

## $\pi$ -OLEFIN-IRIDIUM-KOMPLEXE

### IV \*. UMSETZUNGEN VON CHLORO-DIEN-IRIDIUM-VERBINDUNGEN MIT LITHIUMORGANYLEN \*\*

JÖRN MÜLLER \* und HELMUTH MENIG

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
 Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

(Eingegangen den 5. Oktober 1979)

#### Summary

The complexes  $[(1,3-C_6H_8)_2IrR]$  and  $[(1,3-C_7H_{10})_2IrR]$  ( $R = CH_3, C_6H_5$ ) are obtained by reaction of the corresponding chloro compounds with  $RLi$ . Interaction of  $[Ir(COD)Cl]_2$  ( $COD = 1,5$ -cyclooctadiene) with  $CH_3Li$  in the presence of 1,3-cyclohexadiene or isoprene yields  $[(COD)(1,3-C_6H_8)IrCH_3]$  and  $[(COD)(C_5H_8)IrCH_3]$ , respectively. The products of the reaction of chlorodicyclobutene-iridium with  $n-C_4H_9Li$  depend on the ring size of the cyclobutene ligands; with 1,3-cyclohexadiene  $[(1,3-C_6H_8)_2IrH]$  is formed while with 1,3-cycloheptadiene  $[(1,3-C_7H_{10})(C_7H_9)Ir]$  is obtained together with  $[(1,3-C_7H_{10})_3Ir_2(\mu-H)_2]$ . Chemical and spectroscopic properties of the new compounds are discussed.

#### Zusammenfassung

Die Komplexe  $[(1,3-C_6H_8)_2IrR]$  und  $[(1,3-C_7H_{10})_2IrR]$  ( $R = CH_3, C_6H_5$ ) werden erhalten durch Reaktion der entsprechenden Chlorverbindungen mit  $RLi$ . Die Umsetzung von  $[Ir(COD)Cl]_2$  ( $COD = 1,5$ -Cyclooctadien) mit  $CH_3Li$  in Gegenwart von 1,3-Cyclohexadien oder Isopren liefert  $[(COD)(1,3-C_6H_8)IrCH_3]$  bzw.  $[(COD)(C_5H_8)IrCH_3]$ . Die Produkte der Reaktion von Chlorobis-(cyclobuten)iridium mit  $n-C_4H_9Li$  hängen von der Ringgröße der Cyclobuten-Liganden ab; mit 1,3-Cyclohexadien wird  $[(1,3-C_6H_8)_2IrH]$  gebildet, während mit 1,3-Cycloheptadien  $[(1,3-C_7H_{10})(C_7H_9)Ir]$  neben  $[(1,3-C_7H_{10})_3Ir_2(\mu-H)_2]$  erhalten wird. Chemische und spektroskopische Eigenschaften der neuen Verbindungen werden diskutiert.

\* III. Mitteilung: siehe Ref. 17.

\*\* Herrn Professor Dr.-Ing. Helmut Behrens zu seinem 65. Geburtstag am 30. Mai 1980 gewidmet.

## Einleitung

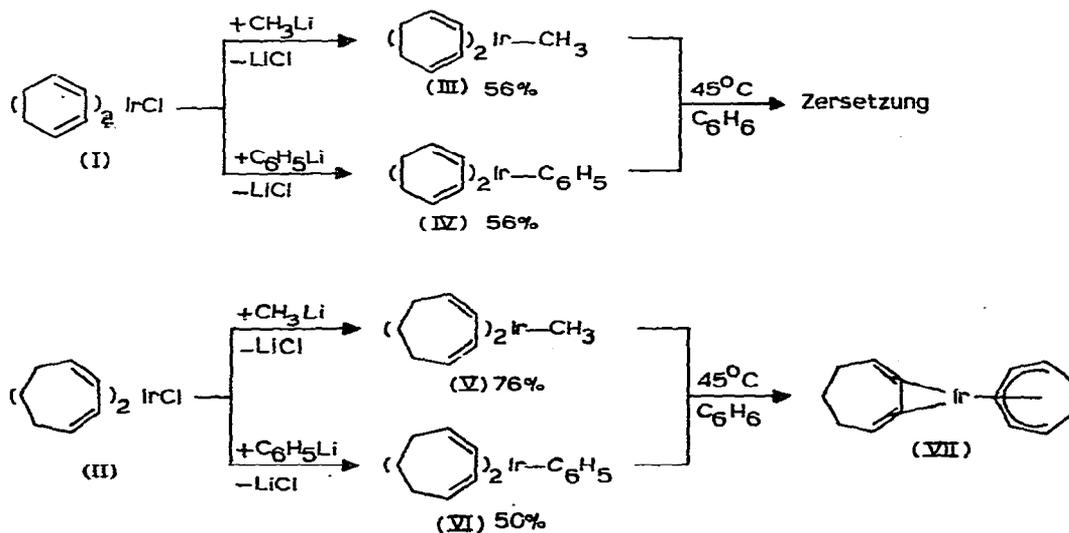
Übergangsmetall- $\sigma$ -Organyle vom Typ  $R_xM$  bzw.  $R_xML_y$  sind sowohl als labile Zwischenstufen als auch in Gestalt isolierbarer Verbindungen in zahlreichen Varianten bekannt und beanspruchen hinsichtlich ihrer Stabilität und Reaktivität in Abhängigkeit vom  $\sigma$ -Organylrest R, dem Metallatom M und den zusätzlichen Liganden L grosses Interesse [1,2]. Das Zusammenspiel der die Bildung und den Zerfall derartiger Verbindungen bestimmenden Einflüsse ist trotz intensiver Untersuchungen noch nicht befriedigend geklärt [3]; demgemäss sind Vorhersagen über die Existenz stabiler  $\sigma$ -Organyle schwierig zu treffen. So gelten etwa Metallalkylverbindungen mit Wasserstoff am  $\beta$ -C-Atom als kinetisch labil, da sie in der Regel bereits bei tiefer Temperatur nach dem  $\beta$ -Eliminierungsmechanismus zerfallen; trotzdem wurden Verbindungen wie  $Cr(i-C_3H_7)_4$  [4],  $Cr(t-C_4H_9)_4$  [5] und  $(COD)Pt(i-C_3H_7)_2$  [6] (COD = 1,5-Cyclooctadien) synthetisiert, die unter Standardbedingungen noch relativ inert sind.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Untersuchungen zur Darstellung von Iridium- $\sigma$ -Organylen, die neben Alkyl- oder Aryl-resten ausschliesslich  $\pi$ -Olefin-Liganden enthalten. Bislang waren nur Verbindungen des Typs  $R_xIrL_y$  bekannt mit  $L = CO$ , Phosphan oder Cyclopentadienyl; als Beispiele seien genannt  $(CH_3)_3Ir[P(CH_3)_2C_6H_5]_3$  [7],  $RIr(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$  ( $R = CH_3, ClCH_2, C_6H_5, C_6F_5$  u.a.) [8–11],  $CpIrI(CO)CF_3$  [12], sowie der Metallacyclus  $(CH_2)_4IrCpP(C_6H_5)_3$  [13]. Unseres Wissens wurde erst ein Iridium- $\sigma$ -organyl-Komplex mit wenigstens einem Dienliganden beschrieben, nämlich  $CH_3Ir(COD)[P(CH_3)_2C_6H_5]_2$  [14].

## Präparative Ergebnisse

In Schema 1 sind die Resultate zusammengefasst, die wir bei Umsetzungen von Chlorobis(1,3-cyclohexadien)iridium (I) bzw. von Chlorobis(1,3-cycloheptadien)iridium (II) [15] mit Methyl- und Phenyllithium in Hexan erzielten. In

SCHEMA 1

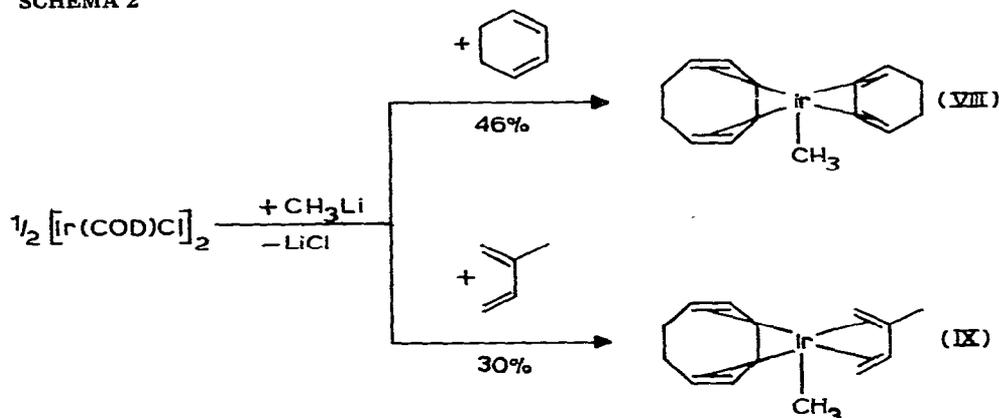


relativ guten (nicht optimierten) Ausbeuten entstehen die farblosen, kristallinen Bis( $\eta^4$ -cyclodien)iridium- $\sigma$ -organyl-Verbindungen III–VI. Im Gegensatz zu den von uns beschriebenen Bis( $\eta^4$ -cyclodien)hydridoiridium-Komplexen [16] zeigen sie in Lösung kein dynamisches Verhalten.

In fester Form zersetzen sich die Verbindungen im Bereich zwischen 90 und 100°C; in Lösung beginnt der Abbau bei ca. 45°C, verläuft jedoch bei den Cyclohexadien- und den Cycloheptadien-Komplexen unterschiedlich. Bei III und IV führt die Thermolyse allmählich zu vollständiger Zersetzung unter Abscheidung schwarzer Substanzen, während bei V und VI durch Abspaltung von Methan bzw. Benzol (Cycloheptadien)(cycloheptadienyl)iridium (VII) entsteht; dieser Komplex wurde von uns bereits auf anderem Wege synthetisiert [17]. Die Bildung von VII lässt sich gut NMR-spektrometrisch verfolgen. Im Falle von V ist die Reaktion praktisch quantitativ, bei VI erfolgt partiell vollständiger Zerfall. Das unterschiedliche thermolytische Verhalten der Sechs- und Siebenring-Verbindungen ist offenbar darauf zurückzuführen, dass Cyclohexadienyl- im Gegensatz zu Cycloheptadienyliridium-Komplexen nur geringe Stabilität aufweisen. Bislang blieben unsere Versuche zur Synthese eines  $C_6H_7Ir$ -Komplexes erfolglos.

Wie aus Schema 2 hervorgeht, lassen sich, ausgehend von  $\mu$ -Dichlorobis-(1,5-cyclooctadieniridium) [15], auch Bis( $\eta^4$ -dien)iridium- $\sigma$ -organyl-Komplexe mit unterschiedlichen Dien-Liganden synthetisieren. Die Bildung von IX beweist darüber hinaus, dass  $\sigma$ -Organyliridium-Verbindungen auch mit acyclischen Dien-Liganden hinreichend stabil sind. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass sich die Reihe der Bis(dien)iridiummethyl- und -phenyl-Komplexe nahezu beliebig fortsetzen lassen sollte.

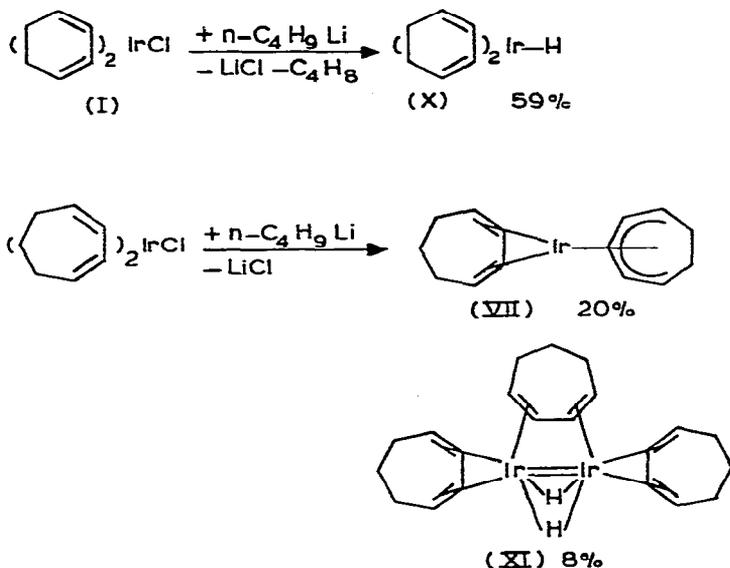
SCHEMA 2



Setzt man I oder II mit n-Butyllithium in Hexan um (vgl. Schema 3), so zerfallen die intermediär gebildeten Bis( $\eta^4$ -cyclodien)iridium-n-butyl-Verbindungen überwiegend unter  $\beta$ -Eliminierung. Die Art der Produkte hängt wiederum von der Ringgröße der Cyclodien-Liganden ab. Im Falle von I entsteht bereits auf anderem Wege von uns synthetisiertes Hydridobis(1,3-cyclohexadien)iridium (X) [16], während II als Hauptprodukt VII liefert. Dabei ist bislang nicht eindeutig geklärt, ob die Bildung von VII durch aufeinanderfolgende Abspaltung

von Buten und molekularem Wasserstoff oder einstufig durch Butaneliminierung aus der n-Butylzwischenstufe erfolgt. Für die direkte Butaneliminierung spricht die Tatsache, dass im Reaktionsgemisch kein Hydridobis(1,3-cycloheptadien)-iridium nachweisbar ist, obwohl diese Verbindung hinreichend stabil wäre [16]. Die Bildung des in geringer Ausbeute isolierten Zweikernkomplexes XI deutet andererseits darauf hin, dass zumindest auch partiell  $\beta$ -Eliminierung der n-Butylzwischenstufe möglich ist.

SCHEMA 3



Der Strukturbeweis für XI gründet sich im wesentlichen auf das NMR-Spektrum (s. unten); aus dem Fehlen charakteristischer IR-Absorptionen bei ca.  $2000\text{ cm}^{-1}$  ist darüber hinaus zu folgern, dass keine terminalen Hydridoliganden vorhanden sind. Unsere bisherigen Untersuchungen über  $\pi$ -Olefiniridium-Verbindungen haben gezeigt, dass das Zentralmetall im Gegensatz zum leichteren Homologen Rhodium praktisch ausschliesslich die 18-Valenzelektronenschale bevorzugt [16,17]. Eine solche ist im diamagnetischen Komplex XI nur durch die Ausbildung einer Metall-Metall-Zweifachbindung möglich. Die endgültige Klärung hoffen wir über eine Röntgenbeugungsanalyse zu gewinnen.

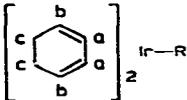
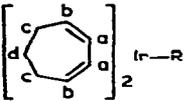
Die neuen Komplexe III–VI, VIII, IX und XI sind kristallin längere Zeit luftstabil, zersetzen sich jedoch in Lösung bei Luftzutritt relativ rasch. Die Löslichkeit in Hexan ist mässig, in Benzol, Ether und THF gut. In den Massenspektren der Verbindungen erscheinen die Molekül-Ionen in geringer bis mittlerer Intensität. Typisch für Olefinkomplexe der schweren Übergangselemente ist die auch hier beobachtbare stark ausgeprägte Tendenz insbesondere der durch Metall-Ligand-Spaltung gebildeten Fragment-Ionen, stufenweise mehrere  $\text{H}_2$ -Moleküle zu eliminieren, so dass sich jeweils über einen grösseren Massenbereich erstreckende Ionengruppen erscheinen. Auf tabellarische Angaben der Spektren wurde daher verzichtet, die wichtigsten Zerfallsprozesse seien nur qualitativ angedeutet.

Sehr übersichtlich ist die Fragmentierung von VIII und IX; die Abspaltung eines  $\text{CH}_3$ -Radikals führt zur Basispeakgruppe, daran schliesst sich der Verlust des 1,3- $\text{C}_6\text{H}_8$ - bzw. des Isopren-Liganden an, die offensichtlich deutlich schwächer gebunden sind als der COD-Ring. Bei den Verbindungen III–VI wird im Gegensatz zu VIII und IX der  $\sigma$ -Organylrest als  $\text{CH}_4$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_6$  abgespalten, im Falle von V und VI stellt dieser Prozess eine Parallele zum thermischen Verhalten in Lösung dar (vgl. Schema 1). Die aus III und IV gebildeten Peakgruppen der Ionen  $\text{C}_{12}\text{H}_n\text{Ir}^+$  sind die intensivsten, gefolgt von dem durch anschliessenden Verlust einer  $\text{C}_6$ -Einheit entstandenen Fragment  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Ir}^+$ . In den Spektren von V und VI stellt dagegen das Ion  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Ir}^+$  den Basispeak dar, der Zerfall ist hier zudem komplizierter, da auch wechselseitige Ringverengungs–Ringerweiterungs-Prozesse auftreten (z.B. Bildung des Ions  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Ir}^+$  aus  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{IrC}_7\text{H}_9^+$  durch Verlust von  $\text{H}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).

### NMR-Spektren

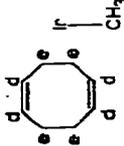
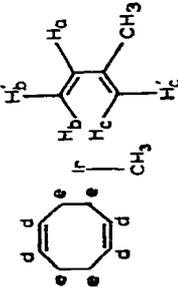
Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren liefern die wichtigsten Hinweise auf die Konstitutionen der neuen Komplexe. In den Spektren von III–VI (vgl. Tabelle 1) erscheint für

TABELLE 1  
 $^1\text{H}$ -NMR-DATEN DER KOMPLEXE III–VI<sup>a</sup>

Verbindung	$\delta$ (ppm)	Inten- sität	Multipli- zität	Zuord- nung
	R = $\text{CH}_3$ (III)	4	m	$\text{H}^a$
	4.30	4	m	$\text{H}^b$
	3.20	4	m	$\text{H}^c$
	1.10–1.90	8	m	$\text{CH}_3$
R = $\text{C}_6\text{H}_5$ (IV)	1.45	3	s	$\text{CH}_3$
	8.00	2	m	<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}_5$
	7.15	3	m	<i>m</i> -, <i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_5$
	4.43	4	m	$\text{H}^a$
	3.29	4	m	$\text{H}^b$
	1.05–1.65	8	m	$\text{H}^c$
	R = $\text{CH}_3$ (V)	4	m	$\text{H}^a$
	4.07	4	m	$\text{H}^b$
	2.97	4	m	$\text{H}^c$ , $\text{H}^d$
	0.90–2.00	12	m	$\text{H}^c$ , $\text{H}^d$
R = $\text{C}_6\text{H}_5$ (VI)	1.40	3	s	$\text{CH}_3$
	7.70	2	m	<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}_5$
	7.15	3	m	<i>m</i> -, <i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_5$
	4.08	4	m	$\text{H}^a$
	3.13	4	m	$\text{H}^b$
	1.70	8	m	$\text{H}^c$
	1.23	4	m	$\text{H}^d$

<sup>a</sup> Varian EM 360;  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

TABELLE 2  
<sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE VIII UND IX <sup>a</sup>

Verbindung	δ (ppm)	Inten- sität	Multipli- zität	Zuord- nung	Kopplungskonstanten (Hz)
 (VIII)	4.93	2	"dd"	H <sup>a</sup>	
	3.49	4	"s"(br)	H <sup>d</sup>	
	2.60	2	m	H <sup>e</sup>	
	2.35	2	m	H <sup>b</sup>	
	1.96	2	m	H <sup>e</sup>	
	1.90	4	m	H <sup>e</sup>	
	1.77	2	m	H <sup>c(endo)</sup>	
	1.49	3	s	CH <sub>3</sub>	
	1.40	2	m	H <sup>c(exo)</sup>	
	4.89	1	tt	H <sup>a</sup>	$^3J(\text{H}^a\text{H}^b) = 3J(\text{H}^a\text{H}^c) = 6.6$
 (IX)	3.63	1	m	H <sup>d</sup>	$^4J(\text{H}^a\text{H}^c) = ^4J(\text{H}^a\text{H}^f) = 1.5$
	3.41	1	m	H <sup>d</sup>	$^2J(\text{H}^b\text{H}^c) = 2J(\text{H}^c\text{H}^g) = 3$
	3.24	1	m	H <sup>d</sup>	
	2.55	2	m	H <sup>e</sup>	
	2.44	1	m	H <sup>d</sup>	
	2.10	2	m	H <sup>e</sup>	
	2.02	3	s	C-CH <sub>3</sub>	
	2.0-1.8	4	m	H <sup>e</sup>	
	1.75	1	dd	H <sup>c</sup>	
	1.70	1	dd	H <sup>b</sup>	
1.66	3	s	Ir-CH <sub>3</sub>		
0.56	1	dd	H <sup>c</sup>		
0.35	1	dd	H <sup>b</sup>		

<sup>a</sup> Bruker WH 270; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

die Protonen H<sup>a</sup> bzw. H<sup>b</sup> am  $\pi$ -gebundenen Teil der Ringe jeweils nur ein Multiplett; dies beweist eine tetragonal-pyramidale Ligandenanordnung um das Ir-Atom mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie. Unter den aromatischen Protonensignalen der Phenylderivate IV und VI ist jeweils eines der relativen Intensität 2 deutlich nach tiefem Feld verschoben; in Übereinstimmung mit Messungen an anderen MC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Verbindungen ordnen wir dieses den *ortho*-Protonen zu [18].

Die Zuordnungen der Signale in den NMR-Spektren von VIII und IX (vgl. Tabelle 2) wurden durch Doppelresonanzexperimente gesichert. Ungewöhnlich ist das Auftreten nur eines Signals für die olefinischen Protonen H<sup>d</sup> des COD-Ringes in VIII, während in anderen COD-Ir-Komplexen mit C<sub>s</sub>-Symmetrie für den Fall, dass keine Rotation des COD-Liganden stattfindet, zwei Resonanzen beobachtet werden [16,17]. Gegen eine COD-Rotation in VIII spricht jedoch eindeutig der Befund, dass drei Signale für die Methylenprotonen H<sup>e</sup> auftreten. Bedingt durch die Asymmetrie des  $\eta^4$ -Isopreniridium-Teils, zeigt IX vier Resonanzen für die Protonen H<sup>d</sup>, von denen eines relativ stark hochfeldverschoben ist (2.44 ppm); dabei dürfte es sich um das Proton handeln, welches in sterischer Wechselwirkung mit der CH<sub>3</sub>-Gruppe des Isoprenliganden steht. Letzterer liefert ein klar nach 1. Ordnung interpretierbares Signalmuster, wie es bereits für andere Isoprenmetall-Komplexe gefunden wurde [19]. Charakteristisch ist die starke Hochfeldverschiebung der *anti*-Protonen H<sup>b</sup> und H<sup>c</sup> im Vergleich zu den *syn*-Protonen H<sup>b</sup> und H<sup>c</sup>.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von XI (Bruker WH 270; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) treten die Signalmuster für drei verschiedene 1,3-Cycloheptadien-Liganden auf, die allerdings nur im olefinischen Bereich interpretierbar sind. Daraus folgt, dass auch die terminalen C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>-Ringe unterschiedlich angeordnet sein müssen, das Molekül besitzt demnach keine C<sub>s</sub>-Symmetrie. Die Signale der 2,3-Protonen erscheinen als angenähertes Doppeldublett bei 5.22, 4.20 und 3.75 ppm (je 2 H), die Resonanzen der 1,4-Protonen als Multipletts bei 4.53, 3.70 und 2.76 ppm (je 2 H). Von den Signalen der Ringmethylenprotonen liegt eines bei 2.60 ppm (4 H), die übrigen erstrecken sich über den Bereich zwischen 1.79 und 1.07 ppm (14 H). Die beiden  $\mu_2$ -Hydridwasserstoffe treten als Singulets bei unterschiedlichen  $\delta$ -Werten (−11.02 und −16.76 ppm) in Resonanz, was wiederum auf die Asymmetrie des Moleküls zurückzuführen ist.

## Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter Sauerstoffausschluss durchgeführt werden. Die Ausgangsverbindungen [Ir(1-3-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl] (I), [Ir(1,3-C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>Cl] (II) und [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub> wurden gemäss Literaturvorschrift erhalten [15].

(1) Bis(1-4- $\eta$ -1,3-cyclohexadien)methyliridium(I) (III). Zu einer Suspension von 388 mg (1 mmol) I in 40 ml Hexan tropft man bei 223 K 1 mmol CH<sub>3</sub>Li (0.62 ml 1.6 M etherische Lösung). Man lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen; die anfangs farblose Reaktionsmischung wird erst gelb, dann orangebraun. Man rührt noch 5 h, filtriert anschliessend über eine mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% H<sub>2</sub>O) beschichtete Fritte und spült dreimal mit je 20 ml Hexan nach. Beim Einengen und Abkühlen der schwach gelben Lösung kristallisieren bereits nahezu farblose Kristalle aus. Zweimaliges Umkristallisieren aus Hexan unter Tiefkühlung liefert 205 mg (0.56 mmol; 56%) farblose Nadeln, Zers. ab 373 K. (Gef.: C, 42.57;

H, 5.39; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf  $^{193}\text{Ir}$ , 368.  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Ir}$  ber.: C, 42.49; H, 5.21%; Mol.-Masse, 367.51).

(2) Bis(1-4- $\eta$ -1,3-cyclohexadien)phenyliridium(I) (IV). Ansatz, Umsetzung und Aufarbeitung wie bei 1 unter Verwendung von 1 mmol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  (1 ml 1 M Etherlösung). Man erhält 240 mg (0.56 mmol; 56%) farblose Kristalle, Zers. ab 367 K. (Gef.: C, 50.50; H, 5.08; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf  $^{193}\text{Ir}$ , 430.  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Ir}$  ber.: C, 50.33; H, 4.93%; Mol.-Masse, 429.58).

(3) Bis(1-4- $\eta$ -1,3-cycloheptadien)methyliridium(I) (V). Umsetzung und Aufarbeitung wie bei 1; Ansatz: 416 mg (1 mmol) II und 1 mmol  $\text{CH}_3\text{Li}$ . Man erhält 300 mg (0.76 mmol; 76%) farblose Kristalle, Zers. ab 363 K. (Gef.: C, 45.43; H, 5.85; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf  $^{193}\text{Ir}$ , 396.  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{Ir}$  ber.: C, 45.55; H, 5.86%; Mol.-Masse, 395.57).

(4) Bis(1-4- $\eta$ -1,3-cycloheptadien)phenyliridium(I) (VI). Umsetzung und Aufarbeitung wie unter 1, Ansatz wie bei 3 unter Verwendung von 1 mmol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ . Man erhält 230 mg (0.5 mmol; 50%) farblose Kristalle, Zers. ab 363 K. (Gef.: C, 52.62; H, 5.60; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf  $^{193}\text{Ir}$ , 458.  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{Ir}$  ber.: C, 52.49; H, 5.51%; Mol.-Masse, 457.64).

(5) (1-4- $\eta$ -1,3-Cyclohexadien)(1,2,5,6- $\eta$ -1,5-Cyclooctadien)methyliridium(I) (VIII). Zu einer Suspension von 672 mg (1 mmol)  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  in 40 ml Hexan gibt man bei 220 K 0.8 ml 1,3-Cyclohexadien und 2 mmol  $\text{CH}_3\text{Li}$  in etherischer Lösung. Man lässt allmählich auf Raumtemperatur erwärmen, wobei eine orange Lösung entsteht und  $\text{LiCl}$  ausfällt. Anschliessend wird zur Entfernung von überschüssigem Dien zur Trockene abgezogen. Man eluiert mit insgesamt 100 ml Ether und filtriert über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Einengen und Tiefkühlen liefert 360 mg (0.91 mmol; 45.5%) hellbraune Nadeln, Zers. ab ca. 370 K. (Gef.: C, 45.74; H, 5.92; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf  $^{193}\text{Ir}$ , 396.  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{Ir}$  ber.: C, 45.55; H, 5.86%; Mol.-Masse, 395.57).

(6) (1,2,5,6- $\eta$ -1,5-Cyclooctadien)(1-4- $\eta$ -2-methyl-1,3-butadien)methyliridium(I) (IX). Umsetzung und Aufarbeitung wie unter 5; Ansatz: 672 mg (1 mmol)  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  und 0.8 ml Isopren in 40 ml Hexan, 2 mmol  $\text{CH}_3\text{Li}$ . Man erhält 230 mg (0.6 mmol; 30%) fast farblose Kristalle, Zers. ab 356 K. (Gef.: C, 44.16; H, 6.12; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf  $^{193}\text{Ir}$ , 384.  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Ir}$  ber.: C, 43.84; H, 6.04%; Mol.-Masse, 383.56).

(7) Bis(1-4- $\eta$ -1,3-cyclohexadien)hydrido-iridium(I) (X). Ansatz, Umsetzung und Aufarbeitung wie bei 1 unter Verwendung von 1 mmol  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  (0.5 ml 2 M Etherlösung). Man erhält 210 mg (0.59 mmol; 59%) hellgelbe Nadeln; das Produkt ist identisch mit dem bereits beschriebenen [16].

(8) Umsetzung von II mit  $n$ -Butyllithium. Umsetzung und Aufarbeitung wie bei 1; Ansatz: 772 mg (1.86 mmol) II und 1.86 mmol  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  in 60 ml Hexan. Zur Trennung der Reaktionsprodukte ist eine Tieftemperatur-Chromatographie bei 253 K an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) mit  $n$ -Hexan als Laufmittel erforderlich (50 cm lange, 1.5 cm weite Säule). Aus der ersten, hellgelben Zone erhält man 140 mg (0.37 mmol; 20%) gelbes, kristallines, bereits beschriebenes [17] (1-4- $\eta$ -1,3-Cycloheptadien)(1-5- $\eta$ -cycloheptadienyl)iridium(I) (VII). Die zweite, etwas intensiver gefärbte Zone liefert 50 mg (0.075 mmol; 8%) orangefarbenes, kristallines Bis(1-4- $\eta$ -1,3-cycloheptadien)( $\mu$ -1-4- $\eta$ -1,3-cycloheptadien)di- $\mu_2$ -hydrido-di-iridium(I) (XI), Zers. ab 388 K. (Gef.: C, 38.67; H, 4.94; Mol.-Masse massenspektrometr., bezogen auf  $^{193}\text{Ir}$ , 670.  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{Ir}_2$  ber.: C, 37.71; H, 4.82%; Mol.-Masse, 668.92).

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

## Literatur

- 1 G.W. Parshall und J.J. Mrowca, *Advan. Organometal. Chem.*, **7** (1968) 157.
- 2 P.J. Davidson, M.F. Lappert und R. Pearce, *Acc. Chem. Res.*, **7** (1974) 209.
- 3 M.C. Baird, *J. Organometal. Chem.*, **64** (1974) 289.
- 4 J. Müller und W. Holzinger, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14** (1975) 760.
- 5 W. Kruse, *J. Organometal. Chem.*, **42** (1972) C39.
- 6 J. Müller und P. Göser, *Angew. Chem.*, **79** (1967) 380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **6** (1967) 364.
- 7 B.L. Shaw und A.C. Smithies, *J. Chem. Soc. A.* (1967) 1047.
- 8 F.D. Mango und I. Dvoretzky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 1654.
- 9 L. Dahlenburg und R. Nast, *J. Organometal. Chem.*, **71** (1974) C49.
- 10 S. Zecchin, G. Schiavon, G. Pilloni und M. Martelli, *J. Organometal. Chem.*, **110** (1976) C45.
- 11 B.F. Jordan, A.H. Harris, K.C. Nainan und C.T. Sears, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39** (1977) 1451.
- 12 S.A. Gardner und M.D. Rausch, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 997.
- 13 P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, W. Porzio und M. Zocchi, *Chem. Commun.*, (1977) 811.
- 14 J.R. Shapley und J.A. Osborne, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 6976.
- 15 G. Winkhaus und H. Singer, *Chem. Ber.*, **99** (1966) 3610.
- 16 J. Müller, H. Menig und P.V. Rinze, *J. Organometal. Chem.*, **181** (1979) 387.
- 17 J. Müller und H. Menig, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 18 C.P. Casey und S.W. Polichnowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 7565; dort weitere Zitate.
- 19 A.L. Onderdelinden und A. van der Ent, *Inorg. Chim. Acta*, **6** (1972) 420.