

## SYNTHESE UND REAKTIVITÄT DES DIPHENYLACETYLENIRIDIUM-KOMPLEXES $C_5H_5Ir(C_2Ph_2)PPr_3^i$ UND BILDUNG EINER ISOMEREN IRIDAINDEN-VERBINDUNG

H. WERNER\* und A. HÖHN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 27. März 1984)

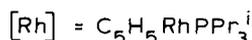
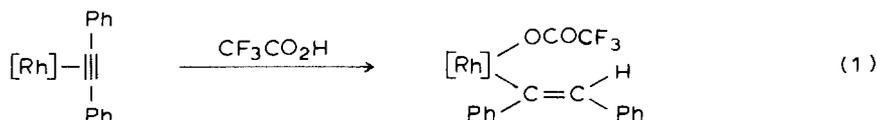
### Summary

*trans*- $[IrCl(C_2R_2)(PPr_3^i)_2]$  complexes are prepared from  $[(C_8H_{14})_2IrCl]_2$ ,  $PPr_3^i$  and  $C_2R_2$  ( $R = H, Me, Ph$ ) via the intermediate  $[IrCl(PPr_3^i)_2]$ . With phenylacetylene, a mixture of two isomers, *trans*- $[IrCl(PhC_2H)(PPr_3^i)_2]$  and  $IrHCl(C_2Ph)(PPr_3^i)_2$  is formed which reacts with pyridine to give  $IrHCl(C_2Ph)(py)(PPr_3^i)_2$ . Reaction of *trans*- $[IrCl(C_2Ph_2)(PPr_3^i)_2]$  with  $NaC_5H_5$  yields the compound  $C_5H_5Ir(C_2Ph_2)PPr_3^i$  (VI) which is transformed via the vinyl complex  $C_5H_5Ir(CPh=CHPh)(OCOCF_3)PPr_3^i$  (VII) into the iridaindene derivative IX. Using VII as the starting material,  $C_5H_5Ir(OCOCF_3)_2PPr_3^i$ ,  $C_5H_5Ir(CPh=CHPh)(I)PPr_3^i$  and  $C_5H_5Ir(CPh=CHPh)(CH_3)PPr_3^i$  are also obtained. Treatment of VI with  $Br_2$  and  $I_2$  respectively yields the complexes  $C_5H_5IrX_2(PPr_3^i)$  (XII, X = Br; XIII, X = I), of which XIII reacts with  $CH_3MgI$  to give  $C_5H_5Ir(CH_3)_2PPr_3^i$ .

### Zusammenfassung

Die Komplexe *trans*- $[IrCl(C_2R_2)(PPr_3^i)_2]$  werden aus  $[(C_8H_{14})_2IrCl]_2$ ,  $PPr_3^i$  und  $C_2R_2$  ( $R = H, Me, Ph$ ) über die Zwischenstufe  $[IrCl(PPr_3^i)_2]$  dargestellt. Mit Phenylacetylen entsteht ein Isomerengemisch von *trans*- $[IrCl(PhC_2H)(PPr_3^i)_2]$  und  $IrHCl(C_2Ph)(PPr_3^i)_2$ , das mit Pyridin zu  $IrHCl(C_2Ph)(py)(PPr_3^i)_2$  reagiert. Die Reaktion von *trans*- $[IrCl(C_2Ph_2)(PPr_3^i)_2]$  mit  $NaC_5H_5$  ergibt die Verbindung  $C_5H_5Ir(C_2Ph_2)PPr_3^i$  (VI), die über den Vinyl-Komplex  $C_5H_5Ir(CPh=CHPh)(OCOCF_3)PPr_3^i$  (VII) in das Iridainden-Derivat IX umgewandelt wird. Ausgehend von VII werden ebenfalls die Verbindungen  $C_5H_5Ir(OCOCF_3)_2PPr_3^i$ ,  $C_5H_5Ir(CPh=CHPh)(I)PPr_3^i$  und  $C_5H_5Ir(CPh=CHPh)(CH_3)PPr_3^i$  erhalten. Aus VI und Brom bzw. Iod entstehen die Komplexe  $C_5H_5IrX_2(PPr_3^i)$  (XII, XIII), von denen XIII ( $X = I$ ) mit  $CH_3MgI$  zu  $C_5H_5Ir(CH_3)_2PPr_3^i$  reagiert.

Vinyl-Übergangsmetallkomplexe sind durch Alkininsertion in eine Metall-Hydrid-Bindung erhältlich [1]. Üblicherweise geht man dabei von einem Metallhydrid aus und setzt dieses mit dem Alkin um. Wir haben kürzlich gezeigt, dass auch der umgekehrte Weg, d.h. die Vorgabe einer Alkin-Metallverbindung und deren Umwandlung durch Protonierung in einen Komplex mit der Struktureinheit  $M(\text{CR}=\text{CHR})$ , möglich ist [2]. Bei der Reaktion gemäss Gl. 1 lässt sich kein Hinweis für die intermediäre Bildung einer Alkin(hydrido)-Zwischenstufe finden.



In Anknüpfung an diese Arbeiten haben wir jetzt auch den entsprechenden Iridiumkomplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{C}_2\text{Ph}_2)\text{PPr}_3^i$  synthetisiert und seine Reaktivität untersucht. Vom Iridium sind im Gegensatz zum Rhodium bis heute nur wenige Halbsandwichverbindungen des Typs  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{L})\text{PR}_3$  bekannt, so dass auch nur fragmentarische Angaben über ihre Metall-Basizität existieren [3,4]. Bezüglich des Verhaltens des Komplexes mit  $\text{L} = \text{C}_2\text{Ph}_2$  und  $\text{R} = \text{Pr}^i$  interessierte es uns besonders, ob auch hier, wie beim Rhodium [2], eine Umwandlung in das isomere Metallinden-Derivat gelingt.

### Synthese von Alkiniridium(I)-Komplexen

Für die Darstellung der von uns inzwischen in vielfältiger Weise verwendeten Verbindungen *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{R}_2)(\text{PPr}_3^i)_2]$  hat sich der koordinativ ungesättigte Komplex  $[\text{RhCl}(\text{PPr}_3^i)_2]$  bestens bewährt. Er ist durch Umsetzung von  $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$  mit Triisopropylphosphan erhältlich [5]. Diese Synthesemethode ist problemlos auch auf Iridium übertragbar. Bei Einwirkung von  $\text{PPr}_3^i$  auf  $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{IrCl}]_2$  im Molverhältnis 4/1 entsteht eine tiefgelbe Lösung, die vermutlich die Verbindung  $[\text{IrCl}(\text{PPr}_3^i)_2]$  enthält. Im Gegensatz zum Rhodium [6] ist ihre Isolierung bisher nicht gelungen.

Mit Acetylen, Butin(2) und Diphenylacetylen reagiert  $[\text{IrCl}(\text{PPr}_3^i)_2]$  rasch unter Bildung der quadratisch-planaren Komplexe I-III. Bei der Darstellung von I ist es notwendig, bei  $-50^\circ\text{C}$  zu arbeiten, da bei höherer Temperatur vorwiegend Zersetzungsprodukte resultieren. Der Butin(2)-Komplex II lagert sich in protischen Lösungsmitteln wie z.B. Methanol in eine Verbindung um, von der wir annehmen, dass es ein Isomer von II ist. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man an Stelle des scharfen Signals der Butin- $\text{CH}_3$ -Protonen von II bei  $\delta$  1.9 zwei Multipletts bei  $\delta$  1.7 und  $\sim 5.0$ , die den Protonen eines Methylallen-Liganden zugeordnet werden könnten. Die Umlagerung  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_3$  lässt sich auch in der Koordinationssphäre des Rhodiums realisieren, wobei es wahrscheinlich ist, dass eine Brönsted-Säure katalysierend wirkt [6].

Die Analogie im Verhalten strukturell vergleichbarer Rhodium- und Iridium-Verbindungen tritt auch bei der Reaktion von  $[\text{IrCl}(\text{PPr}_3^i)_2]$  mit Phenylacetylen zutage. Es entsteht hierbei ein Produkt, das vermutlich ein Gemisch der beiden

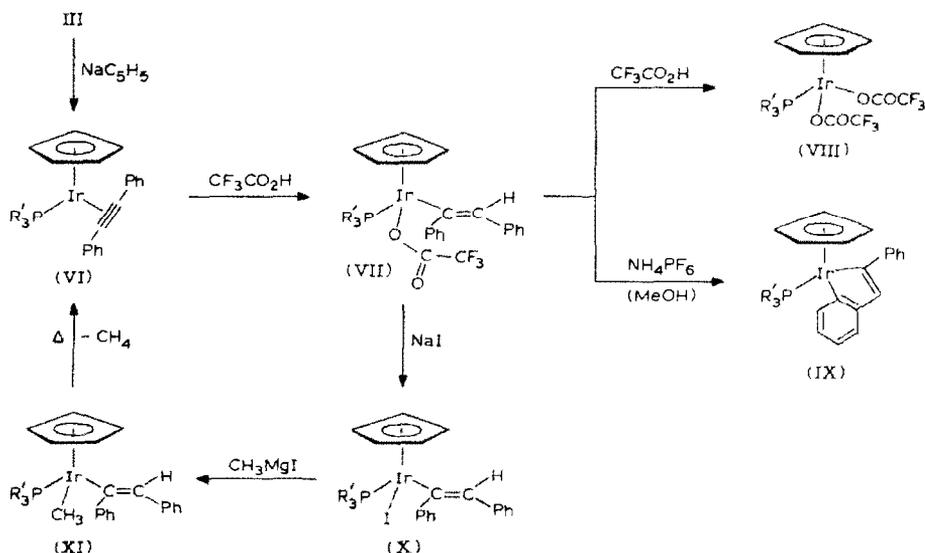


$C_5H_5(PPR'_3)IrC_4Ph_4$ , wie er z.B. vom Cobalt (mit  $PPh_3$  als Phosphan) bekannt ist [8].

### Cyclopentadienyliridium(III)-Komplexe aus $C_5H_5Ir(C_2Ph_2)PPR'_3$

Wie die analoge Rhodiumverbindung  $C_5H_5Rh(C_2Ph_2)PPR'_3$  [2] reagiert auch VI mit einer äquimolaren Menge  $CF_3CO_2H$  zu dem 1,2-Diphenylvinyl-trifluoracetato-iridium(III)-Komplex VII. Da laut  $^1H$ -NMR-Spektrum (Tab. 1) nur ein Isomer vorliegt, nehmen wir an, dass die beiden Phenylgruppen an der  $C=C$ -Doppelbindung in *Z*-Position stehen, wie es für  $C_5H_5Rh(CPh=CHPh)(OCOCF_3)PPR'_3$  [2] durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen ist [9]. Mit einem Überschuss an  $CF_3CO_2H$  entsteht aus VI über VII als Zwischenstufe der Bis(trifluoracetato)-Komplex VIII, dessen Rhodium-Analogen ebenfalls bekannt ist und von uns zur Synthese der Dihydrido-Verbindung  $C_5H_5RhH_2(PPR'_3)$  benutzt wurde [10].

SCHEMA 2.  $R' = i-C_3H_7$ .



Die weiteren Reaktionen von VII und der daraus erhaltenen Produkte sind in Schema 2 zusammengefasst. Die Bildung des Metallinden-Derivats IX (das ein Isomer von VI ist) vollzieht sich unter erstaunlich milden Bedingungen und in praktisch quantitativer Ausbeute. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von IX (Tab. 1) belegt die Diastereotopie der Methylgruppen des Phosphans und damit die Chiralität des Moleküls. Für die entsprechende Rhodainden-Verbindung liegt eine Kristallstrukturanalyse vor [2].

Bei der Umsetzung von X mit Methyl-Grignardreagens bildet sich neben XI in geringer Menge (ca. 5%) auch die Dimethyliridium(III)-Verbindung XIV, die vorteilhafter aus  $C_5H_5IrI_2(PPR'_3)$  und  $CH_3MgI$  erhältlich ist. Der Komplex XI ist thermisch wesentlich stabiler als das Analogon  $C_5H_5RhCH_3(CPh=CHPh)PPR'_3$  [2] und ergibt bei  $120^\circ C$  (in Toluol) nur sehr langsam die Diphenylacetylen-Verbindung VI. Daneben ist als weiteres Reaktionsprodukt Methan nachweisbar. Einen Hinweis auf die Bildung von IX bei der Thermolyse von XI gibt es nicht.

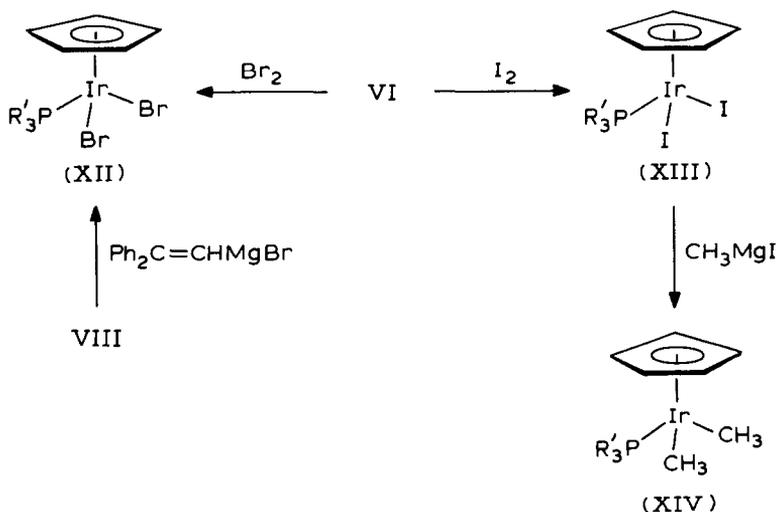
TABELLE 1

<sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE I–III, V–XIV ( $\delta$  in ppm, TMS int.;  $J$  in Hz)

Komplex	<sup>1</sup> H-NMR <sup>a</sup>						
	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\delta(\text{PCHCH}_3)$	$\delta(\text{PCHCH}_3)^b$	$N/J(\text{PH})$	$J(\text{HH})$
I <sup>c</sup>				2.52(m)	1.25(dvt)	12.6	6.3
II <sup>d</sup>				2.43(m)	1.30(dvt)	14.0	7.0
III			7.23(m) [3H] 8.00(m) [2H]	2.37(m)	1.13(dvt)	13.0	6.5
V <sup>e</sup>			7.12(m)	3.08(m)	1.17(dvt) 1.20(dvt)	13.2 12.8	6.6 6.4
VI	5.81(d)	1.4	7.23(m) [3H] 7.97(m) [2H]	1.82(m)	0.90(dd)	13.6	6.8
VII	5.77(d)	1.2	6.96(m)	2.81(m)	1.18(dd) 1.21(dd)	13.5 13.5	6.5 6.5
VIII	5.38(d)	1.4		2.07(m)	0.64(dd)	14.0	7.0
IX	5.43(d)	1.1	7.01(m)	2.20(m)	0.86(dd) 0.93(dd)	13.4 14.0	7.0 7.0
X	5.63(d)	1.4	6.95(m)	3.05(m)	1.48(dd) 1.50(dd)	14.4 12.8	7.2 7.2
XI <sup>f</sup>	5.27(d)	1.6	6.85(m)	2.65(m)	1.14(dd) 1.22(dd)	13.6 12.3	6.4 6.8
XII	5.00(d)	1.5		2.59(m)	1.03(dd)	14.0	7.0
XIII	5.71(d)	1.5		3.04(m)	1.30(dd)	14.2	7.1
XIV <sup>g</sup>	5.06(d)	1.5		2.30(m)	1.12(dd)	12.8	6.8

<sup>a</sup> I, V, VI, VIII und XII in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, II, III, VII, IX–XI, XIII und XIV in CDCl<sub>3</sub>. <sup>b</sup> dvt = Dublett von virtuellen Triplets. <sup>c</sup>  $\delta(\text{C}_2\text{H}_2)$  2.07(s). <sup>d</sup>  $\delta(\text{C}_2\text{Me}_2)$  1.87(s). <sup>e</sup>  $\delta(\text{IrH})$  -22.22(t),  $J(\text{PH})$  16.3 Hz. <sup>f</sup>  $\delta(\text{IrCH}_3)$  0.62(d),  $J(\text{PH})$  4.6 Hz. <sup>g</sup>  $\delta(\text{IrCH}_3)$  0.69(d),  $J(\text{PH})$  4.2 Hz.

Die Spaltung der Ir–C<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>-Bindung in VI ist oxidativ möglich. Sowohl mit Brom als auch mit Iod entstehen nahezu quantitativ die entsprechenden Dihalogenoiridium(III)-Komplexe (Schema 3), von denen XIII, wie oben bereits

SCHEMA 3. R' = i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.

erwähnt, mit  $\text{CH}_3\text{MgI}$  zu XIV reagiert. Die Dibromo-Verbindung XII erhält man auch (in 64% Ausbeute) bei Einwirkung von  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$  auf VIII in THF. Bei dieser Reaktion wird nicht der 2,2-Diphenylvinyl-Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{CH}=\text{CPh}_2)\text{-(OCOCF}_3\text{)PPr}_3^1$  gebildet, der uns als Ausgangsverbindung für die Darstellung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{C}=\text{CPh}_2)\text{PPr}_3^1$  dienen sollte.

### Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgas (Argon) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und mit Argon gesättigt. Die Darstellung von  $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{IrCl}]_2$  erfolgte nach Literaturangabe [11].

#### *trans-Acetylen-chloro-bis(triisopropylphosphan)-iridium(I) (I)*

Eine Suspension von 110 mg (0.12 mmol)  $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{IrCl}]_2$  in 6 ml Pentan wird unter Rühren mit 79 mg (0.49 mmol) Triisopropylphosphan versetzt. Die entstehende gelbe Lösung wird auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlt und danach 30 s Acetylen eingeleitet. Es fällt ein roter Niederschlag aus, der nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur von der überstehenden Lösung getrennt, mit wenig Pentan gewaschen und aus THF/Pentan 1/10 umkristallisiert wird. Rote Kristalle. Ausbeute 73 mg (52%). Schmp.  $154^\circ\text{C}$  (Zers.). IR (Pentan):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$   $1980\text{ cm}^{-1}$ . (Gef.: C, 41.36; H, 7.82; Mol.-Gew. massenspekt. 574.  $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{ClIrP}_2$  ber.: C, 41.84; H, 7.72%; Mol.-Gew. 574.15).

#### *trans-Butin(2)-chloro-bis(triisopropylphosphan)-iridium(I) (II)*

Eine Suspension von 255 mg (0.285 mmol)  $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{IrCl}]_2$  in 10 ml Pentan wird unter Rühren mit 182 mg (1.14 mmol) Triisopropylphosphan versetzt. Nach 10 min gibt man zu der gelben Lösung 0.5 ml (6.38 mmol) Butin(2), wobei ein Farbumschlag nach Olivgrün erfolgt. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen, der schmierige Rückstand in Pentan gelöst und die Lösung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, Akt.stufe V) chromatographiert. Nach Einengen der Lösung und Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  kristallisieren rote Nadeln. Ausbeute 105 mg (61%). Schmp.  $111^\circ\text{C}$  (Zers.). IR (Pentan):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$   $1915\text{ cm}^{-1}$ . (Gef.: C, 43.79; H, 7.7.  $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{ClIrP}_2$  ber.: C, 43.88; H, 8.05%).

#### *trans-Chloro-diphenylacetylen-bis(triisopropylphosphan)-iridium(I) (III)*

Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 524 mg (0.585 mmol)  $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{IrCl}]_2$ , 378 mg (2.36 mmol) Triisopropylphosphan und 209 mg (1.17 mmol) Diphenylacetylen, analog wie für II beschrieben. Orangerote, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Ausbeute 573 mg (67%). Schmp.  $133^\circ\text{C}$  (Zers.). IR (Pentan):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$   $1830\text{ cm}^{-1}$ . (Gef.: C, 53.43; H, 6.97.  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{ClIrP}_2$  ber.: C, 52.91; H, 7.23%).

#### *Darstellung des Isomeregemisches IVa / IVb*

Eine Suspension von 200 mg (0.22 mmol)  $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{IrCl}]_2$  in 10 ml Pentan wird unter Rühren mit 160 mg (1.0 mmol) Triisopropylphosphan versetzt. Nach Abkühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  gibt man zu der erhaltenen Lösung 0.1 ml (0.94 mmol) frisch destilliertes Phenylacetylen, erwärmt danach langsam auf  $0^\circ\text{C}$  und rührt noch 10 min. Einengen der Lösung im Vakuum und Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  führt zur Bildung eines roten Feststoffs, der mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 176 mg (61%). IR (KBr):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$   $2090, 1780\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{IrH})$   $2125\text{ cm}^{-1}$ . (Gef.: C, 47.82; H, 7.24.  $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{ClIrP}_2$  ber.: C, 48.02; H, 7.44%).

*Chloro-hydrido-phenylalkinyl-pyridin-bis(triisopropylphosphan)iridium(III) (V)*

Eine Lösung von 100 mg (0.15 mmol) IVa/IVb in 5 ml Pentan wird unter Rühren mit 1 ml (12.4 mmol) Pyridin versetzt. Die vorher rote Lösung wird farblos und nach ca. 10 min fällt ein flockiger Niederschlag aus. Dieser wird nach kurzem Stehenlassen filtriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 66 mg (59%). Schmp. 154°C (Zers.). IR (KBr):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2095  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{IrH})$  2190  $\text{cm}^{-1}$ . (Gef.: C, 50.83; H, 7.52; N, 2.32.  $\text{C}_{31}\text{H}_{53}\text{ClIrNP}_2$  ber.: C, 51.05; H, 7.32; N, 1.92%).

*Cyclopentadienyl-diphenylacetylen-triisopropylphosphan-iridium(I) (VI)*

Eine Lösung von 510 mg (0.70 mmol) III in 20 ml THF wird mit 123 mg (1.40 mmol)  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  versetzt und 2 h bei 60°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand portionsweise mit insgesamt 25 ml Pentan extrahiert, die Pentanlösung filtriert und danach zur Trockne gebracht. Es resultiert ein öliges Kristallbrei, der in wenig Pentan gelöst und an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, Akt.stufe V) chromatographiert wird. Nach Entfernen des Solvens und Umkristallisation aus THF/Pentan 1/10 erhält man gelbe Kristalle. Ausbeute 293 mg (70%). Schmp. 142°C. IR (Pentan):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  1785  $\text{cm}^{-1}$ . (Gef.: C, 55.43; H, 6.22; Mol.-Gew. massenspektr. 596.  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{IrP}$  ber.: C, 56.44; H, 6.10%; Mol.-Gew. 595.81).

Die Synthese von VI kann auch ausgehend von  $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{IrCl}]_2$  als Eintopfreaktion durchgeführt werden. Dabei werden 125 mg (0.14 mmol)  $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{IrCl}]_2$  in 5 ml THF gelöst und die Lösung nacheinander mit 44.5 mg (0.28 mmol) Triisopropylphosphan und 52 mg (0.29 mmol) Diphenylacetylen versetzt. Nach 10 min Rühren fügt man 250 mg (2.84 mmol)  $\text{NaC}_5\text{H}_5$  hinzu und rührt noch 30 min. Die Aufarbeitung erfolgt analog wie oben beschrieben.

*Cyclopentadienyl-1,2-diphenylvinyl-trifluoacetato-triisopropylphosphan-iridium(III) (VII)*

Eine Lösung von 130 mg (0.22 mmol) VI in 5 ml Ether wird tropfenweise mit 16.7  $\mu\text{l}$  (0.22 mmol) Trifluoressigsäure versetzt. Nach 15 min Rühren wird die Lösung auf ca. 1/3 des Volumens eingeeengt und mit 5 ml Pentan versetzt. Es entsteht ein zitronengelber Niederschlag, der nach kurzem Stehenlassen von der überstehenden Lösung getrennt, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Die Kristalle sollten bei -20°C aufbewahrt werden, da bei Raumtemperatur bereits langsam Zersetzung eintritt. Ausbeute 142 mg (92%). Schmp. 74°C (Zers.). (Gef.: C, 50.76; H, 5.37.  $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{F}_3\text{IrO}_2\text{P}$  ber.: C, 50.76; H, 5.25%).

*Cyclopentadienyl-bis(trifluoacetato)-triisopropylphosphan-iridium(III) (VIII)*

122 mg (0.205 mmol) VI werden in 10 ml Trifluoressigsäure gelöst, die zunächst schwarze Lösung wird dann 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen der überschüssigen Säure verbleibt ein braunes Öl, das in wenig THF gelöst wird. Die Lösung wird bis zur beginnenden Trübung mit Pentan versetzt und danach auf -78°C gekühlt. Es bilden sich gelbe Kristalle, die mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 89 mg (68%). Schmp. 99°C. (Gef.: C, 33.68; H, 3.88; Mol.-Gew. massenspektr. 644.  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{IrO}_4\text{P}$  ber.: C, 33.59; H, 4.07%; Mol.-Gew. 643.55).

*Darstellung der Metallainden-Verbindung IX*

Eine Lösung von 102 mg (0.14 mmol) VII in 10 ml Methanol wird mit 10 mg

(0.06 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  versetzt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der nach 10 min Rühren abgetrennt und zweimal mit je 1 ml kaltem Methanol gewaschen wird. Nach Umkristallisation aus Pentan erhält man farblose, luftstabile Kristalle. Ausbeute 73 mg (85%). Schmp.  $151^\circ\text{C}$ . (Gef.: C, 56.31; H, 6.15; Mol.-Gew. massenspektr. 596.  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{IrP}$  ber.: C, 56.44; H, 6.10%; Mol.-Gew. 595.81).

*Cyclopentadienyl-1,2-diphenylvinyl-iodo-triisopropylphosphan-iridium(III) (X)*

Eine Lösung von 40 mg (0.06 mmol) VII in 2 ml Aceton wird unter Rühren mit 12 mg (0.08 mmol) NaI versetzt. Dabei entsteht sofort eine tiefrote Lösung, aus der nach 5 min ein orangeroter Niederschlag ausfällt. Nach weiteren 10 min Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel wiederum abgezogen. Man erhält feine, orangegelbe Kristalle, die im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 38 mg (94%). Schmp.  $136^\circ\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 46.26; H, 5.12.  $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{IrP}$  ber.: C, 46.47; H, 5.15%).

*Cyclopentadienyl-1,2-diphenylvinyl-methyl-triisopropylphosphan-iridium(III) (XI)*

Eine Suspension von 206 mg (0.29 mmol) X in 3 ml Ether wird mit einem ca. 50-fachen Überschuss einer Lösung von  $\text{CH}_3\text{MgI}$  in Ether versetzt. Es bildet sich sehr rasch eine klare Lösung, die wenige min gerührt und danach im Vakuum (zum Schluss bei ca.  $60^\circ\text{C}$ ) zur Trockne gebracht wird. Der gallertartige Rückstand wird portionsweise mit insgesamt 100 ml Hexan in der Siedehitze extrahiert und die Lösung nach dem Abkühlen auf 5 ml eingengt. Bei  $-78^\circ\text{C}$  kristallisieren gelbe Kristalle, die mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 92 mg (53%). Schmp.  $127^\circ\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 57.30; H, 6.83; Mol.-Gew. massenspektr. 612.  $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{IrP}$  ber.: C, 56.93; H, 6.59%; Mol.-Gew. 611.81).

*Thermolytische Umwandlung von XI in VI*

In einem verschlossenen NMR-Rohr wird eine Lösung von 30 mg (0.05 mmol) XI in 0.5 ml Toluol 2 h auf  $120^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach dem Abkühlen und Öffnen des Rohres wird eine dem Gasraum entnommene Probe gaschromatographisch analysiert. Durch Vergleich der Retentionszeiten lässt sich die Bildung von Methan nachweisen. Die Lösung enthält neben XI ausschliesslich die Verbindung VI, die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert wird.

*Dibromo-cyclopentadienyl-triisopropylphosphan-iridium(III) (XII)*

(a) Eine Lösung von 95.4 mg (0.16 mmol) VI in 5 ml Ether wird solange tropfenweise mit einer 0.1 molaren Lösung von Brom in Ether versetzt, bis die Lösung durch überschüssiges Brom dunkel gefärbt bleibt. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen und der braune Rückstand in wenig Benzol gelöst. Nach Zugabe von Pentan bildet sich ein orangegelber Feststoff, der aus THF/Pentan 1/1 umkristallisiert wird. Ausbeute 70 mg (76%).

(b) Eine Lösung von 80 mg (0.12 mmol) VIII in 5 ml THF wird mit einem ca. 30-fachen Überschuss einer Lösung von  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$  in THF versetzt. Nach 10 min Rühren wird die Lösung zur Trockne gebracht und der Rückstand portionsweise mit 50 ml Hexan extrahiert. Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der verbleibende orangegelbe Feststoff aus THF/Pentan 1/1 umkristallisiert. Ausbeute 46 mg (64%). Schmp.  $233^\circ\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 29.47; H, 4.87; Mol.-Gew. massenspektr. 576.  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{IrP}$  ber.: C, 29.18; H, 4.57; Mol.-Gew. 576.35).

*Cyclopentadienyl-diiodo-triisopropylphosphan-iridium(III) (XIII)*

Die Darstellung erfolgt analog wie für XII nach Methode (a) beschrieben. Der nach Iodzugabe erhaltene kristalline zinnoberrote Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 87%. Schmp. 250 °C (Zers.). (Gef.: C, 25.20; H, 3.85; Mol.-Gew. massenspektr. 671.  $C_{14}H_{26}I_2IrP$  ber.: C, 25.05; H, 3.90; Mol.-Gew. 671.33).

*Cyclopentadienyl-dimethyl-triisopropylphosphan-iridium(III) (XIV)*

Eine Suspension von 72 mg (0.11 mmol) XIII in 1 ml Ether wird einem ca. 50-fachen Überschuss einer Lösung von  $CH_3MgI$  in Ether versetzt. Nach 15 min Rühren wird die rote Lösung mit 1 ml Wasser versetzt und die Mischung portionsweise mit 10 ml Hexan extrahiert. Die Hexan-Lösung wird mit  $K_2CO_3$  getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Es verbleibt ein gelbes Öl, das mit Ethanol überschichtet und durch Stehenlassen bei 0 °C zur Kristallisation gebracht wird. Nach Umkristallisation aus Pentan bei -78 °C erhält man farblose, mässig luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 31 mg (65%). Schmp. 146 °C. (Gef.: C, 42.55; H, 7.10; Mol.-Gew. massenspektr. 447.  $C_{16}H_{32}IrP$  ber.: C, 42.93; H, 7.21%; Mol.-Gew. 447.59).

**Dank**

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir sehr herzlich für die fortwährende Unterstützung; A.H. dankt darüber hinaus für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums. Frau Dr. G. Lange sind wir für die Aufnahme der Massenspektren, Frau U. Neumann für die Durchführung der Elementaranalysen und Herrn Dr. W. Buchner für zahlreiche Diskussionen sehr verbunden. Die Firma DEGUSSA AG unterstützte die Untersuchungen durch eine grosszügige Chemikalienspende.

**Literatur**

- 1 S. Otsuka und A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.*, 14 (1976) 245.
- 2 H. Werner, J. Wolf, U. Schubert und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) C63.
- 3 D.F. Shriver, *Acc. Chem. Res.*, 3 (1970) 231.
- 4 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 5 C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego und A. Zazetta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1828.
- 6 J. Wolf, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe: J. Wolf, Dissertation Univ. Würzburg 1984.
- 7 J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 414.
- 8 H. Yamazaki und N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* 21 (1970) 431; R.G. Gastingier, M.D. Rausch, D.A. Sullivan und G.J. Palenik, *J. Organomet. Chem.*, 117 (1976) 355.
- 9 U. Schubert und P. Erk, unveröffentlichte Ergebnisse (1983).
- 10 H. Werner und J. Wolf, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 296.
- 11 A. van der Ent und A.L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.* 14 (1973) 92.