

BASISCHE METALLE

LI *. NEUARTIGE HYDRIDORHODIUM(III)- UND -IRIDIUM(III)-KOMPLEXE MIT TRIISOPROPYLPHOSPHAN-LIGANDEN. DIE DIHYDRIDO-VERBINDUNGEN $C_5H_5MH_2(PR'_3)$ ALS METALL-BASEN

H. WERNER*, J. WOLF und A. HÖHN

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

(Eingegangen den 7. November 1984)

Summary

The coordinatively unsaturated compound $[RhCl(PR'_3)_2]$ (I), which has been isolated as violet crystals, reacts with H_2 to form $[RhH_2Cl(PR'_3)_2]$ (II). The reaction of II with NaC_5H_5 gives only minor amounts of $C_5H_5RhH_2(PR'_3)$ (IV). This dihydrido complex has been prepared in good yields either from $C_5H_5Rh(OCOCF_3)_2(PR'_3)$ (III) and $Na[AlH_2(OC_2H_4OMe)_2]$ (Red-al) or from $C_5H_5RhHCl(PR'_3)$ (V) and $LiAlH_4$. On protonation of IV with CF_3CO_2H/NH_4PF_6 , the PF_6 salt of the dinuclear complex $[(C_5H_5RhPR'_3)_2(\mu-H)_3]^+$ (VI) is obtained. In contrast, treatment of the corresponding dihydrido-iridium compound $C_5H_5IrH_2(PR'_3)$ (IX) with $HBF_4 \cdot Et_2O$ gives the BF_4 salt of the mononuclear iridium(V) cation $[C_5H_5IrH_3(PR'_3)]^+$ (X). Compound IX is obtained either from $[IrH_2Cl(PR'_3)_2py]$ (VIII) and NaC_5H_5 or from $C_5H_5Ir(OCOCF_3)_2(PR'_3)$ and Red-al. The reactions of $[IrCl(PR'_3)_2]$ with H_2 , HCl and HI give the five-coordinate complexes $[IrH_2Cl(PR'_3)_2]$ (VII), $[IrHCl_2(PR'_3)_2]$ (XI) and $[IrHClI(PR'_3)_2]$ (XII), which in the presence of pyridine form the octahedral compounds VIII, $[IrHCl_2(PR'_3)_2py]$ (XIII) and $[IrHClI(PR'_3)_2py]$ (XIV), respectively. Structural proposals for the two isomers of XII and XIV are discussed.

Zusammenfassung

Die koordinativ ungesättigte Verbindung $[RhCl(PR'_3)_2]$ (I), die in Form violetter Kristalle isoliert wurde, reagiert mit H_2 unter Bildung von $[RhH_2Cl(PR'_3)_2]$ (II). Die Reaktion von II mit NaC_5H_5 ergibt nur geringe Mengen von $C_5H_5RhH_2(PR'_3)$ (IV). Dieser Dihydrido-Komplex wird in guten Ausbeuten entweder aus $C_5H_5Rh(OC-$

* Für L. Mitteilung siehe Ref. 27.

$\text{OCF}_3)_2(\text{PR}'_3)$ (III) und $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ (Red-al) oder aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhHCl}(\text{PR}'_3)$ (V) und LiAlH_4 erhalten. Durch Protonierung von IV mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{NH}_4\text{PF}_6$ entsteht das PF_6 -Salz des Zweikernkomplexes $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{RhPR}'_3)_2(\mu\text{-H})_3]^+$ (VI). Im Gegensatz dazu führt die Umsetzung der entsprechenden Dihydridoiridiumverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{IrH}_2(\text{PR}'_3)$ (IX) mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ zu dem BF_4 -Salz des einkernigen Iridium(V)-Kations $[\text{C}_5\text{H}_5\text{IrH}_3(\text{PR}'_3)]^+$ (X). Die Verbindung IX kann sowohl aus $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PR}'_3)_2\text{py}]$ (VIII) und NaC_5H_5 als auch aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{PR}'_3)$ und Red-al synthetisiert werden. Die Reaktionen von $[\text{IrCl}(\text{PR}'_3)_2]$ mit H_2 , HCl und HI ergeben die fünffach-koordinierten Komplexe $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PR}'_3)_2]$ (VII), $[\text{IrHCl}_2(\text{PR}'_3)_2]$ (XI) und $[\text{IrHCl}(\text{PR}'_3)_2]$ (XII), die mit Pyridin zu den oktaedrischen Verbindungen VIII, $[\text{IrHCl}_2(\text{PR}'_3)_2\text{py}]$ (XIII) und $[\text{IrHCl}(\text{PR}'_3)_2\text{py}]$ (XIV) reagieren. Strukturvorschläge für die jeweils 2 Isomeren von XII und XIV werden diskutiert.

Die Hydridokomplexe der Platinmetalle genießen momentan eine grosse Aktualität. Dies liegt in erster Linie daran, dass vor allem Rhodium- und Ruthenium-, in geringerem Masse auch Iridium-Verbindungen vorzügliche Hydrierkatalysatoren sind und teilweise schon unter sehr milden Bedingungen mit Wasserstoff reagieren [1]. Darüberhinaus hat sich gerade in jüngster Zeit gezeigt, dass Hydridometall-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $\text{C}_n\text{R}_n\text{MH}_2(\text{L})$ ($n = 5 : \text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ [2,3]; $n = 6 : \text{M} = \text{Ru}$ [4,5]; L vor allem PR_3) gut geeignete Vorstufen für die Erzeugung koordinativ ungesättigter Metall-Ligand-Fragmente $[\text{C}_n\text{R}_n\text{ML}]$ sind, deren hohe Reaktivität auch die Spaltung von C-H-Bindungen – selbst von gesättigten Kohlenwasserstoffen wie Methan oder n-Propan – ermöglicht.

Dihydridometall-Verbindungen des Typs $\text{C}_n\text{R}_n\text{MH}_2(\text{L})$ verhalten sich erstaunlicherweise aber auch wie Metall-Basen [6]. Die Ruthenium-Komplexe $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuH}_2(\text{PR}'_3)^*$ und $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}_2(\text{PR}_3)$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) bilden mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{NH}_4\text{PF}_6$ die PF_6 -Salze der Kationen $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuH}_3(\text{PR}'_3)]^+$ und $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}_3(\text{PR}_3)]^+$, die in Lösung eine nicht-starre (fluktuierende) Struktur besitzen [7]. Das Metall liegt hier in der Oxidationsstufe +4 vor. Eine ähnliche Reaktivität wie die Dihydridoruthenium-Komplexe sollten auch die strukturverwandten Rhodium- und Iridium-Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{MH}_2(\text{PR}_3)$ aufweisen, deren Analoga mit permethyliertem Fünfring kürzlich von Maitlis [8], Bergman [2] und Jones [3] dargestellt wurden.

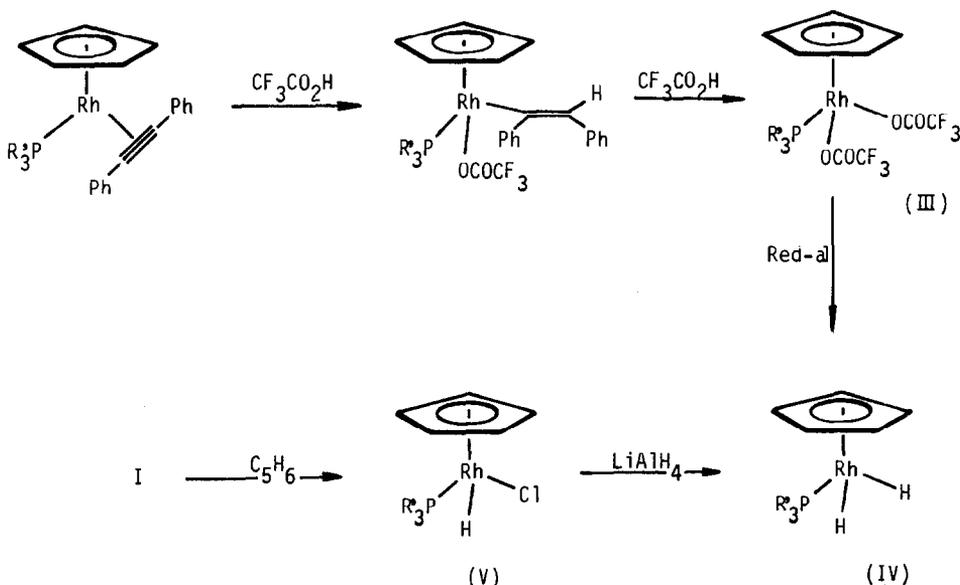
Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über Wege zur Synthese der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{MH}_2(\text{PR}'_3)$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$), über ihr Verhalten gegenüber Brönsted-Säuren und stellen neuartige, fünf- und sechsfach koordinierte Monohydrido- und Dihydridorhodium(III)- und -iridium(III)-Verbindungen vor. Eine kurze Notiz über einige der Ergebnisse ist bereits erschienen [9].

Hydridorhodium-Komplexe

Die Reaktion von $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ mit überschüssigem Triisopropylphosphan führt nach Busetto et al. [10] zu dem Komplex $[\text{RhCl}(\text{PR}'_3)_2]$ (I), der koordinativ

* R' bedeutet in dieser Arbeit stets $i\text{-C}_3\text{H}_7$.

eine sehr kleine Menge des Cyclopentadienyldihydrido-Komplexes, der wesentlich besser aus $C_5H_5Rh(OCOCF_3)_2(PR'_3)$ (III) und $Na[AlH_2(OC_2H_4OMe)_2]$ (Red-al) zugänglich ist. Die Bis(trifluoracetat)-Verbindung III ist das Endprodukt der Reaktion von $C_5H_5Rh(C_2Ph_2)(PR'_3)$ mit CF_3CO_2H , bei der sich intermediär der strukturanalytisch charakterisierte Vinyl-Komplex $C_5H_5Rh(CPh=CHPh)(OCOCF_3)PR'_3$ bildet [11,16]. Die Synthese von IV aus III und Red-al entspricht der von Maitlis et al. gefundenen Darstellungsmethode für die Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindung $C_5Me_5RhH_2(PMe_3)$, wobei $C_5Me_5RhCl_2(PMe_3)$ als Ausgangsmaterial dient [8].

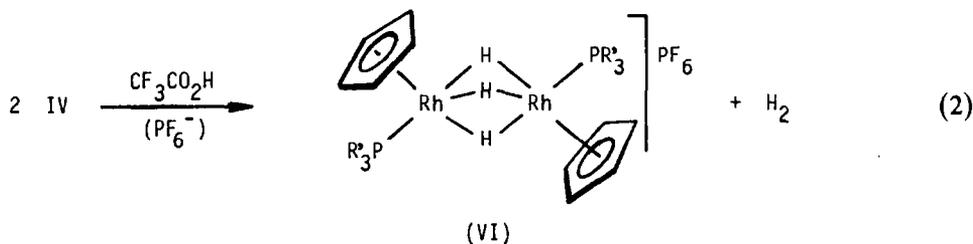


SCHEMA 1

Wie Schema 1 zeigt, ist der Dihydrido-Komplex IV noch auf einem zweiten Weg erhältlich. Die 14-Elektronen-Verbindung I reagiert ihrem koordinativ ungesättigten Charakter gemäss nicht nur mit Alkenen und Alkinen sondern auch mit Cyclopentadien, wobei in sehr guter Ausbeute der Chloro(hydrido)-Komplex $C_5H_5RhHCl(PR'_3)$ (V) entsteht. Es wäre denkbar, dass sich als primäre Zwischenstufe bei dieser Reaktion die zu *trans*- $[RhCl(C_2H_4)(PR'_3)_2]$ analoge Verbindung *trans*- $[RhCl(\eta^2-C_5H_6)(PR'_3)_2]$ (Z) bildet, die eine intramolekulare oxidative Addition zu $RhHCl(\eta^1-C_5H_5)(PR'_3)_2$ (Z') eingeht. Nach Abspaltung eines Phosphanliganden und σ/π -Umlagerung des Cyclopentadienylrings könnte daraus der Halbsandwich-Komplex V entstehen. Eine vergleichbare Umwandlung wie diejenige von Z nach Z' haben wir kürzlich im Fall der Verbindungen *trans*- $[RhCl(RC_2H)(PR'_3)_2]$ beobachtet und das gebildete Produkt nach Zugabe von Pyridin als $[RhHCl(C_2R)(PR'_3)_2 \cdot (py)]$ isoliert [12,17]. Die Umsetzung von V mit $LiAlH_4$ in Ether verläuft quantitativ, so dass die Darstellung von IV ausgehend von I (bzw. $[RhCl(C_8H_{14})_2]_2$) in zwei Schritten mit ca. 65% Ausbeute möglich ist.

Gegenüber Alkenen (wie z.B. C_2H_4) und Alkinen (wie z.B. C_2Ph_2) ist der Dihydrido-Komplex IV unter Normalbedingungen inert. Er reagiert jedoch mit Trifluoressigsäure in Methanol sehr rasch und bildet in Gegenwart von NH_4PF_6

(unter H_2 -Entwicklung) die Zweikernverbindung $[(C_5H_5RhPR'_3)_2(\mu-H)_3]PF_6$ (VI). Stütze für den in Gl. 2 angegebenen Strukturvorschlag ist erstens das 1H -NMR-Spektrum (Tab. 1), in dem ein einziges Signal für die Hydridliganden (aufgespalten durch Kopplung mit 2 äquivalenten ^{31}P - und zwei äquivalenten ^{103}Rh -Kernen) auftritt, und zweitens das ^{31}P -NMR-Spektrum, welches bei δ 80.22 ppm (in CD_3NO_2) das einem $XAAX'$ -Spinsystem ($A, A' = Rh; X, X' = P$) entsprechende 6-Linien-Signal zeigt. Die Kopplungskonstanten betragen $^1J(PRh)$ 141.1, $^3J(PRh)$ 1.8 und $J(RhRh)$ 11.4 Hz.



Über die Bildung eines dreifach hydrido-verbrückten Rh_2 -Zweikernkomplexes haben erstmals Sivak und Muetterties berichtet [18]. Sie stellten fest, dass die als Hydrierungskatalysator verwendete Verbindung $[P(OR')_3]_4Rh_2(\mu-H)_2$ mit H_2 zu einem 1:1-Addukt reagiert, dessen Grundzustandsform in Lösung die unsymmetrische Struktur $L_2HRh(\mu-H)_3RhL_2$ ($L = P(OR')_3$) besitzt. Wie eine kürzlich erschienene Arbeit von Cullen et al. [19] belegt, sind auch ähnlich aufgebaute zweikernige Kationen $[(L-L)HRh(\mu-H)_3RhH(L-L)]^+$ ($L-L = \text{rac-Fe}(C_5H_4PRR')_2$ mit $RR' = (t-C_4H_9)_2$ und $(t-C_4H_9)C_6H_5$) ausgehend von $[Rh(L-L)(\text{nor-}C_7H_8)]^+$ und H_2 erhältlich. Die Rhodiumatome liegen hier, ebenso wie in VI, in der Oxidationsstufe III vor. Im Unterschied zu dem Cyclopentadienyl-Komplex VI, in dem beide Metallatome eine 18-Elektronen-Konfiguration besitzen, sind die von Cullen et al. beschriebenen (und strukturanalytisch charakterisierten) Verbindungen $[(L-L)HRh(\mu-H)_3RhH(L-L)]^+$ elektronisch ungesättigt, was möglicherweise die Ursache für ihre katalytische Aktivität ist [19].

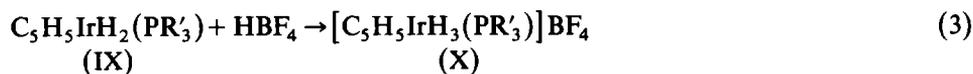
Hydridoiridium-Komplexe

Ähnlich wie $[RhCl(C_8H_{14})_2]_2$ reagiert auch $[IrCl(C_8H_{14})_2]_2$ mit Triisopropylphosphan zu einer tiefgelben Lösung, die vermutlich den 14-Elektronen-Komplex $[IrCl(PR'_3)_2]$ enthält [28]. Seine Isolierung ist bisher nicht gelungen. Beim Einleiten von H_2 in die Lösung von $[IrCl(PR'_3)_2]$ bildet sich die zu II homologe Dihydridoiridium(III)-Verbindung $[IrH_2Cl(PR'_3)_2]$ (VII), die in Form gelber, luftempfindlicher Kristalle isoliert wird. Ihre Zusammensetzung ist sowohl durch die Elementaranalyse als auch durch das Massenspektrum gesichert.

Die Umsetzung von VII mit NaC_5H_5 in THF ergibt nur in schlechten Ausbeuten den Cyclopentadienyldihydrido-Komplex IX. In dieser Beziehung verhalten sich also die Verbindungen II und VII analog. Eine nahezu quantitativ verlaufende Synthese von IX gelingt jedoch dann, wenn VII zunächst durch Reaktion mit überschüssigem Pyridin in den oktaedrischen Komplex $[IrH_2Cl(PR'_3)_2py]$ (VIII) überführt und dieser mit Natriumcyclopentadienyl umgesetzt wird. Analog zur Cyclopen-

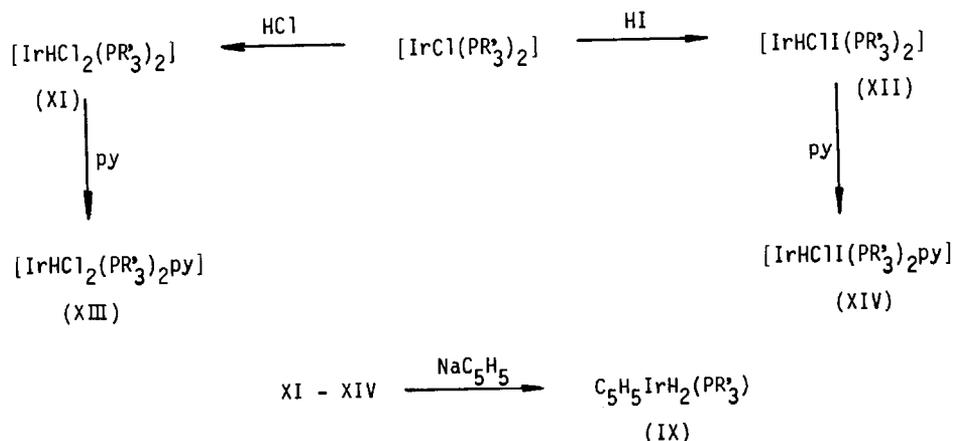
$(C_2Ph)(PR'_3)_2py$] haben wir bei der Umsetzung von *trans*- $[IrCl(HC_2Ph)(PR'_3)_2]$ mit Pyridin isoliert [20].

Die Cyclopentadienyldihydrido-Verbindung IX verhält sich ebenso wie IV wie eine Metall-Base und lässt sich mit HF_4 sehr glatt protonieren. Dabei entsteht allerdings im Unterschied zur Reaktion von IV mit CF_3CO_2H ein einkerniger kationischer Trishydrido-Komplex $[C_5H_5IrH_3(PR'_3)]BF_4$ (X), der sich schon im Aussehen (farblos) ganz charakteristisch von der Rhodiumverbindung VI (tiefviolett) unterscheidet. Elementaranalyse, Leitfähigkeit und spektroskopische Daten bestätigen die angegebene Zusammensetzung. Das Auftreten nur eines Signals für die drei IrH-Protonen bedeutet, dass das Kation von X entweder trigonal-bipyramidal (mit C_5H_5 und PR'_3 in den axialen Positionen) gebaut ist, oder dass es eine quadratisch-pyramidale Struktur besitzt und in Lösung rasch umlagert (fluktuiert). Eine ganz ähnliche Situation besteht im Fall der strukturverwandten Verbindungen $[C_6R_6RuH_3(PR_3)]^+$ [7] und $C_5Me_5OsH_3(CO)$ [22]. Eine Tieftemperaturmessung des 1H -NMR-Spektrums von X scheidet daran, dass der Komplex nur in Nitromethan unzerstört löslich ist.



In dem $[C_5H_5IrH_3(PR'_3)]^+$ -Kation liegt Iridium(V) vor. Es scheint, dass diese für Iridium recht ungewöhnliche Oxidationsstufe vor allem durch Hydridliganden stabilisiert wird. Nach den Verbindungen $IrH_5(PR_3)_2$ [23] ist von Rhodes und Caulton [24] kürzlich auch das Komplexkation $[IrH_4(PMe_2Ph)_3]^+$ (in Lösung) dargestellt worden, das bei Raumtemperatur eine fluktuiierende Struktur besitzt. Die Bildung erfolgt durch Protonierung von *fac*- oder *mer*- $[IrH_3(PMe_2Ph)_3]$ mit $HBF_4 \cdot Et_2O$, d.h. nach der gleichen Methode, nach der auch der Komplex X zugänglich ist.

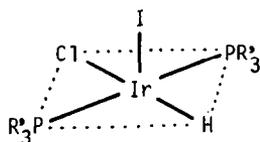
Im Unterschied zu I reagiert $[IrCl(PR'_3)_2]$ mit Cyclopentadien nicht zu der Chloro(hydrido)-Verbindung $C_5H_5IrHCl(PR'_3)$. Deren Synthese wurde daher noch auf einem anderen Weg versucht. Dazu wurde der 14-Elektronen-Komplex $[IrCl(PR'_3)_2]$ [28] zuerst durch oxidative Addition mit HCl bzw. HI in die fünfzahn koordinierten Verbindungen XI und XII überführt (siehe Schema 3) und diese



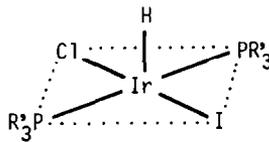
SCHEMA 3

anschliessend mit NaC_5H_5 in THF umgesetzt. Erst nach mehreren Tagen bildet sich dabei, allerdings nur in schlechter Ausbeute, der Dihydrido-Komplex IX. Auch die Umwandlung von XI und XII in die Pyridin-Verbindungen XIII und XIV änderte an diesem Ergebnis nichts; bei Einwirkung von NaC_5H_5 in THF entstand wiederum IX. Ein Unterschied in der Reaktivität der Chloro(iodo)- und der Dichloro-Komplexe liess sich nicht nachweisen, was in Anbetracht der vermutlich signifikanten Differenz in den Bindungsenergien Ir-I und Ir-Cl erstaunlich ist. Eine Variation des Lösungsmittels (Benzol statt THF) änderte an dem Resultat nichts.

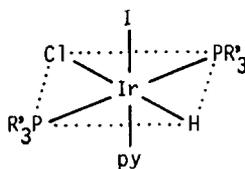
Bezüglich der Struktur der fünffach koordinierten Iridium(III)-Verbindungen VII, XI und XII ergibt sich eine ähnliche Situation wie im Fall des Rhodiumkomplexes II. Einige Analoga von XI von der Zusammensetzung $\text{IrHCl}_2[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{R}]_2$ mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7$ haben Shaw und Mitarbeiter [25] aus IrCl_3 und dem betreffenden Phosphan in *i*-Propanol synthetisiert und ihnen aufgrund spektroskopischer Daten eine quadratisch-pyramidale Konfiguration (mit dem Hydridliganden in axialer Position) zugeschrieben. Ein solcher Aufbau könnte auch für VII und XI zutreffen. Im Fall des Chloro(hydrido)iodo-Komplexes XII werden (wie aus den Angaben in Tab. 2 und im Experimentaltteil hervorgeht) zwei Isomere A und B gebildet, deren Verhältnis ca. 3/1 beträgt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird für jedes der beiden Isomere nur ein Signal beobachtet, was darauf schliessen lässt, dass sowohl in XII-A als auch in XII-B die Triisopropylphosphan-Liganden *trans*-ständig sind. Da die Bildung des Komplexes XII wahrscheinlich durch *cis*-Addition von HI an $[\text{IrCl}(\text{PR}'_3)_2]$ erfolgt, könnte entweder das Hydrid oder das Iodid die axiale Position einnehmen. Aus sterischen Gründen halten wir die zuerst genannte Möglichkeit für begünstigt und schreiben daher dem anteilmässig dominierenden Isomer die Konfiguration A zu. Erwartungsgemäss entstehen bei der Reaktion des Isomerenmisches XII-A/XII-B mit Pyridin wiederum zwei Isomere, denen vermutlich die Struktur XIV-A bzw. XIV-B zukommt. Der Aufbau des oktaedrischen Dichloro(hydrido)-Komplexes XIII dürfte demjenigen von XIV-B entsprechen.



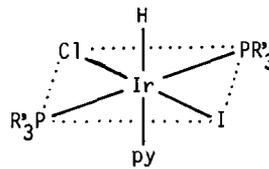
XII-A



XII-B



XIV-A



XIV-B

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgas (Argon) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und mit Argon gesättigt. Die Darstellung von $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ [26], $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ [26], $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{PR}'_3)$ [11] und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{PR}'_3)$ [20] erfolgte nach Literaturangaben.

1. *Chloro-bis(triisopropylphosphan)-rhodium(I)* (I). Eine Suspension von 500 mg (0.70 mmol) $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ in 30 ml Pentan wird bei Raumtemperatur mit 1 ml (5.0 mmol) PR'_3 versetzt. Nach 10 min Rühren wird die tiefviolette Lösung filtriert und von dem Filtrat das Solvens im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird 5 mal mit je 10 ml kaltem Aceton (ca. 0°C) gewaschen und aus Toluol/Pentan umkristallisiert. Man erhält dunkelviolette Kristalle. Ausbeute: 440 mg (68%). (Gef.: C, 47.10; H, 9.14; Cl, 7.65. $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{ClP}_2\text{Rh}$ ber.: C, 47.12; H, 9.23; Cl, 7.72%).

2. *Chloro-dihydrido-bis(triisopropylphosphan)-rhodium(III)* (II). In die Lösung von 200 mg (0.44 mmol) I in 15 ml Benzol wird solange H_2 eingeleitet (ca. 5 min), bis die Farbe von Tiefviolett nach Hellrot umschlägt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit je 25 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum bis zur beginnenden Kristallabscheidung eingeeengt und die Lösung schliesslich auf -78°C gekühlt. Es bilden sich gelbe Kristalle, die filtriert, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute: 113 mg (56%). Schmp. 77°C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{RhH})$ 2135 cm^{-1} . (Gef.: C, 47.26; H, 9.79; Rh, 22.12. $\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{ClP}_2\text{Rh}$ ber.: C, 46.91; H, 9.62; Rh, 22.33%).

* 3. *Cyclopentadienyl-bis(trifluoracetato)-triisopropylphosphan-rhodium(III)* (III). Eine Lösung von 548 mg (1.08 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{PR}'_3)$ in 4 ml Trifluoressigsäure wird 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen der überschüssigen Säure im Vakuum verbleibt ein öliger Rückstand, der mit kaltem Ether und Pentan gewaschen und beim Stehen fest wird. Umkristallisation aus THF/Pentan liefert orangefarbene, luftstabile Kristalle. Ausbeute: 525 mg (87%). Schmp. 82°C . IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1680 cm^{-1} . MS (70 eV): $m/e = 441$ ($M^+ - \text{CF}_3\text{CO}_2$). (Gef.: C, 39.69; H, 4.96; Rh, 18.32. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{O}_4\text{PRh}$ ber.: C, 39.01; H, 4.73; Rh, 18.57%).

4. *Cyclopentadienyl-dihydrido-triisopropylphosphan-rhodium(III)* (IV). Eine Lösung von 438 mg (0.79 mmol) III in 10 ml Ether wird mit 250 μl (0.86 mmol) einer Lösung von $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ (Red-al) in Toluol versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand zweimal mit je 10 ml Hexan extrahiert und die vereinigten Extrakte über Al_2O_3 (Woelm, Akt.stufe V) chromatographiert. Das gelbe Eluat wird im Vakuum eingeeengt und der ölige Rückstand in 5 ml Pentan gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf -78°C erhält man farblose, sehr luftempfindliche Kristalle, die bereits unterhalb Raumtemperatur schmelzen. Ausbeute: 93 mg (36%). IR (Hexan): $\nu(\text{RhH})$ 2045 cm^{-1} . ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ 96.40(d) ppm, $J(\text{RhP})$ 157.8 Hz. (Gef.: C, 50.71; H, 8.50. $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{PRh}$ ber.: C, 50.92; H, 8.55%).

5. *Chloro-cyclopentadienyl-hydrido-triisopropylphosphan-rhodium(III)* (V). Eine Lösung von I, dargestellt (wie unter 1. angegeben) aus 500 mg (0.70 mmol) $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ und 1 ml (5.0 mmol) PR'_3 in Pentan, wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit 124 μl (1.5 mmol) Cyclopentadien versetzt. Dabei tritt eine Farbänderung von Tiefviolett nach Gelborange ein. Nach 5 min Rühren wird die

Lösung zur Vervollständigung der bereits bei Raumtemperatur beginnenden Kristallisation auf -78°C gekühlt, der gebildete Niederschlag dreimal mit je 5 ml kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält ockerfarbene, sehr luftempfindliche Kristalle. Ausbeute: 357 mg (70%). Schmp. 70°C (Zers.). IR (THF): $\nu(\text{RhH})$ 2030 cm^{-1} . MS (70 eV): $m/e = 365, 363$ ($M^+ - \text{H}$, bez. auf ^{37}Cl bzw. ^{35}Cl). (Gef.: C, 46.29; H, 7.61; Rh, 28.00. $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{ClPRh}$ ber.: C, 46.11; H, 7.46; Rh, 28.22%).

6. *Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}_2(\text{PR}'_3)$ (IV) aus V.* Eine Lösung von 198 mg (0.54 mmol) V in 10 ml Ether wird auf -100°C gekühlt und mit 41 mg (1.08 mmol) LiAlH_4 versetzt. Die Lösung wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine Farbaufhellung eintritt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert, die Lösung filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Ausbeute: 160 mg (90%).

7. *Bis(cyclopentadienyl)-tris(μ -hydrido)-bis(triisopropylphosphan)-dirhodiumhexafluorophosphat (VI).* Eine Lösung von 174 mg (0.53 mmol) IV in 3 ml Methanol wird mit 22 μl (0.29 mmol) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ und 52 mg (0.32 mmol) NH_4PF_6 versetzt. Unter schwacher Gasentwicklung tritt ein rascher Farbumschlag von Hellgelb nach Violett ein. Nach einigen min bildet sich ein violetter Niederschlag, der nach Abdekantieren der Lösung mehrmals mit kaltem Methanol und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Die Verbindung ist in fester Form kurzzeitig luftstabil, in Lösung dagegen sehr oxidationsempfindlich. Ausbeute: 153 mg (72%). Äquivalentleitfähigkeit (in CH_3OH): Λ $103\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\ \text{mol}^{-1}$. (Gef.: C, 41.86; H, 6.96; Rh, 24.91. $\text{C}_{28}\text{H}_{55}\text{F}_6\text{P}_3\text{Rh}_2$ ber.: C, 41.81; H, 6.89; Rh, 25.58%).

8. *Chloro-dihydrido-bis(triisopropylphosphan)-iridium(III) (VII).* Eine Suspension von 200 mg (0.22 mmol) $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ in 20 ml Hexan wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit 160 mg (1.0 mmol) PR'_3 versetzt. Nach ca. 5 min entsteht eine gelbe Lösung, durch die 10 min langsam ein H_2 -Strom geleitet wird. Danach wird das Solvens im Vakuum entfernt und der verbleibende ölige Rückstand durch längeres Belassen am Hochvakuum von überschüssigem Phosphan befreit. Der Rückstand wird dann in 3 ml Pentan gelöst und die Lösung auf -78°C gekühlt. Es bilden sich hellgelbe Kristalle, die abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 150 mg (61%). Schmp. 98°C . IR (KBr): $\nu(\text{IrH})$ 2280 cm^{-1} (br). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): δ 53.47(s) ppm; Triplet nach selektiver Entkopplung der nicht-hydridischen Protonen. MS (70 eV): $m/e = 550$ (M^+). (Gef.: C, 38.96; H, 7.87. $\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{ClIrP}_2$ ber.: C, 39.30; H, 8.06%).

9. *Chloro-dihydrido-bis(triisopropylphosphan)-pyridin-iridium(III) (VIII).* Eine Lösung von 100 mg (0.18 mmol) VII in 5 ml Pentan wird unter Rühren mit 1 ml (12.4 mmol) Pyridin versetzt. Die zunächst gelbe Lösung wird farblos und nach ca. 1 min fällt ein flockiger Niederschlag aus. Dieser wird nach kurzem Stehenlassen abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 94 mg (82%). Schmp. 131°C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{IrH})$ $2130, 2100\text{ cm}^{-1}$. $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): δ 30.00(s) ppm. MS (70 eV): $m/e = 594$ ($M^+ - \text{Cl}$). (Gef.: C, 43.87; H, 8.17; N, 2.56. $\text{C}_{23}\text{H}_{49}\text{ClIrNP}_2$ ber.: C, 43.90; H, 7.85; N, 2.23%).

10. *Cyclopentadienyl-dihydrido-triisopropylphosphan-iridium(III) (IX).* Methode (a). Eine Lösung von 150 mg (0.24 mmol) VIII in 5 ml Benzol wird mit 200 mg (2.27 mmol) NaC_5H_5 versetzt und 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein farbloses Öl, das nach längerem Belassen am Hochvakuum fest wird. Umkristallisation aus THF/Methanol 1/5 und Abkühlen

auf -78°C liefert farblose Blättchen. Ausbeute: 85 mg (85%).

Methode (b). Eine Lösung von 100 mg (0.16 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{PR}'_3)$ in 5 ml Ether wird mit 0.2 ml (0.70 mmol) einer Lösung von $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ (Red-al) in Toluol versetzt. Es tritt eine Aufhellung der zunächst gelben Lösung ein. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der verbleibende ölige Rückstand in wenig Benzol gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (Woelm, Akt.stufe V) chromatographiert. (Überschüssiges Red-al wird während der Chromatographie durch das auf der Säule vorhandene Wasser zerstört.) Nach Entfernen des Solvens vom Eluat und Umkristallisation aus THF/Methanol 1/5 ($25 \dots -78^{\circ}\text{C}$) erhält man farblose Kristalle. Ausbeute: 27 mg (42%). Schmp. 51°C . IR (KBr): $\nu(\text{IrH})$ 2135 cm^{-1} . MS (70 eV): $m/e = 420 (M^+)$, $419 (M^+ - \text{H})$, $418 (M^+ - 2\text{H})$. (Gef.: C, 39.60; H, 6.80. $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{IrP}$ ber.: C, 40.08; H, 6.73%).

11. *Cyclopentadienyl-tris(hydrido-triisopropylphosphan-iridium(V)-tetrafluoroborat* (X). Eine Lösung von 70 mg (0.17 mmol) IX in 5 ml Ether wird mit 25 μl (0.18 mmol) einer 54%igen etherischen Lösung von HBF_4 versetzt. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus. Nach Abdekantieren der überstehenden Lösung, Waschen des Niederschlags mit Ether und Trocknen im Hochvakuum erhält man einen farblosen Feststoff. Dieser ist kurzzeitig luftstabil, in Lösung (CH_3NO_2) jedoch sehr oxidationsempfindlich. Ausbeute: 80 mg (95%). Äquivalentleitfähigkeit (in CH_3NO_2): Λ $89.7 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. IR (KBr): $\nu(\text{IrH})$ 2120 cm^{-1} . ^{31}P -NMR (CD_3NO_2): δ 50.89(s) ppm; Quartett nach selektiver Entkopplung der nicht-hydridischen Protonen. (Gef.: C, 32.81; H, 5.21. $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{BF}_4\text{IrP}$ ber.: C, 33.14; H, 5.76%).

12. *Dichloro-hydrido-bis(triisopropylphosphan)-iridium(III)* (XI). Eine Lösung von 128 mg (0.14 mmol) $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ in 5 ml Benzol wird unter Rühren mit 1.12 ml einer 0.5 molaren benzolischen Lösung von PR'_3 (0.56 mmol) versetzt. Nach ca. 5 min tropft man zu der gelben Lösung 0.73 ml (0.28 mmol) einer 3.8×10^{-4} molaren Lösung von HCl in Benzol. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende braune Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Nach Abkühlen der Lösung auf -78°C erhält man rote Kristalle, die mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 107 mg (64%). Schmp. 145°C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{IrH})$ 1928 cm^{-1} . ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ 31.66(s). MS (70 eV): $m/e = 584 (M^+)$, $548 (M^+ - \text{HCl})$. (Gef.: C, 37.14; H, 7.57. $\text{C}_{18}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{IrP}_2$ ber.: C, 36.98; H, 7.41%).

13. *Chloro-hydrido-iodo-bis(triisopropylphosphan)-iridium(III)* (XII). Eine Lösung von 120 mg (0.13 mmol) $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ in 5 ml Ether wird unter Rühren mit 1.07 ml einer 0.5 molaren benzolischen Lösung von PR'_3 (0.52 mmol) versetzt. Nach ca. 5 min tropft man zu der auf 0°C gekühlten Lösung 7.65 ml (0.27 mmol) einer 3.5×10^{-5} molaren Lösung von HI in Ether und rührt 20 min bei Raumtemperatur. Der nach Abziehen des Solvens verbleibende Rückstand wird aus Pentan umkristallisiert (vgl. Angaben für XI). Dunkelrote Kristalle. Ausbeute: 148 mg (82%). IR (KBr): $\nu(\text{IrH})$ 1995, 1930 cm^{-1} . ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ 31.82(s), 30.39(s) ppm; Intensitätsverhältnis ca. 1/3. (Gef.: C, 32.96; H, 6.90. $\text{C}_{18}\text{H}_{43}\text{ClIIRP}_2$ ber.: C, 31.98; H, 6.41%).

14. *Dichloro-hydrido-bis(triisopropylphosphan)-pyridin-iridium(III)* (XIII). Eine Lösung von 110 mg (0.19 mmol) XI in 5 ml Benzol wird unter Rühren mit 0.5 ml (6.2 mmol) Pyridin versetzt. Es erfolgt ein Farbumschlag von Rot nach Gelb und nach ca. 1 min fällt ein farbloser flockiger Niederschlag aus. Dieser wird nach

kurzem Stehenlassen abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 114 mg (91%). Schmp. 171°C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{IrH})$ 2282 cm^{-1} . ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ 0.78(s) ppm. MS (70 eV): $m/e = 584$ ($M^+ - \text{py}$). (Gef.: C, 41.53; H, 7.36; N, 2.42. $\text{C}_{23}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{IrNP}_2$ ber.: C, 41.62; H, 7.29; N, 2.11%).

15. *Chloro-hydrido-iodo-bis(triisopropylphosphan)-pyridin-iridium(III) (XIV)*. Die Darstellung erfolgt, ausgehend von XII, analog wie für XIII beschrieben. Ausbeute: 85%. IR (KBr): $\nu(\text{IrH})$ 2280 cm^{-1} (br). ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ 0.78(s), -5.70(s) ppm; Intensitätsverhältnis ca. 1/3. (Gef.: C, 37.00; H, 6.80; N, 1.77. $\text{C}_{23}\text{H}_{48}\text{ClIrNP}_2$ ber.: C, 36.58; H, 6.41; N, 1.86%).

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 und Frl. R. Schedl für die Durchführung der Elementaranalysen, Frau G. Liebler und Herrn T. Dirnberger für ihre geschickte Mitarbeit und Herrn Dr. W. Buchner für zahlreiche Diskussionen sehr verbunden. Die Firma DEGUSSA AG unterstützte die Untersuchungen durch eine grosszügige Chemikalienspende.

Literatur

- 1 (a) C. Masters, *Homogeneous Transition-metal Catalysis*, Chapman and Hall, London-New York, 1981; (b) G.W. Parshall, *Homogeneous Catalysis*, Wiley-Interscience, New York, 1980; (c) J. Halpern, *Pure Appl. Chem.*, 55 (1983) 99; (d) B.R. James, *Adv. Organomet. Chem.*, 17 (1979) 319; (e) E.L. Muetterties und J.R. Blecke, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 324; (f) R. Crabtree, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 331; (g) P.M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.*, 11 (1978) 301.
- 2 (a) A.H. Janowicz und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 352; 105 (1983) 3929; (b) M.J. Wax, J.M. Stryker, J.M. Buchanan, C.A. Kovac und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1121; (c) R.A. Periana und R.G. Bergman, *Organometallics*, 3 (1984) 508; (d) A.H. Janowicz, R.A. Periana, J.M. Buchanan, C.A. Kovac, J.M. Stryker, M.J. Wax und R.G. Bergman, *Pure Appl. Chem.*, 56 (1984) 13.
- 3 W.D. Jones und F.J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4240; *Organometallics*, 2 (1983) 562; *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1650.
- 4 H. Kletzin und H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 873.
- 5 R.H. Morris und M. Shiralian, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) C47.
- 6 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927; *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 177.
- 7 H. Werner und H. Kletzin, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) C59.
- 8 K. Isobe, P.M. Bailey und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 2003.
- 9 H. Werner und J. Wolf, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 296.
- 10 C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego und A. Zazetta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1828.
- 11 H. Werner, J. Wolf, U. Schubert und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) C63.
- 12 J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 414.
- 13 C. Masters und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3679.
- 14 T. Yoshida, S. Otsuka, M. Matsumoto und K. Nakatsu, *Inorg. Chim. Acta*, 29 (1978) L257.
- 15 H.L.M. van Gaal, J.M.J. Verlaak und T. Posno, *Inorg. Chim. Acta*, 23 (1977) 43.
- 16 U. Schubert und P. Erk, unveröffentlichte Ergebnisse (1983).
- 17 J. Wolf, Dissertation Univ. Würzburg 1985; siehe auch: H. Werner, J. Wolf, R. Zolk und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1022; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 981.

- 18 A.J. Sivak und E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 4878; siehe hierzu auch: E.B. Meier, R.R. Burch, E.L. Muetterties und V.W. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2661.
- 19 I.R. Butler, W.R. Cullen, T.J. Kim, F.W.B. Einstein und T. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 719.
- 20 H. Werner und A. Höhn, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 105.
- 21 K. Mislow und J. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3319.
- 22 J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3722.
- 23 E.L. Muetterties, *Transition Metal Hydrides*, Marcel Dekker Inc., New York 1971.
- 24 L.F. Rhodes und K.G. Caulton, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- 25 C. Masters, B.L. Shaw und R.E. Stainbank, *Chem. Commun.*, (1971) 209.
- 26 A. van der Ent und A.L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.*, 14 (1973) 92.
- 27 H. Werner und R. Zolk, *Organometallics*, im Druck.
- 28 H. Werner und A. Höhn, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1505; siehe hierzu auch: R. Meij, D.J. Stufkens, K. Vrieze, W. van Gerresheim und C.H. Stam, *J. Organomet. Chem.*, 164 (1979) 353.