p\text{-Dimethylaminophenyl}$) und (XI) ($\text{Ar} = \text{Mesityl}$). [(VIII) Gef. C, 63.22; H, 4.80; Ir, 22.75; P, 7.50. $\text{C}_{44}\text{H}_{37}\text{IrOP}_2$ ber.: C, 63.22; H, 4.46; Ir, 22.99; P, 7.41%. (IX) Gef.: C, 59.89; H, 4.00. $\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{ClIrOP}_2$ ber.: C, 60.31; H, 4.00%. (X) Gef.: C, 62.50; H, 4.73; Ir, 22.17; N, 1.58; P, 7.12. $\text{C}_{45}\text{H}_{40}\text{IrNOP}_2$ ber.: C, 62.48; H, 4.66; Ir, 22.23; N, 1.62; P, 7.16%. (XI) Gef.: C, 63.94; H, 5.01; Ir, 22.02; P, 7.09; Mol.-Gew. 854. $\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{IrOP}_2$ ber.: C, 63.95; H, 4.78; Ir, 22.25; P, 7.17%; Mol.-Gew. 863.9.]

Im Gegensatz zu (VIII)–(X), welche wie das bekannte (III) gelborange gefärbt sind, weist (XI) eine kräftig rote Farbe auf. Wie die Verbindungen (III)–(V) sind auch die Komplexe (VIII)–(XI) löslich in Aromaten, Äthern und Chloralkanen. In Alkoholen ist die Löslichkeit geringer, während die Verbindungen in Aliphaten unlöslich sind.

Infrarotspektren

Tabelle 1 gibt einen Überblick über ausgewählte IR-Absorptionen der Komplexe (VI)–(XI), welche neben der Elementaranalyse zur Charakterisierung der Verbindungen herangezogen wurden.

Bemerkenswert ist die Lage der $\nu(\text{CH})$ -Frequenzen der $\text{Ir}-\text{CH}_3$ -Gruppierung in (VI), die den Absorptionen einer an Pt^{II} gebundenen Methylgruppe ($\nu(\text{CH})$: 2930, 2880, 2810 cm^{-1}) [12] nahezu entspricht.

TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE IR-ABSORPTIONEN DER KOMPLEXE (VI)–(XI)^a

vs, sehr stark; s, stark; m, mittel; w, schwach; vw, sehr schwach; (sh), Schulter; (br), breit.

Verbindung	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CH}_3)$	$\gamma(\text{CH})^b$	andere ^c (cm^{-1})
(VI)	1935 vs	2925 w 2898 vw 2855 vw		
(VII)	1939 vs	2865 w 2820 vw		
(VIII)	1948 vs	2970 vw 2919 vw	794 s	
(IX)	1941 vs		793 s	
(X)	1931 vs	2978 (sh) 2935 vw 2856 vw 2823 vw 2775 vw	814 s	1328 m ^d 947 m ^e
(XI)	1954 vs	2950 } 2850 } w (br)	841 s	

^a In KBr. ^b CH -„out-of-plane“-Schwingung der Arylreste Ar. ^c $\nu(\text{Ir}-\text{Cl})$ von (I) [10] stets gelöscht. ^{d,e} $\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N})$ bzw. $\nu(\text{C}_{\text{Me}}-\text{N})$ [11].

Verhalten der Arylkomplexe gegenüber Sauerstoff

Während festes (IV) und (XI) gegen Luftsauerstoff über mehrere Wochen resistent sind, färben sich die orangen Verbindungen (III) und (VIII) nach zwei Tagen an Luft hellgelb bzw. grünstichig gelb. Die gleichen Substanzen lassen sich auch durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff in Lösungen von (III) bzw. (VIII), z.B. in Toluol, gewinnen.

Durch C,H-Analyse, gasvolumetrische Bestimmung des von Lösungen von (III) und (VIII) in Toluol absorbierten Sauerstoffs und IR-Spektrum liessen sich die so erhaltenen Verbindungen identifizieren als Disauerstoffkomplexe $\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{O}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (XII) und $\text{Ir}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{O}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (XIII). [(XII) Gef.: C, 60.33; H, 4.14. $\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{IrO}_3\text{P}_2$ ber.: C, 60.49; H, 4.13%. Absorbiert: 0.99 mMol $\text{O}_2/1.00$ mMol (III). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$, 1978 vs; $\nu(\text{OO})$ [13], 825 vs; $\gamma(\text{CH}_{\text{Phenyl}})$, 734 vs cm^{-1} . (XIII) Gef.: C, 60.38; H, 4.36. $\text{C}_{44}\text{H}_{37}\text{IrO}_3\text{P}_2$ ber.: C, 60.86; H, 4.29%. Absorbiert: 0.89 mMol $\text{O}_2/1.00$ mMol (VIII). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$, 1974 vs; $\nu(\text{OO})$, 824 s; $\gamma(\text{CH}_{\text{Toluol}})$, 799 s cm^{-1} .]

Die Beständigkeit von festem (IV) und (XI) gegen Luftsauerstoff dürfte auf sterische Effekte zurückzuführen sein, welche starken Einfluss auf die Reaktionsfähigkeit von d^8 -Iridium-Komplexen gegenüber molekularem Sauerstoff auszuüben scheinen [14].

Dank

Die Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie ("Fonds der Chemie") unterstützt.

Frl. A. Pieper danken wir für ihre Mithilfe auf präparativen und analytischen Gebieten dieser Arbeit.

Literatur

- 1 L. Vaska und J.W. DiLuzio, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 2784.
- 2 C.K. Brown, D. Georgiou und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), (1971) 3120.
- 3 R. Nast und L. Dahlenburg, Chem. Ber., 105 (1972) 1456.
- 4 B. Cetinkaya, M.F. Lappert, J. McMeeking und D. Palmer, J. Organometal. Chem., 34 (1972) C37.
- 5 F.D. Mango und I. Dvoretzky, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 1654.
- 6 G. Yagupsky, C.K. Brown und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), (1970) 1392.
- 7 R.L. Bennett, M.I. Bruce und R.C.F. Gardner, J. Chem. Soc. Dalton, (1973) 2653.
- 8 M.D. Rausch und G.A. Moser, Inorg. Chem., 13 (1974) 11.
- 9 W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, N.J. Hill, M. Yagupsky und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton, (1972) 533.
- 10 M.A. Bennett, R.J.H. Clark und D.L. Milner, Inorg. Chem., 6 (1967) 1647.
- 11 F. Ritschl und G. Künkel, Z. Physik. Chem., 47 (1965) 129.
- 12 D.M. Adams, J. Chem. Soc., (1962) 1220.
- 13 K. Hirota und M. Yamamoto, Chem. Commun., (1968) 533.
- 14 J.S. Valentine, Chem. Rev., 73 (1973) 235.