

*Journal of Organometallic Chemistry*, 116 (1976) 103–111  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## MOLEKÜLSTRUKTUR VON BROMO-CARBONYL-HYDRIDO-PHENYL-BIS(TRIÄTHYLPHOSPHIN)IRIDIUM(III), $[\text{Ir}(\text{H})(\text{Br})(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$

U. BEHRENS 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 12. Februar 1976)

### Summary

A single-crystal X-ray diffraction study of the title complex is described. Crystal data: space group  $P2_1/c$ ;  $a$  12.43(1),  $b$  12.68(1),  $c$  15.37(4) Å,  $\beta$  98.18(10)°. With 2798 independent reflections for which  $F_0 > 3\sigma(F_0)$ , the structure has been refined anisotropically to  $R = 0.039$ . The geometry about the central iridium atom is approximately octahedral. Metal–ligand bond lengths discussed in more detail are Ir–P 2.327(5) and 2.338(5) Å resp., Ir–CO 1.877(13) Å, Ir–Br 2.625(3) Å, and Ir–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 2.132(10) Å. The value found for the Ir–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> distance shows that there is no  $\pi$ -interaction in the Ir–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bond. In addition, IR and <sup>1</sup>H NMR data of the title complex are given.

### Zusammenfassung

Es wird eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Titel-Komplexes beschrieben. Kristalldaten: Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $a$  12.43(1),  $b$  12.68(1),  $c$  15.37(4) Å,  $\beta$  98.18(10)°. Nach anisotroper Verfeinerung beträgt der  $R$ -Wert 0.039 für 2798 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $F_0 > 3\sigma(F_0)$ . Die räumliche Anordnung der Liganden um das Iridiumatom entspricht der eines verzerrten Oktaeders, Eingehender diskutierte Metall–Ligand-Bindungslängen sind Ir–P 2.327(5) bzw. 2.338(5) Å, Ir–CO 1.877(13) Å, Ir–Br 2.625(3) Å und Ir–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 2.132(10) Å. Der für den Ir–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Abstand gefundene Wert zeigt, dass zwischen Zentralmetall und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe keine  $\pi$ -Wechselwirkungen bestehen. Zusätzlich werden IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten des Titel-Komplexes angegeben.

### Einleitung

Im Rahmen einer Arbeit über komplexe Aryle von Iridium(I) und Iridium(III) wurde kürzlich u.a. die Synthese von  $[\text{Ir}(\text{H})(\text{Br})(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$  (I) beschrieben [1]. Dieser Komplex sowie einige analoge Organyle  $[\text{Ir}(\text{H})(\text{X})(\text{R})(\text{CO})\text{L}_2]$

TABELLE 1

IR- UND <sup>1</sup>H-NMR-DATEN VON [Ir(H)(Br)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

vs, sehr stark; s, stark; Tr, Triplett; Qu, Quintett; Mul, Multipllett; vir, virtuell

IR-Absorptionen (cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Chem. Verschiebung (ppm) <sup>b</sup>	Zuordnung
2232 vs		ν(Ir—H)
2008 vs		ν(C≡O)
821 s		δ(Ir—H)
	1.75—3.12 Mul	5 Phenyl-H
	8.25 Mul	12 Methylen-H
	9.02 Qu (vir) <sup>c</sup>	18 Methyl-H
	27.77 Tr <sup>d</sup>	1 Ir-H

<sup>a</sup> In KBr. <sup>b</sup> 60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS intern. <sup>c</sup> <sup>3</sup>J(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J(PCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) + <sup>5</sup>J(PIrPCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) = 15.6 Hz. <sup>d</sup> <sup>2</sup>J(HIrP<sub>2</sub>) = 12.7 Hz.

(IIa: X = Cl, R = 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, L = PPh<sub>3</sub>; IIb: X = Cl, R = C<sub>2</sub>Ph, L = PPh<sub>3</sub>; IIc: X = Cl, R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, L = PPh<sub>3</sub>; II d: X = Cl, R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, L = PPh<sub>2</sub>Me; IIe: X = Br, R = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, L = PPh<sub>3</sub>; II f: X = Cl, R = C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>, L = PPh<sub>3</sub>) [1–4] stellen unseres Wissens die einzigen bisher bekannten Beispiele dar, in denen das für die Säurespaltung einer Übergangsmetall–Kohlenstoff-Bindung postulierte Intermediärraddukt



[L<sub>n</sub>M(H)(X)(R)] [5] stabilisiert ist.

Die angegebene Formulierung von I folgt aus analytischen Befunden [1] sowie aus IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten (Tabelle 1). Das Hochfeld-Triplett im Protonenspektrum beweist eindeutig das Vorliegen eines Strukturfragments HIr(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit zueinander *trans*-ständigen PEt<sub>3</sub>-Liganden. Die *trans*-Anordnung der beiden Phosphine geht ferner aus der Quintett-Resonanz ihrer Methylprotonen hervor [6]. Damit verbleiben für I folgende drei sterische Möglichkeiten (Fig. 1).

Eine vergleichende Betrachtung der <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Parameter von I mit den entsprechenden spektroskopischen Daten ähnlicher Halogenocarbonylhydride von Iridium(III) [7–9] deutet zwar auf das Vorliegen des Isomeren mit der *trans*-H–Ir–Br-Gruppierung gemäss Fig. 1a hin; jedoch vermögen derartige Analogieschlüsse, die bereits zur Zuordnung der Konfiguration von IIa herangezogen wurden [1], die Strukturen von Fig. 1b bzw. 1c nicht mit letzter Sicherheit auszuschliessen.

Eine aus diesem Grunde vorgenommene röntgenographische Untersuchung

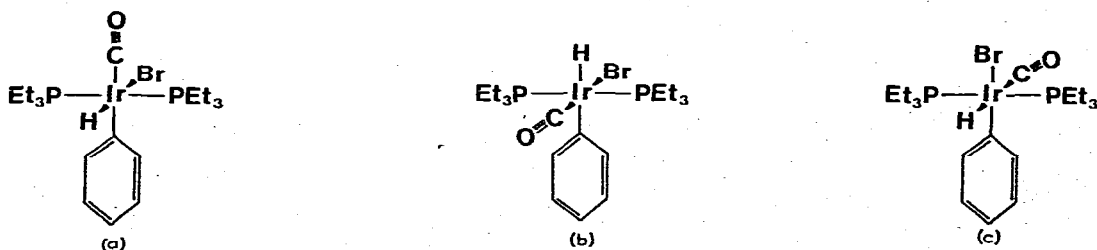


Fig. 1. Denkbare Isomere von I.

von I sollte ferner exemplarisch klären, ob für die unerwartete Resistenz der Komplexe I und II gegenüber einer reduktiven Eliminierung des jeweiligen Kohlenwasserstoffs spezielle Eigenschaften der Ir—R-Bindung verantwortlich sind; denkbar wäre z.B. eine drastische Bindungsverkürzung und -verstärkung durch ausgeprägte Metall—Aryl-Mehrfachbindungsanteile.

### Experimentelles

Einkristalle von I wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Ätherlösung erhalten. Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen zeigten die Zugehörigkeit zum monoklinen Kristallsystem: Raumgruppe  $P2_1/c$  ( $C_{2h}^5$ , No. 14). Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Zur Sammlung der integrierten Intensitäten wurde ein nahezu würfelförmiger Einkristall (Kantenlänge 0.2 mm) auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer (Fa. Hilger und Watts) bis zu einem maximalen Beugungswinkel von  $\theta = 25^\circ$  nach der  $\theta/2\theta$  Scan-Technik vermessen. Eine Zersetzung des Kristalls wurde nicht beobachtet.

Die Umwandlung der integrierten Intensitäten in Strukturfaktoren geschah mit Hilfe des Programmes ALDASO [10]. Dabei wurden die üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen unter Berücksichtigung eines idealen Graphitmonochromators durchgeführt. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Insgesamt erhielt man 2798 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $F_0 > 3\sigma(F_0)$ .

### Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die Koordinaten der Schweratome Iridium, Brom und Phosphor konnten aus der dreidimensionalen Patterson-Synthese (Programm FOUR [11]) berechnet werden. Nachfolgende Fourier-Synthesen (Programm FOUR) zeigten die restlichen Atomlagen.

Die Struktur wurde anisotrop nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Programm ORFLS [12]) verfeinert, wobei die Summe von  $(F_0 - F_c)^2$  minimiert wurde. Wasserstofflagen liessen sich nicht bestimmen.

Der abschliessende  $R$ -Wert beträgt 0.039 für die 2798 signifikanten Reflexe.

TABELLE 2

#### KRISTALLDATEN

Summenformel	$C_{19}H_{36}BrIrOP_2$
Molmasse	614.5
Raumgruppe	$P2_1/c$
Moleküle/Zelle	4
Röntgenographische Dichte	$1.70 \text{ g cm}^{-3}$
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu$ [Mo- $K_\alpha$ ]	$46 \text{ cm}^{-1}$
Zellkonstanten <sup>a</sup>	
$a$	12.43(1) Å
$b$	12.68(1) Å
$c$	15.37(4) Å
$\beta$	98.18(10)°
Zellvolumen	2398 Å <sup>3</sup>

<sup>a</sup> Messtemperatur, 18°C; Mo- $K_\alpha$ ,  $\lambda = 0.70926$  Å.

TABELLE 3  
ATOMPARAMETER MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	x	y	z
Ir	0.22019(3)	0.46762(3)	0.67228(3)
Br	0.1968(1)	0.2960(1)	0.7632(1)
P(1)	0.1809(3)	0.5796(2)	0.7835(2)
P(2)	0.2831(3)	0.3730(3)	0.5591(2)
O	-0.0099(8)	0.4449(12)	0.5943(8)
C(1)	0.0740(10)	0.4548(11)	0.6225(9)
C(2)	0.2410(14)	0.5371(15)	0.8930(8)
C(3)	0.2350(15)	0.7177(12)	0.7769(12)
C(4)	0.0386(10)	0.6056(13)	0.7877(11)
C(5)	0.2130(18)	0.6068(19)	0.9703(11)
C(6)	0.1845(23)	0.7688(14)	0.6898(14)
C(7)	-0.0210(14)	0.5090(16)	0.8173(13)
C(8)	0.3908(16)	0.2849(17)	0.5959(11)
C(9)	0.3576(15)	0.4619(18)	0.4886(11)
C(10)	0.1811(17)	0.3108(21)	0.4825(12)
C(11)	0.4366(19)	0.2205(19)	0.5209(14)
C(12)	0.2933(17)	0.5413(17)	0.4382(12)
C(13)	0.1182(20)	0.2231(16)	0.5165(14)
C(14)	0.3866(8)	0.4904(8)	0.7251(6)
C(15)	0.4396(7)	0.4221(10)	0.7863(8)
C(16)	0.5475(11)	0.4342(14)	0.8182(11)
C(17)	0.6072(11)	0.5214(15)	0.7916(11)
C(18)	0.5548(11)	0.5914(12)	0.7318(10)
C(19)	0.4455(10)	0.5770(10)	0.6977(9)

TABELLE 4

TEMPERATURFAKTOREN ( $\times 10^4$ )

Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch:

$$\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$$

Atom	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Ir	22.8(3)	25.0(2)	18.1(1)	4.0(3)	6.4(1)	3.6(2)
Br	59.3(9)	36.2(8)	35.3(6)	-8.9(7)	12.9(6)	8.0(6)
P(1)	49(2)	30(2)	32(2)	10(2)	14(1)	-4(1)
P(2)	50(2)	52(2)	20(1)	9(2)	14(1)	2(1)
O	46(8)	178(16)	83(8)	1(9)	-10(6)	-29(9)
C(1)	54(9)	63(11)	52(7)	25(9)	7(6)	-4(7)
C(2)	129(16)	118(15)	24(6)	56(14)	-2(7)	-27(9)
C(3)	129(18)	49(10)	92(12)	-19(11)	50(12)	-27(9)
C(4)	42(9)	87(13)	84(10)	6(9)	34(8)	5(9)
C(5)	183(25)	176(24)	36(8)	51(20)	-4(11)	-33(12)
C(6)	304(34)	48(12)	88(14)	31(16)	70(17)	37(10)
C(7)	94(14)	110(17)	93(12)	-23(13)	-53(11)	-6(11)
C(8)	139(19)	161(22)	53(10)	109(18)	-6(11)	-45(12)
C(9)	117(17)	153(20)	60(9)	24(16)	53(10)	29(13)
C(10)	114(20)	223(29)	55(10)	-43(20)	35(12)	-84(15)
C(11)	181(23)	157(23)	91(14)	92(20)	43(15)	-41(15)
C(12)	145(20)	127(20)	80(12)	13(17)	54(12)	62(14)
C(13)	205(26)	106(17)	90(12)	-93(18)	59(14)	-39(12)
C(14)	44(8)	37(7)	20(5)	-1(6)	16(5)	-11(5)
C(15)	39(8)	60(9)	37(6)	6(7)	-12(6)	-5(6)
C(16)	40(9)	102(15)	68(10)	2(9)	-7(7)	-11(9)
C(17)	50(10)	108(15)	81(11)	-4(11)	4(8)	-43(11)
C(18)	66(10)	80(12)	62(8)	-32(9)	38(8)	-32(9)
C(19)	56(10)	49(9)	54(8)	-30(7)	27(7)	-17(7)

TABELLE 5

## INTERATOMARE ABSTÄNDE

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
<i>Abstände vom Ir-Atom:</i>			
Ir—Br	2.625(3)	Ir—P(1)	2.327(5)
Ir—C(1)	1.877(13)	Ir—P(2)	2.338(5)
Ir—C(14)	2.132(10)		
<i>Carbonylgruppe:</i>			
C(1)—O	1.08(2)		
<i>PEt<sub>3</sub>-Liganden:</i>			
P(1)—C(2)	1.82(2)	C(2)—C(5)	1.56(3)
P(1)—C(3)	1.88(2)	C(3)—C(6)	1.54(3)
P(1)—C(4)	1.81(2)	C(4)—C(7)	1.53(3)
P(2)—C(8)	1.77(2)	C(8)—C(11)	1.58(3)
P(2)—C(9)	1.89(2)	C(9)—C(12)	1.44(3)
P(2)—C(10)	1.79(2)	C(10)—C(13)	1.50(3)
Mittelwerte:	1.83 ± 0.02		1.53 ± 0.02
<i>Phenylring:</i>			
C(14)—C(15)	1.38(2)	C(17)—C(18)	1.38(2)
C(15)—C(16)	1.37(2)	C(18)—C(19)	1.40(2)
C(16)—C(17)	1.42(2)	C(19)—C(14)	1.42(2)
		Mittelwert:	1.40 ± 0.01

## Beschreibung der Molekülstruktur

Die Struktur von I ist in Fig. 2 dargestellt. Atomparameter, Temperaturfaktoren, interatomare Abstände und Valenzwinkel entnimmt man den Tabellen 3–6. Fig. 3 zeigt die Bindungslängen im Molekül.

Die räumliche Anordnung der Liganden einschliesslich des röntgenographisch nicht lokalisierbaren Hydridions entspricht der eines verzerrten Oktaeders gemäss der in Fig. 1a dargestellten Konfiguration. Die Abweichungen der Valenzwinkel am Zentralatom vom idealen Oktaederwinkel dürften im wesentlichen auf dem hohen Raumbedarf des Bromatoms und der beiden Phosphinmoleküle beruhen. So führt der vom Bromliganden ausgeübte sterische Druck einerseits zu einer deutlichen Abknickung der P(1)—Ir—P(2)-Bindungen in Richtung auf das in der Molekülsicht nicht wiedergegebene Hydridion (Winkel: P(1)—Ir—P(2), 171°; P(1)—Ir—Br, 95°; P(2)—Ir—Br, 93°); andererseits resultiert aus der *cis*-Anordnung des Fragmentes Br—Ir—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> eine Aufweitung des Valenzwinkels Br—Ir—C(14) auf etwa 95°. Der Phenylring steht mit 90.9° praktisch senkrecht zu der aus den Ligand-Donoratomen P(1), P(2), C(1) und C(14) aufgespannten Ebene.

## Diskussion

Die Ir—P-Bindungslängen liegen mit 2.327(5) bzw. 2.338(5) Å innerhalb des für zahlreiche Iridium-Phosphin-Komplexe charakteristischen Bereichs von 2.248(8)—2.452(9) Å [13].

TABELLE 6  
 VALENZWINKEL

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
<i>Winkel am Ir-Atom:</i>			
C(1)—Ir—P(1)	93.4(5)	P(1)—Ir—P(2)	170.9(2)
C(1)—Ir—P(2)	93.4(5)	P(1)—Ir—Br	94.7(1)
C(1)—Ir—Br	88.3(5)	P(1)—Ir—C(14)	86.1(3)
C(1)—Ir—C(14)	176.8(5)	P(2)—Ir—Br	92.6(1)
C(14)—Ir—Br	94.9(3)	P(2)—Ir—C(14)	86.3(3)
<i>Winkel an den C-Donoratomen:</i>			
Ir—C(1)—O	178(2)	Ir—C(14)—C(15)	121(1)
		Ir—C(14)—C(19)	120(1)
<i>Winkel an den P-Donoratomen:</i>			
Ir—P(1)—C(2)	113(1)	C(2)—P(1)—C(3)	103(1)
Ir—P(1)—C(3)	115(1)	C(3)—P(1)—C(4)	101(1)
Ir—P(1)—C(4)	117(1)	C(4)—P(1)—C(2)	107(1)
Ir—P(2)—C(8)	114(1)	C(8)—P(2)—C(9)	100(1)
Ir—P(2)—C(9)	112(1)	C(9)—P(2)—C(10)	104(1)
Ir—P(2)—C(10)	116(1)	C(10)—P(2)—C(8)	111(1)
<i>Winkel an den Methylen-C-Atomen</i>			
P(1)—C(2)—C(5)	115(1)	P(2)—C(8)—C(11)	115(2)
P(1)—C(3)—C(6)	109(2)	P(2)—C(9)—C(12)	116(2)
P(1)—C(4)—C(7)	112(1)	P(2)—C(10)—C(13)	117(2)
<i>Winkel im Phenylring:</i>			
C(14)—C(15)—C(16)	122(1)	C(17)—C(18)—C(19)	121(1)
C(15)—C(16)—C(17)	121(2)	C(18)—C(19)—C(14)	120(1)
C(16)—C(17)—C(18)	118(2)	C(19)—C(14)—C(15)	118(1)
		Mittelwert:	120 ± 1

Der für die Bindung Ir—CO gefundene Wert von 1.877(13) Å ist in guter Übereinstimmung mit den an anderen oktaedrischen Monocarbonyl-iridium(III)-Verbindungen gemessenen Metall—CO-Abständen (Tabelle 7). Erwartungsgemäss fällt die Ir—CO-Bindungslänge in den Komplexen von Iridium(III) deutlich grösser aus als in dem kürzlich untersuchten Iridium(I)-Komplex *trans*-[IrCl(CO)(P(2)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>] (Ir—CO, 1.67(4) Å) [20]. (Der demgegenüber erstaunlich aufgeweitete Metall—CO-Abstand von 1.891(17) Å im gleichfalls jüngst vermessenen Iridium(I)-Komplex *trans*-[Ir(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [21] dürfte auf den die *trans*-Bindung stark labilisierenden Einfluss des Pentafluorophenylliganden zurückgehen, welcher sich auch im chemischen Verhalten dieser Verbindung äussert [4].)

Unter der Annahme eines Wertes von 1.36—1.39 Å für den Einfachbindungsradius von oktaedrisch koordiniertem Iridium(III) [22] und von 1.14 Å für den Kovalenzradius von Br [23] errechnet man den Iridium(III)—Br-Abstand zu 2.50—2.53 Å. Derartige Ir—Br-Bindungslängen wurden gefunden in [IrBr{C<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>}(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2.508(2) Å) [24] sowie in [IrBr<sub>2</sub>(B<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)(CO)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] für das zum CO-Liganden *trans*-ständige Bromatom (2.5158(12) Å) [16]. Dagegen beträgt im letztgenannten Komplex der Abstand des zur B<sub>5</sub>H<sub>8</sub>-Gruppe *trans*-ständigen Bromoliganden vom Zentralmetall 2.6384(14) Å. Für die beträchtliche



TABELLE 7

## METALL-CARBONYL- UND METALL-ALKYL-BINDUNGSLÄNGEN IN OKTAEDRISCHEN IRIDIUM(III)-KOMPLEXEN

Verbindung	Lit.	Ir—CO (Å)	Ir—Alkyl (Å)
[IrCl(CN)(NCS)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[14]	1.84(4)	
[IrCl(CHF <sub>2</sub> )(OCOCF <sub>2</sub> Cl)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[15]	1.844(20)	2.087(20)
[Ir(H)(Br)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[d.A.]	1.877(13)	2.132(10) <sup>a</sup>
[IrBr <sub>2</sub> (B <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )(CO)(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[16]	1.946(17) <sup>b</sup>	
[IrCl <sub>2</sub> (CHF <sub>2</sub> )(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[17]	1.948(30) <sup>b</sup>	2.195(30)
[IrCl <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )(CO) <sub>2</sub> ]	[18]		2.10(2)
[IrCl <sub>2</sub> (PhCHCH <sub>2</sub> COPh){(O)SMe <sub>2</sub> }] <sub>2</sub>	[19]		2.16(2)

<sup>a</sup> Ir—Aryl. <sup>b</sup> Vermutlich fehlgeordnet (C=O, 0.939(15) bzw. 0.95(3) Å).

Verlängerung dieser Ir—Br-Bindung wurde ein stark *trans*-labilisierender Einfluss des  $\sigma$ -Boranyligenanden verantwortlich gemacht [16]. Komplex I zeigt mit 2.625(3) Å eine ähnlich aufgeweitete Ir—Br-Bindung, was wir gleichfalls auf den bekanntermassen [25] bindungsschwächenden *trans*-Effekt des Hydridoliganden zurückführen.

Ein Vergleich des Abstandes zwischen Zentralmetall und Phenylliganden in I mit bisher bekannten Iridium(III)—Alkyl-Bindungslängen (Tabelle 7) lässt eine Verkürzung der Ir—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Bindung über die auf dem Unterschied der Kovalenzradien von C(sp<sup>3</sup>) und C(sp<sup>2</sup>) beruhenden Effekte hinaus nicht erkennen. Wir schliessen daraus, dass in I eine reine Metall—Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung vorliegt und dass für die Stabilität von I gegen die Abspaltung von Benzol Ir—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Mehrfachbindungsanteile nicht verantwortlich gemacht werden können.

Gleiches dürfte auch für die analogen Organyle II zutreffen, zumal in *trans*-[Ir(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], dem Stammkomplex von IIc—IIe, ebenfalls keine Anzeichen für  $\pi$ -Wechselwirkungen in der Ir—C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Bindung vorliegen [21]. Möglicherweise sind daher die M—C- $\sigma$ -Bindungen zumindest einiger Übergangsmetallorganyle nicht in dem allgemeinen Sinne protolyseempfindlich, wie dies bisher angenommen wurde [26].

## Dank

Herrn Dr. J. Kopf danken wir für die Vermessung des Kristalls auf dem von der DFG bereitgestellten Diffraktometer.

## Literatur

- 1 L. Dahlenburg und R. Nast, *J. Organometal. Chem.*, **110** (1976) 395.
- 2 B. Cetinkaya, M.F. Lappert, J. McMeeking and D. Palmer, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 1202.
- 3 R.L. Bennett, M.I. Bruce and R.C.F. Gardner, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 2653.
- 4 M.D. Rausch und G.A. Moser, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 11.
- 5 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.
- 6 G.W. Parshall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964) 5367; **88** (1966) 704.
- 7 J. Chatt, N.P. Johnson und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1625.
- 8 A.J. Deeming und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1887.
- 9 D.M. Adams, *Metal—Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold, London, 1967, p. 6.
- 10 J. Kopf, K. Hoffmann und K. Hoffmann, Universität Hamburg, unveröffentlichtes Programm, 1974.
- 11 J. Kopf, Universität Hamburg, unveröffentlichtes Programm, 1975.



- 12 W.R. Busing, K.O. Martin und H.A. Levy, Report ORNL-TM-305, Oak Ridge, Tennessee.
- 13 M.R. Churchill und S.A. Bezman, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1418.
- 14 J.A. Ibers, D.S. Hamilton und W.H. Baddley, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 229.
- 15 A.J. Schultz, G.P. Khare, C.D. Meyer und R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1019.
- 16 M.R. Churchill und J.J. Hackbarth, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2047.
- 17 A.J. Schultz, G.P. Khare, J.V. McArdle und R. Eisenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3434.
- 18 N.A. Bailey, C.J. Jones, B.L. Shaw und E. Singleton, *Chem. Commun.* (1967) 1051.
- 19 M. McPartlin und R. Mason, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2206.
- 20 R. Brady, W.H. de Camp, B.R. Flynn, M.L. Schneider, J.D. Scott, L. Vaska und M.F. Werneke, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2669.
- 21 A. Clearfield, R. Gopal, I. Bernal, G.A. Moser und M.D. Rausch, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2727.
- 22 M.R. Churchill, *Perspect. Struct. Chem.*, 3 (1970) 91.
- 23 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, 2. Aufl., Weinheim/Bergstr., 1964, Tab. 7-2.
- 24 L. Manojlovic-Muir, K.W. Muir und J.A. Ibers, *Disc. Faraday Soc.*, 47 (1969) 84.
- 25 F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd Ed., Interscience Publ., 1972, p. 667.
- 26 G.W. Parshall und J.J. Mrowca, *Adv. Organometal. Chem.*, 7 (1968) 157.