

Journal of Organometallic Chemistry, 110 (1976) 395–406
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ARYLKOMPLEXE DES TYPES *trans*-[Ir(Ar)(CO)(PPh₃)₂]

L. DAHLENBURG und R. NAST *

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, 2-Hamburg-13,
 Martin-Luther-King-Platz 6 (Deutschland)*

(Eingegangen den 24. November 1975)

Summary

The preparation and properties as well as some reactions of a series of aryl-carbonylbis(triphenylphosphine)iridium(I) complexes [Ir(Ar)(CO)(PPh₃)₂] (Ar = C₆H₅, C₆F₅, 2-C₆H₄CH₃, 3-C₆H₄CH₃, 4-C₆H₄CH₃, 2-C₆H₄OCH₃, 2,6-C₆H₃(OCH₃)₂, 4-C₆H₄N(CH₃)₂, 3-C₆H₄Cl, 4-C₆H₄Cl, 3-C₆H₄CF₃, 4-C₆H₄CF₃) are described, and the most important IR data as well as the ³¹P NMR parameters of these, without exception *trans*-planar, compounds are given.

Some of the complexes react with molecular oxygen to form well defined dioxygen adducts [Ir(Ar)(O₂)(CO)(PPh₃)₂] (Ar = C₆H₅, 3-C₆H₄CH₃, 4-C₆H₄CH₃). Complexes with *ortho*-substituted aryl ligands are not oxygenated. This effect is referred to as a steric shielding of the metal center by the corresponding *ortho*-substituents. With SO₂ the similar irreversible addition compound [Ir(4-C₆H₄CH₃)(SO₂)(CO)(PPh₃)₂] is obtained. Sulfur dioxide insertion into the Ir—C bond cannot be observed.

The first step of the reaction between [Ir(4-C₆H₄CH₃)(CO)(PPh₃)₂] and hydrogen chloride involves an oxidative addition of HCl to give [Ir(H)(Cl)(4-C₆H₄CH₃)(CO)(PPh₃)₂]. Ir—C bond cleavage by reductive elimination of toluene from the primary adduct does not occur except at elevated temperature.

Zusammenfassung

Darstellung, Eigenschaften sowie einige Reaktionen einer Reihe von Aryl-carbonylbis(triphenylphosphin)iridium(I)-Komplexen [Ir(Ar)(CO)(PPh₃)₂] (Ar = C₆H₅, C₆F₅, 2-C₆H₄CH₃, 3-C₆H₄CH₃, 4-C₆H₄CH₃, 2-C₆H₄OCH₃, 2,6-C₆H₃(OCH₃)₂, 4-C₆H₄N(CH₃)₂, 3-C₆H₄Cl, 4-C₆H₄Cl, 3-C₆H₄CF₃, 4-C₆H₄CF₃) werden beschrieben und die wichtigsten IR-Daten sowie die ³¹P-NMR-Parameter dieser ausnahmslos *trans*-planaren Verbindungen angegeben.

Die Reaktion mit molekularem Sauerstoff führt in einigen Fällen zur Bildung definierter Disauerstoffaddukte [Ir(Ar)(O₂)(CO)(PPh₃)₂] (Ar = C₆H₅, 3-C₆H₄CH₃, 4-C₆H₄CH₃). Komplexe mit *ortho*-substituierten Arylliganden werden nicht oxygeniert. Dieser Effekt wird auf eine sterische Abschirmung des Metallzentrums

durch die jeweiligen *ortho*-Substituenten zurückgeführt. Mit Schwefeldioxid wird die gleichfalls irreversible Additionsverbindung $[\text{Ir}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{SO}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ erhalten. Eine Insertion von SO_2 in die Ir—C-Bindung wird nicht beobachtet.

Zwischen $[\text{Ir}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ und Chlorwasserstoff verläuft zunächst eine oxidative Addition unter Bildung von $[\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$. Die Spaltung der Ir—C-Bindung durch reduktive Eliminierung von Toluol aus dem Primäraddukt erfolgt erst bei erhöhter Temperatur.

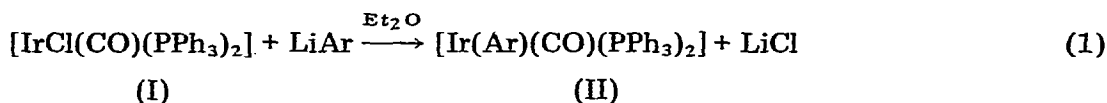
Einleitung

Aus der Reihe der auf den Vaska'schen Komplex $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (I) [1] zurückführbaren σ -Organoderivate $[\text{Ir}(\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ wurden bisher vor allem die Alkynylverbindungen $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{R}')(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R}' = \text{Alkyl, Phenyl}$) eingehender untersucht [2-5]. Dagegen war über entsprechende Aryle $[\text{Ir}(\text{Ar})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ bis vor kurzem nur wenig bekannt; lediglich die Komplexe mit $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ [6,7], C_6Cl_5 [7], C_6F_5 [7,8] konnten näher charakterisiert werden. Noch spärlicher sind die Hinweise auf etwaige Iridiumalkyle $[\text{Ir}(\text{Alk})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ [9,10].

Erste Ergebnisse eigener Arbeiten über σ -Organoderivate von I [11] wurden bereits kurz mitgeteilt [3,12]. Im Folgenden berichten wir ausführlicher über Darstellung, Eigenschaften sowie über ausgewählte Reaktionen von Arylcarbonylbis(triphenylphosphin)iridium(I)-Komplexen $[\text{Ir}(\text{Ar})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (II).

Darstellung und Eigenschaften

Die Umsetzung von I mit entsprechenden Lithiumorganylen gemäss Gl. 1 führt ausser zu den bereits von anderer Seite beschriebenen Verbindungen $[\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (IIa) [6,7] und $[\text{Ir}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (IIb) [7,8] zu zahlreichen weiteren σ -Arylkomplexen, bei denen der aromatische Rest in unterschiedlichster Weise substituiert ist:



(IIa) $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$; (IIb) $\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$; (IIc) $\text{Ar} = 2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$; (IId) $\text{Ar} = 3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$; (IIe) $\text{Ar} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$; (IIf) $\text{Ar} = 2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$; (IIg) $\text{Ar} = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$; (IIh) $\text{Ar} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$; (IIi) $\text{Ar} = 3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$; (IIk) $\text{Ar} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$; (IIl) $\text{Ar} = 3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$; (IIm) $\text{Ar} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$.

Insoweit die bei Gl. 1 verwendeten ätherischen Lösungen von LiAr aus Arylbromiden und *n*-Butyllithium hergestellt wurden, müssen diese frei von unumgesetztem *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ sein. Andernfalls sind die Reaktionsprodukte II mit schwer abtrennbarem $[\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ [13] verunreinigt, welches aus intermediär gebildetem $[\text{Ir}(\text{n-C}_4\text{H}_9)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ durch Olefineliminierung und Phosphinaddition entsteht (vgl. [10]).

Die nach Gl. 1 zugänglichen σ -Organokomplexe II sind vorzüglich kristallisierende, gelb bis orange gefärbte Substanzen, welche sich in Aromaten, Äthern,

Ketonen und Chloralkanen gut, in Alkoholen kaum und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht lösen. Die Stabilität gegen Luftsauerstoff ist unterschiedlich (s.u.), jedoch lassen sich alle Verbindungen kurzfristig an Luft ohne merkliche Veränderung handhaben.

³¹P-NMR-Spektren und Struktur

Nach Molmassebestimmungen sind die Komplexe IIa–IIm erwartungsgemäss monomer. Der sich aus ¹H-NMR-spektroskopischen Suszeptibilitätsmessungen [14] ergebende Diamagnetismus der Verbindungen entspricht der für *d*⁸-Zentralionen höherer Übergangsmetalle typischen "quadratisch"-planaren Koordinationsgeometrie. Eindeutige Aussagen über die dann mögliche *cis*- oder *trans*-Anordnung der Phosphinliganden liefern deren ³¹P-Kernresonanzspektren.

Für alle hier beschriebenen Arylderivate von I erhält man die für das Vorliegen der *trans*-Form charakteristischen Singulets, die in ihrer chemischen Verschiebung nahezu lagekonstant sind (Tabelle 1). Für IIb ist die *trans*-Anordnung der PPh₃-Liganden inzwischen auch durch Röntgenstrukturanalyse gesichert [15].

Infrarotspektren

Verglichen mit der Lage der CO-Streckfrequenz von (I) [(KBr): $\nu(\text{CO})$, 1955 cm⁻¹; (CHCl₃): $\nu(\text{CO})$, 1965 cm⁻¹] erscheinen die CO-Valenzschwingungen der Arylderivate um etwa 10–20 cm⁻¹ erniedrigt (Tabelle 2). Das hieraus abzulesende erhöhte σ -Donor-/ π -Akzeptorverhältnis der Arylgruppen lässt sich qualitativ auf den im Sinne des HSAB*-Prinzips [16] weichen Charakter der organischen Reste zurückführen: ihre im Vergleich zum Chloroliganden geringere Elektronegativität, höhere Polarisierbarkeit und leichtere Oxidierbarkeit führt zu einer vermehrten elektronischen Belastung des zentralen Iridiumatoms, die vom CO-Liganden vorwiegend über dessen π^* -Orbitale aufgefangen wird. Die Sonderstellung der C₆F₅-Gruppe, die relativ zum Chloroliganden einen geringeren Elektronendruck auf das Zentralmetall auszuüben scheint, lässt sich zwanglos mit der elektronenanziehenden Wirkung der fünf Fluorosubstituenten erklären.

Die Abhängigkeit der an Komplexen des Typs *trans*-[Ir(A)(CO)(PPh₃)₂] zu beobachtenden CO-Valenzfrequenzen von der Art der anionischen Liganden A wird an anderer Stelle eingehend diskutiert [11].

Verhalten gegenüber molekularem Sauerstoff

Die orange-farbigen Komplexe IIa, II d und II e reagieren im festen Zustand innerhalb von zwei Tagen an Luft zu den hellgelben bzw. grünstichig gelben Disauerstoffaddukten [Ir(C₆H₅)(O₂)(CO)(PPh₃)₂] (IIIa), [Ir(3-C₆H₄CH₃)(O₂)(CO)(PPh₃)₂] (III d) und [Ir(4-C₆H₄CH₃)(O₂)(CO)(PPh₃)₂] (III e). (IR (KBr): IIIa $\nu(\text{CO})$, 1978vs; $\nu(\text{OO})$, 825vs; $\gamma(\text{ArH})$, 734vs cm⁻¹. III d $\nu(\text{CO})$, 1977vs; $\nu(\text{OO})$, 823s; $\gamma(\text{ArH})$, 770s cm⁻¹. III e $\nu(\text{CO})$, 1974vs; $\nu(\text{OO})$, 824s; $\gamma(\text{ArH})$, 799s cm⁻¹.) Aufgrund ihrer für "edge-on"-gebundenen Disauerstoff typischen $\nu(\text{OO})$ -Absorptionen [17] ordnen wir IIIa, III d und III e eine ähnliche Struktur zu, wie sie für [IrX(O₂)(CO)(PPh₃)₂] (X = Cl, Br, J) gesichert ist [18–20].

Die Komplexe IIIa, III d und III e, die sich auch durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff in Lösungen von IIa, II d bzw. II e, z.B. in Toluol, erhalten lassen,

* HSAB = "hard and soft acids and bases".

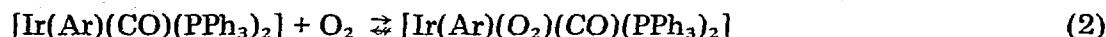
TABELLE 1

³¹P-NMR-PARAMETER DER KOMPLEXE IIa–IIIm^a

Verbindung	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]
IIa	-24.22
IIb	-23.62
IIc	-24.32
IId	-24.93
IIe	-23.52
IIf	-24.73
IIg	-23.72
IIh	-28.82
IIi	-24.63
IIk	-24.53
III	-24.42
IIIm	-24.93

^a In Toluol; ext. Standard: H₃PO₄.

geben selbst nach dreitägigem Erhitzen auf 100°C im Vakuum kein O₂ ab (Gl. 2).



(II)

(III)

(IIa, IIIa) Ar = C₆H₅; (IId, IIId) Ar = 3-C₆H₄CH₃; (IIe, IIIe) Ar = 4-C₆H₄CH₃

Diese Irreversibilität der Oxygenierungsreaktion 2 wird auch an anderen Komplexen [Ir(A)(CO)(PPh₃)₂] mit ähnlich weichen anionischen Liganden A wie z.B.

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE IR-ABSORPTIONEN (cm⁻¹) DER KOMPLEXE IIa–IIIm^a

vs, sehr stark; s, stark; m, mittel.

Verbindung	$\nu(\text{CO})^b$	$\nu(\text{CO})^c$	$\gamma(\text{ArH})^{b,d}$	Sonstige ^b
IIa	1939vs	1947vs	736s	
IIb	1968vs	1968vs		1498vs ^e 1051s ^e 951vs ^e 785s ^e
IIc	1939vs	1945vs	verdeckt	
IId	1939vs	1946vs	769s	
IIe	1948vs	1945vs	794s	
IIf	1947vs	1945vs	verdeckt	1221vs ^f 1053m ^g
IIg	1933vs	1941vs	762s	1216vs ^f 1062m ^g
IIh	1931vs	1942vs	814s	1328m ^h 947m ⁱ
IIi	1944vs	1953vs	770s	
IIk	1941vs	1950vs	793s	
III	1935vs	1950vs	792m	1314s ^k 1152s ^k
IIIm	1949vs	1955vs	819s	1323s ^k 1151s ^k

^a $\nu(\text{CH}_3)$ von IIc–IIh und PPh₃-Absorptionen nicht berücksichtigt. ^b In KBr. ^c In CHCl₃. ^d CH-“out-of-plane“-Schwingungen. ^e C₆F₅-Gruppenschwingungen. ^f $\nu(\text{O}-\text{Ar})$. ^g $\nu(\text{O}-\text{CH}_3)$. ^h $\nu(\text{N}-\text{Ar})$. ⁱ $\nu(\text{N}-\text{CH}_3)$. ^k CF₃-Gruppenschwingungen.

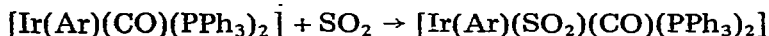
C_2R^- (R = Alkyl, Phenyl) [2,3,5], J^- oder SH^- [5] beobachtet, während bei Gegenwart härterer Anionen (A = Cl^- , NCO^- , NCS^- , $F_3CCO_2^-$) im allgemeinen reversible Disauerstoffaddukte vorliegen [5]. Bei den gegenwärtigen Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse in O_2 -Komplexen [21] lässt sich dieser Effekt mit Hilfe eines im irreversiblen Fall vergleichsweise starken Ladungsüberganges $Ar \rightarrow Ir$ bzw. $A \rightarrow Ir$ deuten, der zu einer erhöhten Besetzung von π^* -Orbitalen des Disauerstoffliganden und damit zu vermehrter $Ir \rightarrow O_2$ -Rückbindung führen sollte.

Die Aryle Iih–Iim setzen sich gleichfalls mit Luftsauerstoff um, jedoch konnten aus den dunkelgrün farbigen Reaktionsprodukten definierte O_2 -Addukte nicht isoliert werden. Dagegen erweisen sich die festen und gelösten Komplexe Iib, Iic, Iif und Iig mit *ortho*-substituierten Arylliganden gegenüber molekularem Sauerstoff als beständig. Wir führen diesen Befund auf einen sterischen Effekt der das Iridiumatom teilweise abschirmenden *ortho*-Substituenten in Iib, Iic, Iif und Iig zurück, denn die Häufung von Atomgruppen in der Umgebung des Zentralmetalls kann die Bildung des aktivierten Komplexes der Oxygenierungsreaktion derart erschweren, dass keine Sauerstoffaufnahme mehr erfolgt [22].

Die Verbindungen IIIa, IIIc und IIIe stellen neben den analogen O_2 -Addukten $[Ir(C\equiv CR)(O_2)(CO)(PPh_3)_2]$ (R = Alkyl, Phenyl) [2,3,5] und $[Ir(CR=CHR)(O_2)(CO)(PPh_3)_2]$ (R = CF_3 , $COOEt$, Ph) [23] unseres Wissens die bisher einzigen gesicherten Beispiele organometallischer Komplexe dar, bei denen die Koordination von O_2 unter Erhalt einer Übergangsmetall–Kohlenstoff- σ -Bindung zu beobachten ist. Dies ist insofern bemerkenswert, als M–C- σ -Bindungen oft oxidativ leicht gespalten werden [24] und die Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffmoleküls durch Koordination im allgemeinen noch erhöht wird [21].

Addition von Schwefeldioxid

Für Komplexe des Typs II besteht ausser der reinen SO_2 -Addition analog der Reaktion von I mit Schwefeldioxid [25] noch die Möglichkeit einer SO_2 -Insertion in die Iridium–Aryl-Bindung; d.h. das Primäraddukt sollte sich prinzipiell unter Arylgruppenwanderung zum Sulfinato-S-Komplex umlagern können (Gl. 3) (vgl. [26]).



Zur Überprüfung dieser Alternative setzten wir Iie in Toluol mit gasförmigem SO_2 um und erhielten hierbei leuchtend grüne Kristalle von $[Ir(4-C_6H_4CH_3)(SO_2)(CO)(PPh_3)_2]$ (IV). (IR (KBr): $\nu(CO)$, 2006vs; $\nu(SO_2)_{as}$, 1174vs; $\nu(SO_2)_s$, 1033vs; $\gamma(ArH)$, 798s cm^{-1} .) Die Lagen der symmetrischen und asymmetrischen SO_2 -Valenzschwingungen von IV stimmen überein mit den entsprechenden Absorptionen anderer SO_2 -Addukte Vaska'scher Komplexe [27], so dass IV mit hoher Wahrscheinlichkeit eine ähnliche Struktur aufweist wie $[IrCl(SO_2)(CO)(PPh_3)_2]$ [28].

Während die mit IV vergleichbaren Verbindungen $[Ir(C_2R)(SO_2)(CO)(PPh_3)_2]$ (R = Alkyl) bei 100°C unter Vakuum das Schwefeldioxid reversibel abgeben [2], bleibt IV bei gleichen Bedingungen über einen Beobachtungszeitraum von zwölf Stunden unverändert. Auch nach längerem Erhitzen in Toluol unter Rückfluss

ergaben sich keinerlei Hinweise auf eine SO_2 -Eliminierung oder -Insertion in die Metall-Tolyl-Bindung.

Die Irreversibilität der SO_2 -Aufnahme durch IIe lässt sich versuchsweise auf die hohe Basizität des Tollyliganden zurückführen, wenn man, einem Vorschlag von Ibers [28] folgend, die Bildung der Ir- SO_2 -Bindung als eine Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zwischen der potentiell σ -aciden Schwefeldioxidmolekel und dem potentiell σ -basischen Substratkomplex IIe auffasst.

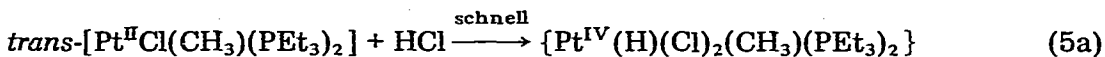
Die Resistenz des Adduktes IV gegenüber einer Umlagerung zum Sulfinato-S-Komplex ist in Einklang mit neueren Resultaten von Reed und Roper [5], wonach der *para*-Toluolsulfinatoligand entgegen dem HSAB-Prinzip [16] über eines der härteren Sauerstoffatome den Sulfinato-O-Komplex $[\text{Ir}\{4\text{-OS(O)C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}\text{(CO)(PPh}_3)_2]$ bildet: Aus dem Addukt IV mit Ir-S-Bindung könnte durch Wanderung der Tollygruppe allenfalls der Sulfinato-S-Komplex $[\text{Ir}\{4\text{-(O)S(O)C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\}\text{(CO)(PPh}_3)_2]$, nicht aber das offensichtlich begünstigtere Sulfinato-O-Isomere entstehen.

Reaktion mit Chlorwasserstoff

Halogenwasserstoffe HX vermögen bekanntlich rasch und quantitativ die Metall-Kohlenstoff-Bindungen nahezu aller Übergangsmetallorganyle $[\text{L}_n\text{MR}]$ zu spalten [24] (Gl. 4).

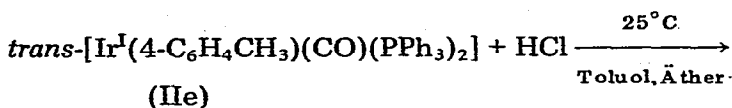


Aus kinetischen Daten der Acidolyse komplexer Platin(II)alkyle und -aryle forderten Belluco et al. für die Säurespaltung koordinativ ungesättigter Übergangsmetallorganischer Verbindungen einen Zweistufenmechanismus [29] (Gl. 5a und 5b).



Zwar werden diese Vorstellungen gestützt durch die analog 5a erfolgte Darstellung entsprechender Iridium(III)-Komplexe des Typs $[\text{Ir}(\text{H})(\text{X})(\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{Cl}_5$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [4,7,8], jedoch lassen diese keinerlei Anzeichen einer analog Gl. 5b zu fordernden Eliminierung von RH erkennen.

Durch oxidative Addition von HCl an die *p*-Tollyverbindung IIe gemäss Gl. 6a

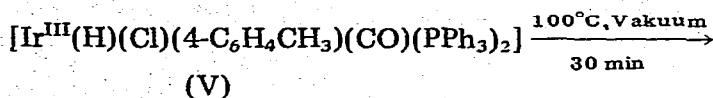


(IIe)



(V)

konnten wir nun den farblosen kristallinen Komplex V darstellen, der sich thermisch zum Vaska-Komplex I abbauen lässt (Gl. 6b).



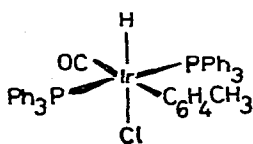
(V)



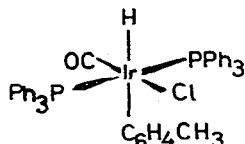
(I)

Damit ist der analog Gl. 6a und 6b postulierte Zweistufenmechanismus der Acidolyse koordinativ ungesättigter Übergangsmetallorganyle an einem ersten Beispiel präparativ gesichert.

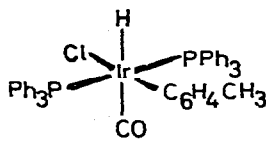
Die angegebene Formulierung von V folgt aus analytischen Befunden sowie aus IR-Daten [(KBr): $\nu(\text{IrH})$, 2251s; $\nu(\text{CO})$, 2007vs; $\delta(\text{IrH})$, 849m, 829m; $\gamma(\text{ArH})$, 802s cm^{-1} . (CsJ): $\nu(\text{IrCl})$, 261s cm^{-1} .] und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [(CDCl_3): $\tau(\text{C}_6\text{H}_4)$, 3.88, 3.75, 3.27, 3.14 ppm (A_2B_2 -System); $\tau(\text{CH}_3)$, 7.95 ppm (Sing.); $\tau(\text{P}_2\text{IrH})$, 26.90 ppm (Tripl.; J 12.5 Hz)]. Was die Struktur des Komplexes betrifft, so beweist das Hochfeld-Triplett im Protonenspektrum eine *trans*-Position der beiden Phosphinliganden. Von den bei pseudooktaedrischer Geometrie dann denkbaren drei sterischen Möglichkeiten (a), (b) und (c) sprechen folgende Gründe für die



(a)



(b)



(c)

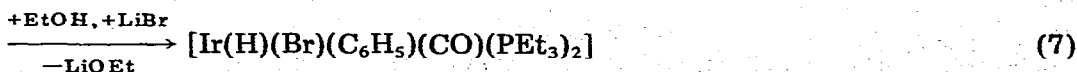
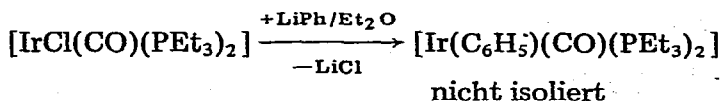
mit einer linearen H—Ir—Cl-Anordnung gemäss (a):

(1) $\nu(\text{IrCl})$ liegt mit 261 cm^{-1} im Bereich der für ein Komplexfragment *trans*-H—Ir—Cl typischen Ir—Cl-Valenzschwingungen von ca. 260 cm^{-1} [30].

(2) $\nu(\text{IrH})$ entspricht mit 2251 cm^{-1} den Ir—H-Streckfrequenzen anderer Iridium-(III)-Komplexe mit *trans*-H—Ir—Cl-Gruppierungen ($>2200 \text{ cm}^{-1}$) [31–33].

(3) $\tau(\text{IrH})$ 26.90 ppm und $^2J(\text{HlrP})$ 12.5 Hz sind in Übereinstimmung mit den an zahlreichen *trans*-Halogenohydrido-iridium-(III)-Verbindungen beobachteten Werten von 25–27 ppm für die chemische Verschiebung bzw. 12–13 Hz für die Kopplungskonstante [32,33].

(4) Schliesslich konnte eine zu (a) analoge Struktur für den Komplex $[\text{Ir}(\text{H})(\text{Br})(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ (VI) röntgenographisch bewiesen werden [34]. VI erhielten wir aus $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ [33] und bromidhaltigem Phenyllithium nach Aufarbeitung mit Alkohol vermutlich gemäss Gl. 7.



(VI)

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden in trockenen, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln unter Inertgas durchgeführt. Die Darstellung der Komplexe $[IrCl(CO)L_2]$ ($L = PPh_3, PEt_3$) erfolgte nach [1] bzw. [33]. $n-C_4H_9Li$ [35], C_6H_5Li [36], $H_3CC_6H_4Li$ [37] und $4-(H_3C)_2NC_6H_4Li$ [38] wurden aus Lithium-Metall und den entsprechenden Halogenkohlenwasserstoffen erhalten. $2,6-(H_3CO)_2C_6H_3Li$ war durch Metallierung von 1,3-Dimethoxybenzol mit Phenyllithium zugänglich [39]. Zur Darstellung der restlichen Lithiumaryle diente die Metallierung mittels Butyllithium nach Wittig-Gilman [40]. Um diese frei von $n-C_4H_9Li$ zu erhalten, arbeitete man in Kohlenwasserstoffen, in welchen Butyllithium löslich, die gebildeten Lithiumaryle jedoch unlöslich sind.

Da speziell halogenhaltige Lithiumorganyle im festen Zustand zum explosiven Zerfall neigen [41], bei eigenen Arbeiten detonierten $4-BrC_6H_4Li$, $4-F_3CC_6H_4Li$ und $3-ClC_6H_4Li$ mit äusserster Brisanz, empfehlen wir in Abänderung der Arbeitsvorschrift [42] folgendes Verfahren:

20 mMol des Arylbromids oder -jodids, geöst in 50 ml Toluol/Hexan (1 : 1), werden mit 19 mMol n -Butyllithium (ca. 2 M Lösung in Hexan) versetzt. Zur Reaktion lässt man über Nacht (bei Einsatz von Jodiden ca. 3 h) bei Raumtemperatur (zur Darstellung von $3-F_3CC_6H_4Li$ unter Eiskühlung) stehen; während dieser Zeit scheidet sich das Lithiumaryl als farblos bis schwach gelber Niederschlag ab. Nach Abgiessen der über dem Bodenkörper stehenden Lösung wird zur Reinigung dreimal mit jeweils 50 ml Hexan dekantiert. Anschliessend löst man das noch hexanfeuchte Produkt in der gerade ausreichenden Menge Äther, wobei man ca. 0.1–0.5 M Lösungen erhält.

Infrarotspektren wurden auf einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer, Modell 225, im Bereich 4000 bis 400 cm^{-1} an KBr-Presslingen, im Bereich 400 – 200 cm^{-1} an CsJ-Presslingen registriert. 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden auf einem 60 MHz-Spektrometer der Bruker-Physik AG aufgenommen. Die 1H -NMR-Spektren wurden bei 60 MHz in $CDCl_3$ gegen einen internen TMS-Standard registriert. Die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren erfolgte bei 24.29 MHz in Toluol gegen H_3PO_4 extern.

trans- $[Ir(C_6H_5)(CO)(PPh_3)_2]$ (IIa). Zu einer kräftig gerührten Suspension von 1.56 g (2.0 mMol) feinpulvrigen I in 200 ml Äther pipettiert man 2.4 ml einer 1.26 M ätherischen C_6H_5Li -Lösung (3.0 mMol C_6H_5Li). Hierbei färbt sich der Reaktionsansatz intensiv orange und der suspendierte Chlorokomplex geht unter Reaktion in Lösung. Man rührt 3 h bei Raumtemperatur und filtriert anschliessend von nicht umgesetztem I ab. Das Filtrat wird im Vakuum auf 30 ml eingengt und mit dem gleichen Volumen Äthanol versetzt, wobei sich orangefarbene Kristalle von IIa abzuscheiden beginnen. Man saugt nach 15-stündigem Stehen bei $0^\circ C$ ab, wäscht mit 2×5 ml Äthanol und trocknet im Ölpumpenvakuum. Ausbeute 0.52 g (32%). (Gef.: C, 62.88; H, 4.32; Ir, 22.95; P, 7.57. Mol.-Gew., kryoskop. in Benzol, 774. $C_{43}H_{35}IrOP_2$ ber.: C, 62.83; H, 4.29; Ir, 23.39; P, 7.54%. Mol.-Gew., 821.8.)

trans- $[Ir(C_6F_5)(CO)(PPh_3)_2]$ (IIb). Eine mit CO_2 /Äthanol gekühlte Lösung von 0.44 g (2.0 mMol) C_6F_5Br in 20 ml Äther wird unter Rühren mit 2.0 mMol $n-C_4H_9Li$ (0.8 ml einer 2.51 M Lösung in Hexan) versetzt. Nach 15 min gibt man 1.56 g (2.0 mMol) pulverisiertes I hinzu und verdünnt mit Äther auf 100 ml.

Anschließend wird noch 30 min bei -78°C , dann 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert, versetzt die hellgelbe Reaktionslösung mit dem gleichen Volumen Äthanol und destilliert den Äther bei Normaldruck langsam ab. Durch stufenweises Abkühlen auf 0°C und auf -25°C lässt man IIb innerhalb 24 h auskristallisieren, saugt dann ab, wäscht mit 2×10 ml Äthanol und trocknet an der Ölpumpe. Zitronengelbe Kristalle. Ausbeute 1.30 g (71%). (Gef.: C, 56.52; H, 3.36; F, 10.94; Ir, 21.00; P, 6.87. Mol.-Gew., dampfdruckosmometr. in Toluol, 891. $\text{C}_{43}\text{H}_{30}\text{F}_5\text{IrOP}_2$ ber.: C, 56.64; H, 3.32; F, 10.42; Ir, 21.08; P, 6.79. Mol.-Gew., 911.7.)

trans-[Ir(2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)(CO)(PPh₃)₂] (Iic). Darstellung analog IIa aus 1.56 g (2.0 mMol) I und 3.0 mMol 2- $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{Li}$ (2.1 ml einer 1.43 M ätherischen Lösung) in 200 ml Äther. Reaktionsbedingungen: 3 h bei Raumtemperatur. Kristallisation aus 25 ml Äther/50 ml Äthanol innerhalb 15 h bei 0°C . Waschen mit 2×5 ml Äthanol. Orangegelbe Kristalle. Ausbeute 0.47 g (28%). (Gef.: C, 63.41; H, 4.44; Ir, 23.01; P, 7.35%. Mol.-Gew., dampfdruckosmometr. in Toluol, 811. $\text{C}_{44}\text{H}_{37}\text{IrOP}_2$ ber.: C, 63.22; H, 4.46; Ir, 22.99; P, 7.41%. Mol.-Gew., 835.9.)

trans-[Ir(3- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)(CO)(PPh₃)₂] (IId). Analog IIa aus 1.56 g (2.0 mMol) I und 3.0 mMol 3- $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{Li}$ (2.7 ml einer 1.11 M ätherischen Lösung) in 200 ml Äther. Reaktionsbedingungen: 1 h bei Raumtemperatur. Kristallisation aus 20 ml Äther/25 ml Äthanol innerhalb 15 h bei 0°C . Waschen mit 2×15 ml Äthanol. Orange Kristalle. Ausbeute 1.01 g (60%). (Gef.: C, 62.97; H, 4.62; Ir, 22.74; P, 7.36. Mol.-Gew., kryoskop. in Benzol, 887. $\text{C}_{44}\text{H}_{37}\text{IrOP}_2$ ber.: C, 63.22; H, 4.46; Ir, 22.99; P, 7.41%. Mol.-Gew., 835.9.)

trans-[Ir(4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)(CO)(PPh₃)₂] (IIE). Wie IIa aus 2.34 g (3.0 mMol) I und 4.0 mMol 4- $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{Li}$ (4.0 ml einer 1.00 M ätherischen Lösung) in 300 ml Äther. Reaktionsbedingungen: 3 h bei Raumtemperatur. Kristallisation aus 40 ml Äther/60 ml Äthanol innerhalb 15 h bei 0°C . Waschen mit 2×20 ml Äthanol. Orangegelbe Kristalle. Ausbeute 2.11 g (84%). (Gef.: C, 63.22; H, 4.80; Ir, 22.75; P, 7.50. Mol.-Gew., kryoskop. in Benzol, 816. $\text{C}_{44}\text{H}_{37}\text{IrOP}_2$ ber.: C, 63.22; H, 4.46; Ir, 22.99; P, 7.41%. Mol.-Gew., 835.9.)

trans-[Ir(2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$)(CO)(PPh₃)₂] (IIf). Darstellung analog IIa ausgehend von 1.56 g (2.00 mMol) I in 200 ml Äther und 3.0 mMol 2- $\text{H}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{Li}$ im gleichen Lösungsmittel (11.1 ml einer 0.27 M Lösung). Reaktionsbedingungen: 3 h bei Raumtemperatur. Kristallisation innerhalb 15 h bei 0°C aus 30 ml Äther/50 ml Äthanol. Waschen mit 2×5 ml Äthanol. Gelbe Kristalle. Ausbeute 0.45 g (26%). (Gef.: C, 62.17; H, 4.37; Ir, 22.16; P, 7.14. Mol.-Gew., dampfdruckosmometr. in Toluol, 855. $\text{C}_{44}\text{H}_{37}\text{IrO}_2\text{P}_2$ ber.: C, 62.03; H, 4.38; Ir, 22.56; P, 7.28%. Mol.-Gew., 851.9.)

trans-[Ir{2,6- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$ }(CO)(PPh₃)₂] (IIg). Analog IIa aus 1.56 g (2.00 mMol) I in 200 ml Äther und 2.5 mMol 2,6-(H_3CO)₂ $\text{C}_6\text{H}_3\text{Li}$ in Äther/THF (1 : 1) (4.2 ml einer 0.60 M Lösung). Reaktionsbedingungen: 3 h bei Raumtemperatur. Kristallisation aus 30 ml Äther/50 ml Äthanol innerhalb 15 h bei 0°C . Waschen mit 2×5 ml Äthanol. Gelbe Kristalle. Ausbeute 0.53 g (30%). (Gef.: C, 60.99; H, 4.21; Ir, 21.93; P, 6.92. $\text{C}_{45}\text{H}_{39}\text{IrO}_3\text{P}_2$ ber.: C, 61.28; H, 4.46; Ir, 21.79; P, 7.03%. Mol.-Gew., 881.8.)

trans-[Ir{4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ }(CO)(PPh₃)₂] (IIh). Man legt 2.34 g (3.0 mMol) feinteiliges I in 200 ml Äther vor und gibt hierzu unter Rühren 10 ml einer Lösung von 4-(H_3C)₂ $\text{NC}_6\text{H}_4\text{Li}$, die aus 0.60 g (86 mMol) Lithium und 7.90 g

(40 mMol) 4-(H₃C)₂NC₆H₄Br in 60 ml Äther bereitet wurde. Die intensiv rot gefärbte Reaktionsmischung wird noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt und nach Filtration im Vakuum auf 30 ml eingedampft. Auf Zugabe von 10 ml Äthanol scheiden sich spontan orange Kristalle von IIh ab, die abgesaugt, mit 2 × 10 ml Äthanol gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet werden, Ausbeute 1.62 g (62%). (Gef.: C, 62.50; H, 4.73; Ir, 22.17; N, 1.58; P, 7.12. Mol.-Gew., kryoskop. in Benzol, 900. C₄₅H₄₀IrNOP₂ ber.: C, 62.48; H, 4.66; Ir, 22.23; N, 1.62; P, 7.16%. Mol.-Gew., 864.9.)

trans-[Ir(3-C₆H₄Cl)(CO)(PPh₃)₂] (IIIi). Wie bei IIa ausgehend von 1.56 g (2.00 mMol) I und 3.0 mMol 3-ClC₆H₄Li (6.25 ml einer 0.48 M ätherischen Lösung) in 200 ml Äther. Reaktionsbedingungen: 15 h bei Raumtemperatur. Zur Kristallisation lässt man die Lösung von IIIi in 20 ml Äther/20 ml Äthanol zunächst 15 h bei -25°C, dann 6 d bei 0°C stehen. Man erhält orange Kristalle, die mit 5 ml Äthanol gewaschen werden. Ausbeute 0.41 g (24%). (Gef.: C, 60.48; H, 4.09; Cl, 4.27; Ir, 22.24; P, 7.28. Mol.-Gew., kryoskop. in Benzol, 886. C₄₃H₃₄ClIrOP₂ ber.: C, 60.31; H, 4.00; Cl, 4.14; Ir, 22.45; P, 7.24%. Mol.-Gew., 856.3.)

trans-[Ir(4-C₆H₄Cl)(CO)(PPh₃)₂] (IIIk). Analog IIa aus 1.56 g (2.00 mMol) I und 3.0 mMol 4-ClC₆H₄Li (7.7 ml einer 0.39 M ätherischen Lösung) in 200 ml Äther. Reaktionsbedingungen: 15 h bei Raumtemperatur. Kristallisation innerhalb 3 d bei Raumtemperatur aus 20 ml Äther/20 ml Äthanol. Waschen mit 5 ml Äthanol. Gelborange Kristalle. Ausbeute 0.82 g (48%). (Gef.: C, 59.89; H, 4.00; Cl, 4.43; Ir, 22.30; P, 7.10. Mol.-Gew., kryoskop. in Benzol, 807. C₄₃H₃₄ClIrOP₂ ber.: C, 60.31; H, 4.00; Cl, 4.14; Ir, 22.45; P, 7.24%. Mol.-Gew., 856.3.)

trans-[Ir(3-C₆H₄CF₃)(CO)(PPh₃)₂] (IIIl). Wie IIa aus 1.56 g (2.00 mMol) (I) und 3.0 mMol 3-F₃CC₆H₄Li (10.4 ml einer 0.29 M ätherischen Lösung) in 200 ml Äther. Reaktionsbedingungen: 3 h bei Raumtemperatur. Kristallisation aus 25 ml Äther/50 ml Äthanol innerhalb 15 h bei Raumtemperatur. Gelbe Kristalle. Waschen mit 2 × 5 ml Äthanol. Ausbeute 0.78 g (44%). (Gef.: C, 59.21; H, 3.88; F, 6.66; Ir, 21.88; P, 6.92. Mol.-Gew., kryoskop. in Benzol, 837. C₄₄H₃₄F₃IrOP₂ ber.: C, 59.38; H, 3.85; F, 6.41; Ir, 21.60; P, 6.97%. Mol.-Gew., 889.8.)

trans-[Ir(4-C₆H₄CF₃)(CO)(PPh₃)₂] (III m). Darstellung analog zu IIa ausgehend von 1.56 g (2.00 mMol) I und 3.0 mMol 4-F₃CC₆H₄Li (8.3 ml einer 0.36 M ätherischen Lösung) in 200 ml Äther. Reaktionsbedingungen: 3 h bei Raumtemperatur. Zur Kristallisation wird nach Filtration auf 20 ml eingengt und mit dem gleichen Volumen Äthanol versetzt. Man lässt zunächst 15 h bei -25°C, dann 6 d bei 0°C stehen und erhält orange Kristalle von III m, die mit 5 ml Äthanol gewaschen und durch Rekristallisation aus 80 ml Toluol/Äthanol (1 : 7) gereinigt werden. Ausbeute 0.26 g (15%). (Gef.: C, 59.11; H, 3.88; F, 6.67; Ir, 20.92; P, 6.81. Mol.-Gew., kryoskop. in Benzol, 940. C₄₄H₃₄F₃IrOP₂ ber.: C, 59.38; H, 3.85; F, 6.41; Ir, 21.60; P, 6.97%. Mol.-Gew., 889.8.)

Disauerstoffkomplexe [Ir(Ar)(O₂)(CO)(PPh₃)₂] (Ar = C₆H₅ (IIIa), Ar = 3-C₆-H₄CH₃ (III d); Ar = 4-C₆H₄CH₃ (III e)). Am einfachsten erhält man IIIa (hellgelb), III d (gelbgrün) und III e (grünstichig gelb), wenn man die gepulverten Verbindungen IIa, II d bzw. II e zwei Tage an Luft liegen lässt. Alternativ löst man je ca. 500 mg der Arylkomplexe IIa, II d oder II e in 10 ml Toluol und leitet für 15 min einen mässigen Luft- oder Sauerstoffstrom ein, wobei sich die ursprünglich gelborangen Lösungen braungrün verfärben und die Disauerstoffaddukte teilweise bereits ausfallen. Ihre nahezu quantitative Abscheidung er-

reicht man durch Zugabe von 100 ml Hexan. Man saugt ab, wäscht mit je 5 ml Hexan und trocknet im Vakuum. (IIIa Gef.: C, 60.33; H, 4.14; P, 7.20. O₂-Aufnahme durch Ila, gasvolumetr. in Toluol, 0.99 mMol O₂/1.00 mMol Ila. C₄₃H₃₅IrO₃P₂ ber.: C, 60.49; H, 4.13; P, 7.25%. III d Gef.: C, 60.88; H, 4.30. O₂-Aufnahme durch IId, gasvolumetr. in Toluol, 1.06 mMol O₂/1.00 mMol IId. C₄₄H₃₇IrO₃P₂ ber.: C, 60.89; H, 4.29%. III e Gef.: C, 60.38; H, 4.36. O₂-Aufnahme durch IIe, gasvolumetr. in Toluol, 0.86 mMol O₂/1.00 mMol IIe. C₄₄H₃₇IrO₃P₂ ber.: C, 60.89; H, 4.29%.)

[Ir(4-C₆H₄CH₃)(SO₂)(CO)(PPh₃)₂] (IV). In die Lösung von 0.84 g (1.00 mMol) IIe in 20 ml Toluol leitet man 10 min lang SO₂ ein. Die sich hierbei von orange-gelb nach tiefgrün verfärbende Reaktionslösung wird im Vakuum auf 5 ml eingengt und mit 50 ml Hexan versetzt. Zur Kristallisation des grünen SO₂-Adduktes belässt man noch 15 h bei -25°C. Man saugt ab, wäscht mit 5 ml Hexan und trocknet im Vakuum. Ausbeute 0.71 g (79%). (Gef.: C, 58.91; H, 4.21; P, 6.73; S, 3.81. C₄₄H₃₇IrO₃P₂S ber.: C, 58.72; H, 4.14; P, 6.88; S, 3.56%.)

[Ir(H)(Cl)(4-C₆H₄CH₃)(CO)(PPh₃)₂] (V). Man löst 0.84 g (1.00 mMol) IIe in 20 ml Toluol und tropft eine Lösung von Chlorwasserstoff im gleichen Lösungsmittel hinzu, bis sich die orange-gelbe Lösung des Arylkomplexes vollständig entfärbt hat. Anschliessend wird im Vakuum auf 10 ml eingedampft, mit 50 ml Hexan versetzt und zur Kristallisation 15 h bei -25°C verlassen. Die farblosen Kristalle von V werden mit 5 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.84 g (96%). Geht man von einer ätherischen Lösung von IIe aus und arbeitet in der beschriebenen Weise, so beträgt die Ausbeute 87%. (Gef.: C, 60.55; H, 4.27; Cl, 4.27; P, 7.14. C₄₄H₃₈ClIrOP₂ ber.: C, 60.58; H, 4.39; Cl, 4.06; P, 7.11%.) Zur Thermolyse erhitzt man V 30 min unter Vakuum auf 100°C. Die sich dabei kräftig gelb färbende Substanz identifiziert man IR-spektroskopisch als I [(KBr): ν(CO), 1955 vs cm⁻¹. (CsJ): ν(IrCl), 317 s cm⁻¹].

[Ir(H)(Br)(C₆H₅)(CO)(PEt₃)₂] (VI). 2.94 g (6.0 mMol) [IrCl(CO)(PEt₃)₂] werden mit 6.9 ml 1.31 M ätherischer, LiBr-haltiger Phenyllithium-Lösung (9.0 mMol C₆H₅Li) in 300 ml Äther 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird im Vakuum auf 50 ml eingengt, mit dem gleichen Volumen Äthanol versetzt und der restliche Äther bei Normaldruck abgedampft. Die sich aus der alkoholischen Lösung abscheidenden blassgelben Kristalle von noch unreinem VI werden nach Waschen mit 2 × 10 ml Äthanol in der gerade ausreichenden Menge siedenden Äthers wieder aufgelöst und durch langsames Abkühlen auf 0°C umkristallisiert. Man wäscht mit 5 ml tiefgekühltem Äther und trocknet den jetzt reinen, farblosen kristallinen Komplex VI im Vakuum. Ausbeute 0.84 g (23%). (Gef.: C, 37.23; H, 6.19; Br, 13.31; Ir, 31.10; P, 10.31. Mol.-Gew., dampfdruckosmometr. in CHCl₃, 630. C₁₉H₃₆BrIrOP₂ ber.: C, 37.13; H, 5.90; Br, 13.00; Ir, 31.27; P, 10.08%. Mol.-Gew., 614.5.)

Dank

Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie ("Fonds der Chemischen Industrie") unterstützt. Frau A. Grimm danken wir für die gewissenhafte Ausführung präparativer und analytischer Arbeiten.

Literatur

- 1 L. Vaska und J.W. DiLuzio, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2784; K. Vrieze sowie J.P. Collman, C.T. Sears und M. Kubota, *Inorg. Syn.*, 11 (1968) 101.
- 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. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 1202.
- 5 C.A. Reed und W.R. Roper, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 1370.
- 6 G. Yagupsky, C.K. Brown und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 1392.
- 7 M.D. Rausch und G.A. Moser, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 11.
- 8 R.L. Bennett, M.I. Bruce und R.C.F. Gardner, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 2653.
- 9 F.D. Mango und I. Dvoretzky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1654.
- 10 J. Schwartz und J.B. Cannon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2276.
- 11 L. Dahlenburg, Dissertation, Hamburg, 1975; Publikation in Vorbereitung.
- 12 L. Dahlenburg und R. Nast, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) C49.
- 13 G. Yagupsky und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A.* (1969) 725.
- 14 H.P. Fritz und K.E. Schwarzthans, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 208.
- 15 R. Gopal und A. Clearfield, *Abstr. Pap. Amer. Chem. Soc.*; Summer Meeting, 1974, E11, S. 230.
- 16 R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, 45 (1968) 581; 643.
- 17 K. Hirota, M. Yamamoto, S. Otsuka, A. Nakamura und Y. Tatsuno, *Chem. Commun.*, (1968) 533; A. Nakamura, Y. Tatsuno, M. Yamamoto und S. Otsuka, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6052.
- 18 S.J. LaPlaca und J.A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2581.
- 19 W.A. Spofford und E.L. Amma, unveröffentlicht; zitiert in N.W. Terry, E.L. Amma und L. Vaska, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 653.
- 20 J.A. McGinnety, R.J. Doedens und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2243.
- 21 J.S. Valentine, *Chem. Rev.*, 73 (1973) 235.
- 22 L. Vaska und L.S. Chen, *Chem. Commun.*, (1971) 1080; L. Vaska, L.S. Chen und C.V. Senoff, *Science*, 174 (1971) 587.
- 23 W.H. Baddley und G.B. Tupper, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) C16.
- 24 G.W. Parshall und J.J. Mrowca, *Advan. Organometal. Chem.*, 7 (1968) 157.
- 25 L. Vaska und S.S. Bath, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1333.
- 26 W. Kitching und C.W. Fong, *Organometal. Chem. Rev. A*, 5 (1970) 281.
- 27 M.H.B. Stiddard und R.E. Townsend, *J. Chem. Soc. A.* (1970) 2719.
- 28 S.J. LaPlaca und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 405.
- 29 U. Belluco, U. Croatto, P. Uguagliati und R. Pietropaolo, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 718; U. Belluco, M. Giustiniani und M. Graziani, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6494.
- 30 M.A. Bennett, R.J.H. Clark und D.L. Milner, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1647.
- 31 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold, London, 1967, p. 6.
- 32 J. Chatt, N.P. Johnson und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1625.
- 33 A.J. Deeming und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A.* (1968) 1887.
- 34 U. Behrens und L. Dahlenburg, in Vorbereitung.
- 35 K. Ziegler und H. Colonius, *Liebigs Ann. Chem.*, 479 (1930) 135.
- 36 H. Gilman und J.W. Morton, *Org. Reactions*, 8 (1954) 286.
- 37 H. Gilman, E.M. Zoellner und W.M. Selby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54 (1932) 1957.
- 38 W. Kamienski und D.L. Esmay, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 1807.
- 39 G. Wittig, *Angew. Chem.*, 53 (1940) 214.
- 40 R.G. Jones und H. Gilman, *Org. Reactions*, 6 (1951) 339.
- 41 L. Bretherick bzw. E. Kinsella und A.G. Massey, *Chem. Ind.*, (1971) 1017.
- 42 M. Schlosser und V. Ladenberger, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 193.