

Preliminary communication

REAKTIVE HYDRIDO-IRIDIUM(III)-KOMPLEXE MIT DEN SCHWACH KOORDINIERTEN ANIONEN BF_4^- , CF_3SO_3^- UND $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$

B. OLGEMÖLLER, H. BAUER und WOLFGANG BECK*

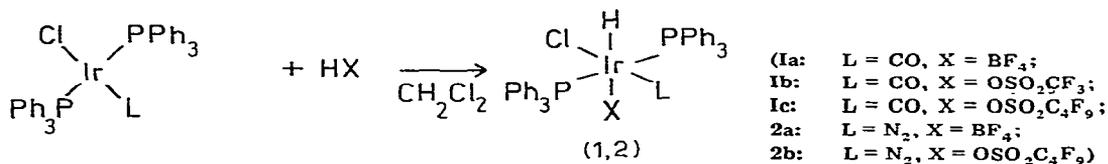
Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstrasse 1,
 8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 11. März 1981)

Summary

Oxidative addition of HBF_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ and $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ to *trans*-(Ph_3P)₂Ir(L)Cl ($\text{L} = \text{CO}, \text{N}_2$) gives the highly reactive irridium(III) complexes (Ph_3P)₂Ir(L)(Cl)(H)(X) ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{CF}_3\text{SO}_3, \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3$), in which the anion X can be easily substituted by σ - and π -donors. In the dinitrogen complex (Ph_3P)₂Ir(N_2)(Cl)(H)-(FBF₃) (2a) both the N_2 and BF_4 ligands are replaced by valinate, diethyldithiocarbamate or tertiary phosphines, respectively. 2a catalyzes the hydrogenation of cyclohexene and the isomerisation of 1,5-cyclooctadiene.

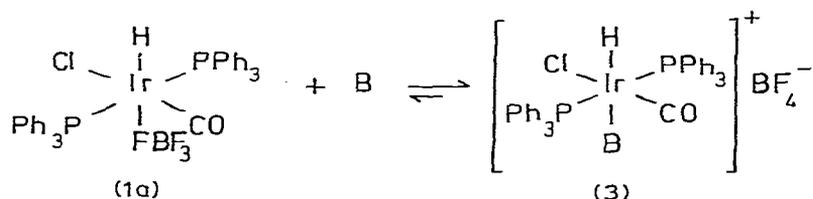
Durch oxidative Addition von Säuren HX an die Vaska-Verbindung *trans*-(Ph_3P)₂Ir(CO)(Cl) [1] entstehen Hydrido-Iridium(III)-Verbindungen [2]. Wir erhielten durch Umsetzung der Säuren HBF_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ mit *trans*-(Ph_3P)₂Ir(CO)(Cl) bzw. mit dem entsprechenden Distickstoffkomplex [3] reaktive Hydrido-Iridium(III)-Verbindungen (Ph_3P)₂Ir(L)(Cl)(H)(X) ($\text{L} = \text{CO}, \text{N}_2$; $\text{X} = \text{BF}_4, \text{CF}_3\text{SO}_3, \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3$).



Die abgebildeten Stereoisomeren (H und X *trans*) entstehen bei der Darstellung in Methylchlorid, während sich in unpolaren Lösungsmitteln die entsprechenden *cis*-Isomeren (H und X *cis*, Phosphine *trans*, nur für $\text{L} = \text{CO}$ nachgewiesen) bilden. Auf den Einfluss des Lösungsmittels auf den stereochemischen Verlauf von oxidativen Additionen wurde bereits früher hingewiesen

[4]. Die Koordination von Tetrafluorborat und Perfluoralkansulfonat über ein F- bzw. ein O-Atom an das Iridiumatom ergibt sich aus den IR-Spektren (fest in Nujol): **1a**: $\nu(^{11}\text{BF})$ 1137(E), 910(A₁); **2a**: 1129(E), 908 cm⁻¹(A₁). Die zweite zu erwartende $\nu(^{11}\text{BF})$ -Bande der Rasse A₁ wird von PPh₃-Absorptionen verdeckt. **1b**: $\nu(\text{SO})$ 1318(A''), 1201(A'), 1009(A'); **1c**: 1311(A''), 1198(A'), 1047(A'); **2b**: 1310(A''), 1222(A'), 1038 cm⁻¹(A'). Die *trans*-Struktur (H und BF₄ *trans*) von (**1a**) sowie die Koordination des BF₄-Liganden über ein F-Atom an das Iridiumatom wurde röntgenographisch bestätigt [5].

Die schwach koordinierten Liganden X lassen sich leicht durch Nucleophile substituieren. Besonders **1a** erweist sich als ausgezeichnete Ausgangsverbindung zur Darstellung von Iridium(III)-Komplexen. Neutralkomplexe von Iridium(III) entstehen durch Substitution von X durch anionische Liganden (z.B. NCS⁻) [6]. Eine Reihe von Verbindungen mit Hydrido-Iridium(III)-Kationen konnten wir durch Umsetzung von **1a** mit verschiedenen ungeladenen Liganden darstellen.



(3a: B = Ethylen [7]; 3b: B = Propylen
3c: B = PPh₃; 3d: B = CO; 3e: B = CH₃CN;
3f: B = H₂O; 3g: B = CH₃COCH₃; 3h: B = THF)

Bei der Substitution von BF₄⁻ durch B bleibt die *trans*-Konfiguration (H und B *trans*) im allgemeinen erhalten. Nur mit B = Acetonitril (**3d**) setzt sich die *trans*-Verbindung mit einem Isomeren (B und CO *trans*) ins Gleichgewicht.

1a–c, **2a**, **2b** und **3a–3h** werden durch die $\nu(\text{CO})$ -, $\nu(\text{NN})$ -, $\nu(\text{IrH})$ - und $\nu(\text{IrCl})$ -Banden im IR-Spektrum sowie die ¹H-NMR-Signale des Hydridliganden und der Liganden B charakterisiert. Der Vergleich der $\delta(\text{IrH})$ -Verschiebungen in den ¹H-NMR- und der $\nu(\text{IrH})$ -Wellenzahlen in den IR-Spektren zeigt, dass sich diese spektroskopischen Daten der Iridium(III)-Hydride im Sinne einer *trans*-Reihe linear mit der Elektronegativität des zum Wasserstoff *trans*-ständigen, an das Iridium gebundenen Atoms korrelieren lassen. In Tab. 1 sind die spektroskopischen Daten für einige Beispiele aufgeführt.

Bei der Umsetzung von **1a** mit stärkeren Basen wie Pyridin oder Triethylamin erfolgt reduktive Eliminierung von HBF₄ unter Rückbildung des Vaska-

TABELLE 1
SPEKTROSKOPISCHE DATEN FÜR **1a**, **2a**, **3d** UND **3f**

	$\nu(\text{IrH})$	$\nu(\text{CO})/\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{IrCl})^a$	$\delta(\text{IrH})$	$\delta(\text{Ligand})^b$
1a	2333	2061	322	-26.5	—
2a	^c	2229	347	-24.8	—
3d	2222	2124, 2094	323	-8.6	—
3f	2303	2051	—	-21.1	3.79

^a Fest in Nujol. ^b Lösung in CD₂Cl₂, bezogen auf CHDCl₂ (=5.33 ppm). ^c Wegen zu geringer Intensität keine Zuordnung möglich.

