

## METALLORGANISCHE VERBINDUNGEN DES IRIDIUMS UND RHODIUMS

### XXVI \*. C–H-METALLIERUNG UND HYDRIDBILDUNG IM SYSTEM

$\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4/\text{PR}_3$  ( $\text{PR}_3 = \text{P}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$ ,  $t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$ ,  
 $t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CMe}_3$ ;  $i\text{-Pr}_3\text{P}$ )

L. DAHLENBURG \*\* und A. YARDIMCIOGLU

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,  
 D-2000 Hamburg 13 (B.R.D)*

(Eingegangen den 11. März 1985)

### Summary

Treatment of  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  with the phosphines  $t\text{-Bu}_{3-n}\text{P}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_n$  ( $n = 3, 2, 1$ ) in hot toluene followed by crystallization of the products from  $\text{C}_7\text{H}_8/\text{EtOH}$  mixtures gave the cyclometallated hydrides  $(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Ir}-\mu\text{-Cl}_2\text{IrH}[\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{-}\overline{\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2}][\text{P}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3]$  (I),  $[t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]_2\text{H}_2\text{Ir}-\mu\text{-Cl}_2\text{IrH}[\text{CH}_2\text{-}\overline{\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{P}Bu^i(\text{CH}_2\text{CMe}_3)}][t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]$  (II), and  $[(t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2)\text{-}\overline{\text{H}i\text{rCl}}]_2$  (III). The dihydrides  $\text{IrH}_2\text{Cl}[t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]_2$  (IIa) and  $\text{IrH}_2\text{Cl}(t\text{-Bu}_2\text{P-}\overline{\text{CH}_2\text{CMe}_3})_2$  (IIIa) were also isolated; these species were, however, more conveniently obtained by bubbling hydrogen through the solution of  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  and the respective phosphine in toluene.  $i\text{-Pr}_3\text{P}$  reacted with the olefiniridium(I) precursor in  $\text{C}_7\text{H}_8/\text{EtOH}$  to yield the carbonyl complexes  $(i\text{-Pr}_3\text{P})_2\text{H}_2\text{Ir}-\mu\text{-Cl}_2\text{Ir}(\text{CO})\text{-}(\text{PPr}^i_3)_2$  (IV) and  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPr}^i_3)_2$  (IVa), no cyclometallated product being detected. The stereochemistries of the complexes were deduced from IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ , and  $^{13}\text{C}$  NMR data. The crystal structures of IIIa and IVa were also determined.

### Zusammenfassung

Die Umsetzung von  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  mit den Phosphanen  $t\text{-Bu}_{3-n}\text{P}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_n$  ( $n = 3, 2, 1$ ) in heissem Toluol ergab nach Kristallisation der Produkte aus  $\text{C}_7\text{H}_8/\text{EtOH}$ -Gemischen die cyclometallierten Hydride  $(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Ir}-\mu\text{-Cl}_2\text{IrH}[\text{CH}_2\text{C-}\overline{\text{Me}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2}][\text{P}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3]$  (I),  $[t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]_2\text{H}_2\text{Ir}-\mu\text{-Cl}_2\text{-}\overline{\text{IrH}[\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{P}Bu^i(\text{CH}_2\text{CMe}_3)}][t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]$  (II) und  $[(t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{C-}\overline{\text{Me}_2\text{CH}_2})\text{H}i\text{rCl}}]_2$  (III). Die Dihydride  $\text{IrH}_2\text{Cl}[t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]_2$  (IIa) und  $\text{IrH}_2\text{Cl}(t\text{-Bu}_2\text{P-}\overline{\text{CH}_2\text{CMe}_3})_2$  (IIIa) wurden ebenfalls isoliert; diese Spezies wurden jedoch bequemer durch Blasen von Wasserstoff durch die Lösung von  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  und der jeweiligen Phosphin in Toluol erhalten.

\* XXV. Mitteilung siehe ref. 37.

\*\* Korrespondenzautor.

$\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{t-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CMe}_3)_2$  (IIIa) wurden gleichfalls isoliert; sie liessen sich jedoch besser erhalten, wenn Wasserstoff durch die Lösung von  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  und des betreffenden Phosphans in Toluol geleitet wurde.  $i\text{-Pr}_3\text{P}$  setzte sich mit der Olefiniridium(I)-Vorstufe in  $\text{C}_7\text{H}_8/\text{EtOH}$  zu den Carbonylen  $(i\text{-Pr}_3\text{P})_2\text{H}_2\text{Ir}-\mu\text{-Cl}_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPr}^i_3)_2$  (IV) und  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPr}^i_3)_2$  (IVa) um, ohne dass ein cyclometalliertes Produkt entdeckt wurde. Die Koordinationsgeometrien der Komplexe wurden aus IR-,  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten abgeleitet. Zusätzlich wurden die Kristallstrukturen von IIIa und IVa bestimmt.

## Einleitung

In vorausgegangenen Arbeiten konnten wir zeigen, dass sich die benzyllischen C–H-Bindungen der *ortho*-Substituenten zahlreicher 2-Alkyl- oder 2,6-Dialkylarylliridium-Komplexe durch oxidative Addition an das Zentralmetall bereits unter milden Bedingungen spalten lassen [1–4]. In Fortführung dieser Untersuchungen haben wir uns nunmehr der Ir-gestützten Metallierung rein aliphatischer Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindungen zugewandt und zu diesem Zweck zunächst das System  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4/\text{PR}_3$  ( $\text{PR}_3 = \text{t-Bu}_{3-n}\text{P}(\text{CH}_2\text{EMe}_3)_n$  ( $n = 0\text{--}3$ ; E = C, Si) und  $i\text{-Pr}_3\text{P}$ ) studiert [5]. Wir berichten hier über Ergebnisse, welche bei Verwendung der im Titel genannten Phosphane erhalten wurden.

Vrieze und Mitarbeiter hatten früher bereits nachgewiesen, dass aromatische [6], olefinische [7,8] und auch aliphatische [9] C–H-Bindungen sterisch gehinderter Phosphane am Iridiumzentrum dann leicht zu spalten sind, wenn man die betreffenden P-Liganden in Gegenwart der Stickstoff-Basen Acetonitril oder  $\gamma$ -Picolin mit Alkeniridium(I)-Komplexen umsetzt. Nach den Resultaten dieser Gruppe scheint die durch den koordinierten *N*-Donator erhöhte Metallbasizität vor allem für die Metallierung aliphatischer *P*-Substituenten essentiell zu sein; so ergibt die Reaktion von  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  mit Tri-*iso*-propylphosphan in Hexan/ $\gamma$ -Picolin den sechsfach koordinierten metallaheterocyclischen Komplex  $\text{IrH}(\text{Cl})[\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPr}^i_2](\text{PPr}^i_3)(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me-4})$  [9], während in Abwesenheit der Base  $\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PPr}^i_3)_2$  erhalten wird [10]. Andererseits ist aber auch ein nicht *N*-unterstütztes Ir<sup>I</sup>-Zentralteilchen hinlänglich elektronenreich, um die bereits aktivierten C–H-Bindungen von  $\text{t-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  und  $\text{t-Bu}_2\text{PCH}(\text{R})\text{OCH}_3$  ( $\text{R} = \text{H, Me}$ ) zu spalten, wobei die pentakoordinierten Verbindungen  $\text{IrH}(\text{Cl})(\text{t-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH})(\text{t-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$  [7] und  $\text{IrH}(\text{Cl})[\text{t-Bu}_2\text{PCH}(\text{R})\text{OCH}_2][\text{t-Bu}_2\text{PCH}(\text{R})\text{OCH}_3]$  [11] gebildet werden.

Auch die von Shaw studierten  $\alpha,\omega$ -Diphosphane  $\text{t-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{R}^1)\text{CH}(\text{R}^2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PBu}^t_2$  ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, Me}$ ), die nach Metallierung am mittleren C-Atom gleich zwei konformativ besonders günstige Fünfringe ergeben, lassen sich mit  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  oder  $\text{IrCl}_3/\text{Isopropanol}$  leicht zu Derivativen des Typs  $\text{IrH}(\text{Cl})[\text{t-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{R}^1)\text{CR}^2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PBu}^t_2]$  umsetzen [12,13], ohne dass es notwendig wäre, die Reaktivität des Zentralmetalls durch Zusatz einer Hilfsbase künstlich zu steigern.

Wir erwarteten vor allem im Falle der von uns als Substrate gewählten Phosphane mit Neopentylsubstitution (diese Arbeit) sowie bei ihren  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ -haltigen Homologen [5] gleichfalls eine verhältnismässig leichte Metallierbarkeit der Methylfunktionen und haben daher durchweg ohne unterstützende basische Liganden gearbei-

tet. Während der Durchführung unserer Untersuchungen berichtete Ibers über das verwandte System  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4/\text{t-Bu}_2\text{PCH}_2\text{-cyclo-C}_3\text{H}_5$ , welches ohne Zusatz von  $\gamma$ -Picolin, Acetonitril o.ä. das Metallacyclopentanderivat  $\overline{\text{IrH}(\text{Cl})(\text{t-Bu}_2\text{PCH}_2\text{-cyclo-CHCHCH}_2)}(\text{t-Bu}_2\text{PCH}_2\text{-cyclo-C}_3\text{H}_5)$  hervorbringt [14].

### Präparative Resultate und spektroskopische Charakterisierung

Um weitgehend vergleichbare Reaktionsbedingungen zu schaffen, wurden die einzelnen Phosphane mit dem Olefiniridium(I)-Komplex in der Regel im Molverhältnis  $\text{P}/\text{Ir} \approx 2/1$  zur Reaktion gebracht; nach Umsetzung in heissem Toluol wurde durch Fällung oder Kristallisation aus Toluol/Ethanol-Mischungen aufgearbeitet. Die erhaltenen Produkte wurden elementaranalytisch sowie durch Infrarot- und Kernresonanzspektroskopie charakterisiert; von zweien der gebildeten Komplexe wurden Strukturanalysen angefertigt.

Zum besseren Verständnis der spektroskopischen Charakterisierung seien zunächst die zur Strukturzuweisung herangezogenen IR- und NMR-Kriterien zusammengefasst: (a) *trans*-H–Ir–Cl-Fragmente erzeugen IrH-Valenzabsorptionen oberhalb  $2200\text{ cm}^{-1}$  [15]; ihre  $^1\text{H}$ -Resonanzen liegen in Phosphankomplexen in der Regel zwischen  $-21$  und  $-26$  ppm (vgl. z.B. [9,15,16]). (b) Äquatoriale H–Ir–Cl-Strukturelemente trigonal-bipyramidaler  $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Komplexe  $\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PR}_3)_2$  [10,14,17] oder  $\overline{\text{IrH}(\text{Cl})(\text{C} \cap \text{PR}_2)}(\text{PR}_3)$  [7] ergeben gleichfalls  $\nu(\text{IrH})$ -Banden zwischen etwa  $2200$  und  $2300\text{ cm}^{-1}$ ; ihre  $^1\text{H}$ -NMR-Signale werden aber im Bereich  $-31 > \delta > -35$  gefunden; mit zunehmender Annäherung der Koordinationsgeometrie an die quadratische Pyramide verschiebt sich die Resonanz des beim Geometriewechsel in die apicale Position abwandernden Hydridoliganden weiter zu negativen Frequenzen ( $\delta < -40$ ) [12–14,18,19]. (c) *cis*-H–Ir–P-Kopplungen bewegen sich zwischen ca.  $10$  und  $20$  Hz; die Kopplungskonstante *trans*- $^2J(\text{PIrP})$  beträgt einige hundert Hz. (d) Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale C-metallierter Phosphanliganden sind bei Vorliegen eines Fünfrings gegenüber den Resonanzen eines vergleichbaren nichtmetallierten P-Liganden nach höheren Frequenzen verschoben; dieser durch die Definition  $\Delta_{\text{R}} = \delta(\overline{\text{MC} \cap \text{PR}_2}) - \delta(\text{M-PR}_3)$  festgelegte Ringbeitrag  $\Delta_{\text{R}}$  zur Koordinationsverschiebung [20] liegt typischerweise innerhalb des recht breiten Bereichs  $+3 < \Delta_{\text{R}} < +40$  [9,18,20,21]. Viergliedrige Metallphosphaheterocyclen führen hingegen zu einer Verschiebung der Ring-P-Resonanz nach deutlich niedrigeren Frequenzen ( $\Delta_{\text{R}} < -25$ ) [20]. Mit diesen Anhaltspunkten liessen sich die Produkte nachstehender Reaktionssysteme aufklären.

#### System $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4/\text{P}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$

Unter vollständigem Austausch der Cyclooctenliganden entstand ein orangefarbenes Derivat, welchem die Zweikernstruktur I aus Fig. 1 zugeordnet wird. Die mit der formulierten Stereochemie übereinstimmenden spektroskopischen Daten sind: IR (Nujol);  $\nu(\text{IrH})$ ,  $2226\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $360.13\text{ MHz}$ );  $\delta -22.02$  (t, *cis*- $^2J(\text{HirP})$   $15.6\text{ Hz}$ ;  $1\text{H}$ , IrH).  $^{31}\text{P}$ -NMR (Toluol); AB-Signal ( $\delta(\text{P}_A)$   $13.2$ ,  $\overline{\text{IrCCCCPR}_2}$ ;  $\delta(\text{P}_B)$   $4.7$ , Ir– $\text{PR}_3$ ; *trans*- $^2J(\text{P}_A\text{IrP}_B)$   $337\text{ Hz}$ ;  $\Delta_{\text{R}} +8.5$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ );  $\delta$   $63.65$  (s,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{-CH}$ ),  $30.62$ ,  $30.24$ ,  $26.71$  (je s,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{-CH}_2$ ),  $26.49$  (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $29.50$ ,  $25.84$  (je s, Ring- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ). Der aliphatische Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums war ausserordentlich linienreich und überlagert; er wurde nicht interpretiert. Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen erfolgte mit Hilfe eines Vergleichsspektrums von

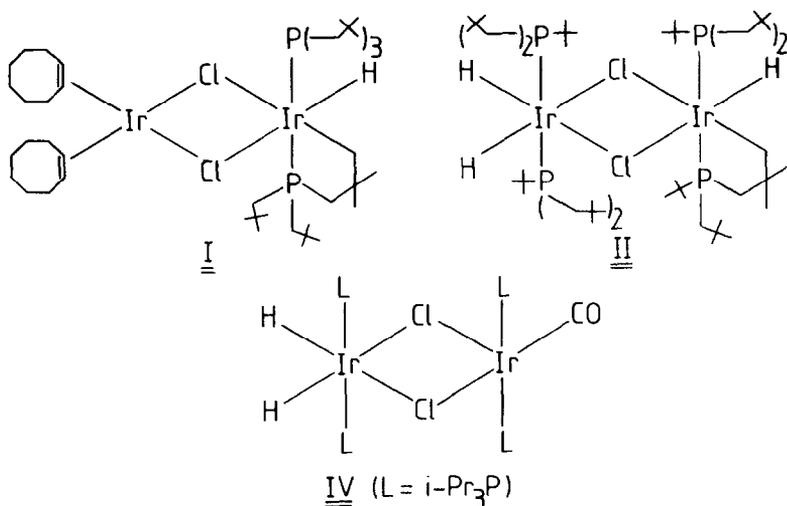


Fig. 1. Spektroskopisch abgeleitete Strukturen der Komplexe I, II und IV.

$\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  ( $\delta$  63.64, 30.56, 30.20, 26.66) sowie anhand der relativen Intensitäten der  $\text{CH}_3$ -Singulets. Schwächere Signalgruppen zwischen 33 und 32 ppm sowie im Bereich  $29.5 < \delta < 25.5$  sind zweifelsohne mit den verbleibenden sekundären und quartären C-Atomen in Verbindung zu bringen, konnten aber aufgrund der hohen Liniendichte nicht mit Sicherheit zugewiesen werden. Insbesondere dürfte auch die IrC-Resonanz, deren Lage erfahrungsgemäss zwischen etwa +30 und -30 ppm variieren kann [1,3,5,12,19,22-24], von den in voraus skizzierten Signalen überlagert sein.

#### System $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4/t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$

Hauptprodukt war hier der wiederum gelbe Komplex II (Fig. 1). Nachstehende spektroskopische Parameter sind charakteristisch: IR (Nujol);  $\nu(\text{IrH})$ , 2241, 2198  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80.13 MHz);  $\delta$  3.8-3.4, 3.3-2.9 (je m; je 2H, Ring- $\text{CH}_2$ ), überlagerter aliphatischer Bereich ( $2.4 > \delta > 0.8$ ) und  $\delta$  -22.94 (t, *cis*- $^2J(\text{HirP})$  15.6 Hz; 2H, *cis*- $\text{IrH}_2$ ), -24.26 (t, *cis*- $^2J(\text{HirP})$  16.1 Hz; 1H,  $\text{IrH}$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (Toluol);  $\delta$  35.2 (s, *trans*- $\text{R}_3\text{P}-\text{Ir}-\text{PR}_3$ ) und AB-Signal ( $\delta(\text{P}_\text{A})$  53.6,  $\overline{\text{IrCCC}}\text{PR}_2$ ;  $\delta(\text{P}_\text{B})$  29.4,  $\text{Ir}-\text{PR}_3$ ; *trans*- $^2J(\text{P}_\text{A}\text{IrP}_\text{B})$  355 Hz;  $\Delta_\text{R}$  +24.2).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ );  $\delta$  = 33.33, 33.31, 33.28, 32.04, 31.59, 31.49 (je s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 27.94, 27.78 (je s, Ring- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); ferner wurden für die mit den verfügbaren spektroskopischen Hilfsmitteln nicht sicher differenzierbaren sekundären und quartären C-Atome von II folgende Verschiebungen und Kopplungsmuster beobachtet;  $\delta$  43.81 (d,  $J$  23.6 Hz), 39.68 (t,  $J$  10.4 Hz), 32.80 (t,  $J$  15.2 Hz), 28.24 (t,  $J$  2.3 Hz) sowie 27.5-26.2 (Multipllett einander überlagernder Resonanzen).

Komplex II lässt nach den vorliegenden NMR-Daten in Lösung keine Neigung zur Dissoziation in die ihn aufbauenden monomeren Komponenten  $\overline{\text{IrH}(\text{Cl})}[\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Bu}^i(\text{CH}_2\text{CMe}_3)]$  und  $\text{IrH}_2\text{Cl}[t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]$  erkennen. Das letztgenannte Dihydrid kann aber im Gemisch mit II als Nebenprodukt IIa aus den eingengten Mutterlaugen der  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4/t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$ -Ansätze isoliert werden. In reiner Form erhält man dieses orange

gefärbte Derivat, wenn man die Umsetzungen unter einer Atmosphäre von Wasserstoff durchführt.

Folgende Daten belegen für IIa eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie mit diäquatorialen Hydrido- und diaxial fixierten Phosphanliganden; IR (Nujol);  $\nu(\text{IrH})$ , 2343, 2306  $\text{cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80.13 MHz);  $\delta$  2.22 (m; 8H,  $\text{PCH}_2$ ), 1.26 (s; 36H,  $\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.21 (virt. t,  $N$  11.2 Hz; 18H,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $-31.69$  (t,  $\text{cis-}^2J(\text{HirP})$  14.9 Hz; 2H,  $\text{IrH}_2$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (Toluen);  $\delta$  29.3.

*System  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4/t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CMe}_3$*

In diesem Fall entstand unabhängig vom molaren Verhältnis der Reaktanden ( $\text{P/Ir} = 1/1\text{--}3/1$ ) stets ein gelber Komplex der Zusammensetzung  $\text{IrCl}(t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CMe}_3)$ . Diese Verbindung (III) war zweikernig zu formulieren, denn ihr Massenspektrum ergab die entsprechend der natürlichen Isotopenkombinationen  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$  und  $^{191}\text{Ir}/^{193}\text{Ir}$  für das Dimer  $\text{C}_{26}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{P}_2$  zu fordernden häufigsten Molekülonen bei 888 und 886 Massenzahlen. IR-Absorptionen bei 2321 und 2308  $\text{cm}^{-1}$ , welche an Nujol-Suspensionen von II beobachtet wurden, wiesen auf eine hydridische Natur dieses Komplexes hin. Es lag daher nahe, die Verbindung als dichloro-verbrückte Spezies  $\mu\text{-Cl}_2[\text{IrH}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}'_2)]_2$  zu beschreiben.

In dieser Formulierung stellt III ein isoelektronisches Analogon des bereits früher charakterisierten metallacyclischen Platin(II)-Derivats  $\mu\text{-Cl}_2[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}'_2)]_2$  dar, bei welchem im Kristallverband von den beiden denkbaren geometrischen Isomeren die *trans*-Form verwirklicht ist [25]. Beim Iridiumkomplex III ist prinzipiell eine grössere Mannigfaltigkeit isomerer Strukturen gegeben, da die Koordinationszahl Fünf der beiden Metallzentren die zwei leicht ineinander überführbaren Grenzgeometrien der trigonalen Bipyramide sowie der quadratischen Pyramide ermöglicht, in welchen die Ligand-Donoratome dann noch in räumlich unterschiedlicher Anordnung koordiniert sein können.

Übereinstimmend hiermit ist das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von III nicht trivial, sondern zeigt im Habitus eine komplexe Temperaturabhängigkeit (Fig. 2). Im 203 K - Grenzspektrum sind bei  $\delta \approx 77$  zwei und im Bereich  $61 > \delta > 57$  vier Singulettts zu erkennen. Die beiden hochfrequenten Signale verschmelzen zwischen ca. 260 und 270 K zu einer gemittelten Resonanz ( $\delta \approx 77$ ), während die zu niederen Frequenzen verschobene Vierergruppe bereits bei etwa 250 K zu zwei Singulettts ( $\delta$  60.2 und 58.4) zusammenfällt. Bei weiterer Temperatursteigerung tritt dann bei  $\delta$  59.7 ein neues Signal auf, welches mit den beiden anderen in diesem Verschiebungsbereich gelegenen Linien erst bei ca. 320 K in ein breites Einzelsignal ( $\delta \approx 59$ ) übergeht. Bei noch höherer Temperatur verbreitern sich die im Spektrum verbliebenen beiden Resonanzen weiter; allerdings liess sich ein Hochtemperatur-Grenzspektrum wegen alsbald eintretender Probenzersetzung nicht erreichen. Die spektralen Veränderungen sind innerhalb des in Fig. 2 angegebenen Temperaturintervalls reversibel.

Zwar können die für die postulierten Fünfringstrukturen zu fordernden positiven Ringbeiträge  $\Delta_R$  den vorliegenden  $^{31}\text{P}$ -Daten nicht entnommen werden, da die Referenzverschiebung eines komplexinternen  $\text{Ir-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{Bu}'_2$ -Fragments unbekannt ist; gleichwohl ist die Gegenwart von  $\text{IrCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}'_2$ -Struktureinheiten im Molekül III zweifelsfrei, denn in den an einer  $\text{C}_7\text{D}_8$ -Lösung des Komplexes aufgenommen 360.13 MHz  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind die  $\text{IrCH}_2$ -Protonen deutlich auszumachen. Wie in einigen anderen Iridiumverbindungen, in denen der  $\text{IrCH}_2$ -Baustein Bestandteil eines Ringes ist, erscheinen ihre Resonanzen vom aliphatischen

TABELLE 1  
 TEMPERATURGANG DER IRH-NMR-DUBLETTS VON  $[(t\text{-Bu})_2\text{PCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2]\text{HfCl}_2$  (III) <sup>a</sup>

T (K)	Chemische Verschiebung (rel. zu TMS)									
203	-21.31(31.0)	-21.36(27.7)	-21.84(29.6)	-21.88(31.9)	-25.77(24.0)	-25.90(24.5)	-30.12(25.9)	-31.14(28.6)		
213	-21.34(d)	-21.37(d)	-21.85(d)	-21.90(d)	-25.79(d)	-25.93(d)	-30.09(d)	-31.12(d)		
223	-21.35(d)	-21.39(d)	-21.86(d)	-21.90(d)	-25.84(d')	-25.94(d')	-30.05(d)	-31.12(d)		
233	-21.36(d')	-21.40(d')	-21.86(d)	-21.91(d)	-25.87(br)	-25.99(br)	-30.03(d)	-31.10(d)		
243	-21.40(br)	-21.40(br)	-21.86(d)	-21.92(d)	-25.87(vbr)	-26.02(br)	-30.01(d)	-31.09(d)		
253	-21.41(br)	-21.41(br)	-21.89(d')	-21.94(d')	-	-26.07(br)	-29.99(d)	-31.07(d)		
263	-21.47(vbr)	-21.47(vbr)	-21.92(br)	-21.94(d')	-	-26.09(br)	-29.98(d)	-31.06(d)		
273	-	-	-21.95(br)	-21.95(br)	-	-26.14(br)	-29.98(d)	-31.06(d)		
283	-	-	-22.01(br)	-22.01(br)	-	-26.19(br)	-29.98(d)	-31.05(d)		
293	-	-	-22.03(br)	-22.03(br)	-	-26.22(br)	-29.98(d)	-31.05(d)		
			-22.11(br)	-22.11(br)	-	-26.19(br)	-29.98(d)	-31.05(d)		
						-26.26(br)				

<sup>a</sup> Toluen-*d*<sub>8</sub>-Lösung, 360.13 MHz; die HP-Kopplungskonstanten (in Hz) sind den chemischen Verschiebungen des 203 K-Spektrums in Klammern nachgestellt; d = scharfes Dublett, d' = verbreitertes Dublett, br = verbreitertes gemittelttes Signal, vbr = stark verbreitertes Signal.

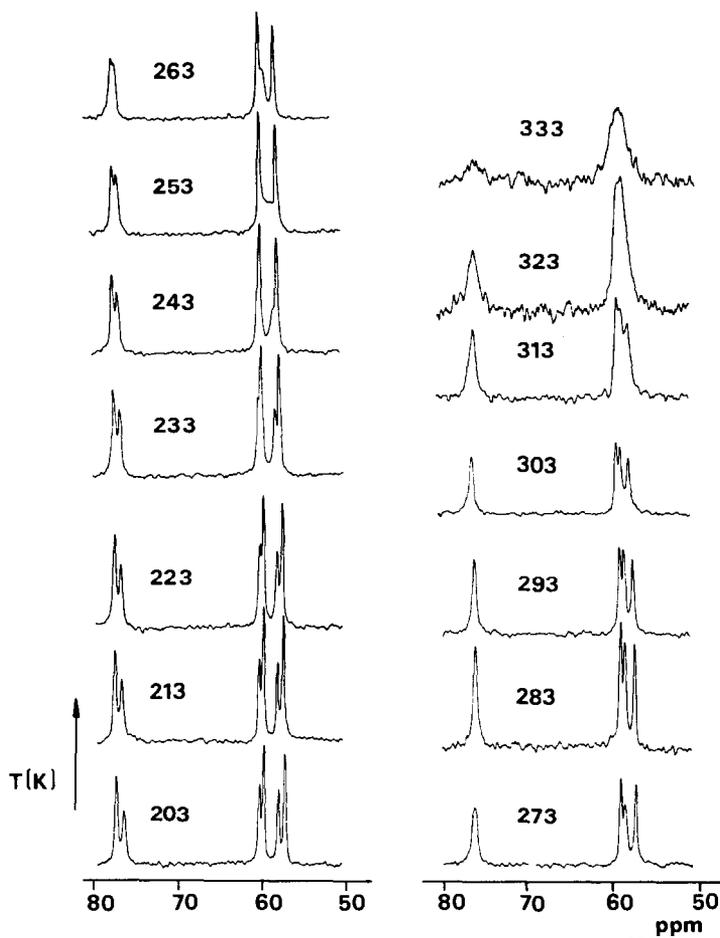


Fig. 2.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von III (in Toluol) zwischen 203 und 333 K; chemische Verschiebungen  $\delta$  in ausgewählten Temperaturbereichen: 203 K  $< T < 233$  K: 77.3, 76.3  $\rightarrow$  76.6, 60.7, 60.4, 58.7, 57.8  $\rightarrow$  58.2;  $T$  243 K: 77.3, 76.7, 60.3, 58.7, 58.3;  $T$  253 K: 77.2, 76.7, 60.2, 58.4;  $T$  263 K: 77.2, 76.7, 60.2, 59.7, 58.4; 273 K  $< T < 313$  K: 77.0, 60.3  $\rightarrow$  60.0, 59.7, 58.4  $\rightarrow$  58.9; 323 K  $< T < 333$  K: 77, 59.

Teil des Protonenspektrums deutlich abgesetzt, u.z. zwischen 3.3 und 2.3 ppm (vgl. etwa [1,2,23]). Der Habitus dieser Signalgruppen ist stark temperaturabhängig; dies gilt auch für die IrH-Dubletts, welche aufgrund ihrer Aufspaltungen von ca. 24–32 Hz *cis*-H–Ir–P-Einheiten repräsentieren (Tab. 1). Von den bei 203 K beobachteten acht Hydrid-Resonanzen bleiben nur die bei  $\delta \approx -30$  und  $-31$  zentrierten Signale über den vermessenen Temperaturbereich hinweg scharf. Ihre Verschiebungswerte weisen auf äquatorial gebundene H-Liganden trigonal-bipyramidaler Struktureinheiten des Dimers III hin. Die mit der Temperatur veränderlichen Resonanzen zwischen  $-21$  und  $-26$  ppm lassen sich isomeren Komplexfragmenten mit *trans*-H–Ir–Cl-bindungen zuschreiben. Eine weitergehende Interpretation der NMR-Befunde kann nicht gegeben werden.

Es wurde versucht, das Isomerengemisch III säulenchromatographisch an Kieselgel/Toluol zu trennen. Dabei wurde jedoch ein einheitliches Eluat erhalten, dessen Spektren mit denen des auf die Säule gegebenen Produktes identisch waren.



TABELLE 2  
KRISTALLSTRUKTURDATEN

	$\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{t-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CMe}_3)_2$	$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPr}_3)_2$
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/a$
Zellparameter $a$	900.2(2) pm	1670.4(8) pm
$b$	1685.3(6) pm	896.7(3) pm
$c$	2086.4(9) pm	820.2(5) pm
$\beta$	100.11(3) $^\circ$	93.53(5) $^\circ$
Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{60}\text{ClIrP}_2$ (662.4)	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{ClIrOP}_2$ (576.1)
Moleküle je Zelle	4	2
Dichte	1.412 g cm $^{-3}$	1.561 g cm $^{-3}$
$\lambda(\text{Mo-K}_\alpha)$	71.069 pm	71.069 pm
$\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$	43.0 cm $^{-1}$	54.6 cm $^{-1}$
Kristallgröße	ca. 0.2 × 0.3 × 0.5 mm	0.26 × 0.56 × 0.72 mm
Messbereich	3° < 2 $\theta$ < 50°	3° < 2 $\theta$ < 60°
unabhängige Reflexe	5476 <sup>a</sup>	3599 <sup>b</sup>
davon		
“nicht beobachtet”	1729 ( $ F_0  < 4\sigma(F_0)$ )	976 ( $ F_0  < 3\sigma(F_0)$ )
“unterdrückt”	–	2 (2 0 0, 1 1 0; $ F_0  \ll  F_c $ )
Lösung	Patterson-Synthese	Patterson-Synthese
verfeinerte Parameter	271 (Vollmatrix; anisotrope Temperaturfaktoren, H-Atome unberücksichtigt)	69 (Vollmatrix; Ir, Cl, P anisotrop, C, O isotrop, H-Atome unberücksichtigt)
$R, R_w$	0.066, 0.076 (3747 Daten)	0.043, 0.058 (2621 Daten)
Gewichtssetzung	$w = 1$	$w = [\sigma^2(F_0) + 0.0007F_0^2]^{-2}$

<sup>a</sup> LP-korrigiert, keine Absorptionskorrektur. <sup>b</sup> LP- und absorptionskorrigiert.

Tabellen 2 und 3 zusammengefasst. Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein - Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51204, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Darstellung und Atombezeichnung des röntgenographisch erfassbaren Koordinationsfragments von IIIa sind in Fig. 3 gezeigt, deren Legende auch die wichtigsten Bindungslängen und -winkel enthält. Figur 4 gibt eine Ansicht entlang der P(1)–Ir-Bindung und lässt erkennen, dass zwei der t-Butylgruppen und je ein Me<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>/Me<sub>3</sub>C-Paar auf Deckung stehen. Durch diese Anordnung wird eine bezüglich des IrH<sub>2</sub>Cl-Fragments gestaffelte Konformation erreicht, denn die nicht lokalisierten Hydridoliganden von IIIa sind nach den oben diskutierten IR- und NMR-Befunden so zu ergänzen, dass sie mit dem Zentralmetall und dem Chloridion die “beste” äquatoriale Ebene einer trigonalen Bipyramide aufspannen. Die P–Ir–P-Struktureinheit ist nicht linear sondern mit einem Interligandwinkel von etwa 167° so in Richtung der vermuteten H-Positionen abgelenkt, dass der sterische Druck zwischen den raumerfüllenden P-Substituenten und dem Chloroliganden gemildert wird.

Die Elementarzelle von IVa enthält nur zwei *trans*-planare Moleküle IrCl(CO)(PPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Diese besitzen daher kristallographisch geprägte Inversionssymmetrie, welche mit einer 1/1-Fehlordnung der Cl- und CO-Liganden verknüpft ist. Ein

TABELLE 3  
 LAGEPARAMETER VON IIIa UND IVa

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
<i>IIIa</i>			
Ir	0.23808(7)	0.18163(4)	0.12014(3)
P(1)	0.3898(5)	0.1035(2)	0.1972(2)
P(2)	0.1095(5)	0.2437(2)	0.0263(2)
Cl	0.1128(7)	0.2415(4)	0.2016(2)
C(11)	0.483(2)	0.016(1)	0.158(1)
C(12)	0.559(2)	-0.043(1)	0.211(1)
C(13)	0.594(2)	0.045(1)	0.118(1)
C(14)	0.353(2)	-0.029(1)	0.111(1)
C(15)	0.544(2)	0.166(1)	0.247(1)
C(16)	0.675(2)	0.118(1)	0.289(1)
C(17)	0.473(3)	0.219(1)	0.293(1)
C(18)	0.616(3)	0.221(1)	0.200(1)
C(19)	0.299(2)	0.064(1)	0.265(1)
C(110)	0.168(2)	0.012(1)	0.259(1)
C(111)	0.036(2)	0.028(1)	0.199(1)
C(112)	0.201(3)	-0.079(1)	0.260(2)
C(113)	0.091(3)	0.027(2)	0.322(1)
C(21)	-0.104(2)	0.248(1)	0.023(1)
C(22)	-0.199(2)	0.266(2)	-0.046(1)
C(23)	-0.132(2)	0.313(2)	0.073(1)
C(24)	-0.153(2)	0.167(1)	0.047(1)
C(25)	0.150(3)	0.194(1)	-0.050(1)
C(26)	0.325(3)	0.191(2)	-0.047(1)
C(27)	0.093(3)	0.107(1)	-0.053(1)
C(28)	0.085(3)	0.235(2)	-0.116(1)
C(29)	0.156(3)	0.349(1)	0.008(1)
C(210)	0.274(3)	0.400(1)	0.050(1)
C(211)	0.247(4)	0.404(2)	0.117(2)
C(212)	0.433(3)	0.365(2)	0.056(2)
C(213)	0.265(4)	0.483(2)	0.022(2)
<i>IVa</i>			
Ir	0	0	0
P	0.0971(1)	0.1596(2)	0.1238(2)
Cl	-0.0983(3)	0.1987(5)	-0.0067(8)
C	0.0719(11)	-0.1489(21)	0.0020(20)
O	0.1142(11)	-0.2417(20)	0.0037(19)
C(1)	0.0572(5)	0.3182(8)	0.2362(8)
C(2)	0.1754(5)	0.0562(10)	0.2561(9)
C(3)	0.1565(5)	0.2561(9)	-0.0278(9)
C(4)	0.1125(7)	0.4398(14)	0.3007(12)
C(5)	-0.0006(7)	0.2584(12)	0.3738(12)
C(6)	0.1380(9)	-0.0342(13)	0.3845(17)
C(7)	0.2476(6)	0.1566(11)	0.3278(12)
C(8)	0.1994(6)	0.1391(11)	-0.1346(11)
C(9)	0.1008(6)	0.3560(11)	-0.1407(11)

derartiges Fehlordnungsphänomen scheint für eine Reihe von Bis(tri-iso-propylphosphan)-Verbindungen *trans*-MCl(AB)(PPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M = Rh: AB = O<sub>2</sub> [28], N<sub>2</sub> [28,29]; M = Ir: AB = SO [30]) charakteristisch zu sein. Diese Komplexe sind

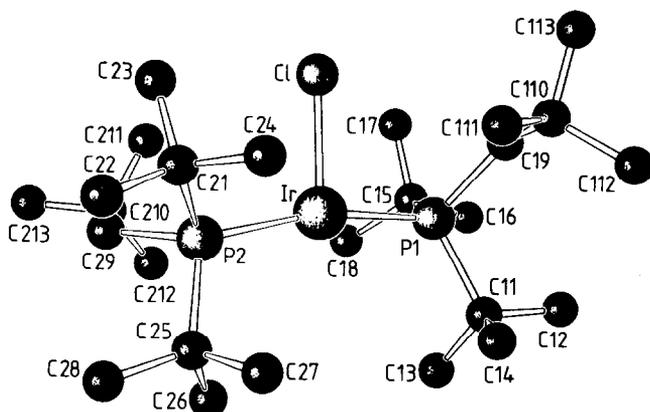


Fig. 3. Ansicht und Bezifferungsschema des röntgenographisch erfassbaren Molekülfragments IIIa; wichtige Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ): P(1)–Ir, 232.6(4); P(2)–Ir, 233.9(4); Cl–Ir, 241.8(5). P(2)–Ir–P(1), 167.3(1); Cl–Ir–P(1), 92.3(2); Cl–Ir–P(2), 100.3(2).

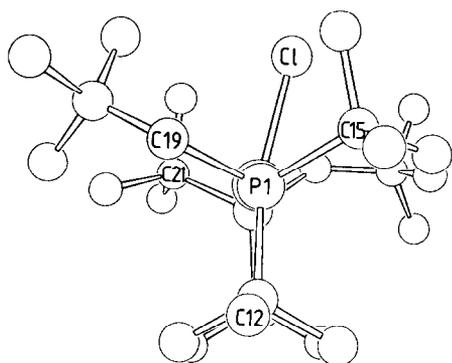


Fig. 4. Ansicht von IIIa entlang der Bindung P(1)–Ir.

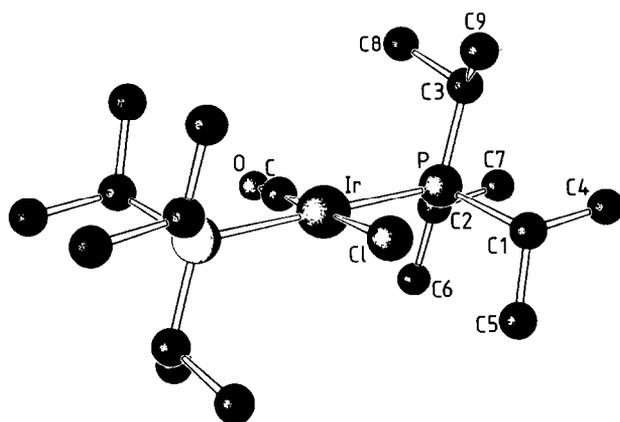


Fig. 5. Ansicht und Atombezifferung von IVa; ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ): P–Ir, 234.7(2); Cl–Ir, 242.1(5); C–Ir, 180(2); C–O, 109(3). Cl–Ir–P, 90.6(1); C–Ir–P, 90.3(6); C–Ir–Cl, 179.0(6); O–C–Ir, 178(2).

untereinander und, nach Umstellung der Raumgruppe von  $P2_1/a$  nach  $P2_1/c$ , mit dem CO-Derivat IVa isomorph.

Die wesentlichen Atomabstände und Valenzwinkel sowie eine Molekülabbildung sind in Fig. 5 wiedergegeben. Mit 234.7 pm Länge sind die Metall-Phosphor-Bindungen von IVa gegenüber den 237.1 pm messenden Ir-P-Abständen von  $\text{IrCl}(\text{SO})(\text{PPr}_3)_2$  [30] merklich verkürzt. Wir führen dies auf die im Vergleich mit der gewinkelten Ir-SO-Einheit geringere Raumerfüllung des linearen Ir-CO-Bausteins zurück, welche die bindungsdehnende Wechselwirkung mit den *i*-Pr<sub>3</sub>P-Substituenten herabsetzt. Ein ähnlicher Effekt wurde für  $\text{RhCl}(\text{N}_2)(\text{PPr}_3)_2$  ( $d(\text{Rh}-\text{P})$ , 234.8 pm) und  $\text{RhCl}(\text{O}_2)(\text{PPr}_3)_2$  ( $d(\text{Rh}-\text{P})$ , 237.3 pm) beobachtet [28,29].

## Diskussion

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen zeigen, dass die Methyl-C-H-Bindungen der Neopentylsubstituenten von Phosphanen der Reihe  $t\text{-Bu}_{3-n}\text{P}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_n$  ( $n = 3, 2, 1$ ) an Ir<sup>I</sup>-Zentren addiert werden können, ohne dass es erforderlich ist, die Reaktivität des Übergangsmetalls durch Zusatz einer Hilfsbase [6–10] zu steigern. Es gilt aber zu berücksichtigen, dass bei Einsatz der tri- und di-neopentylsubstituierten Liganden  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$  und  $t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$  die Zweikernkomplexe  $(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{-Ir-}\mu\text{-Cl}_2\text{IrH}[\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2][\text{P}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3]$  und  $[t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]_2\text{H}_2\text{Ir-}\mu\text{-Cl}_2\text{IrH}[\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}^1(\text{CH}_2\text{CMe}_3)][t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]$  erhalten wurden, in welchen die in die Fünfringe eingebauten Iridiumatome unter Auffüllung ihrer Koordinationssphären von Ir<sup>I</sup>-Cl- bzw. von Ir<sup>III</sup>-Cl-Fragmenten gestützt werden. Diese Chloroiridium(I)- oder -iridium(III)-Gruppen lassen sich als Donatorliganden auffassen, welche prinzipiell ebenso wie die *N*-Donatoren 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N oder MeCN [6–10] zur Erhöhung der Elektronendichte an dem die C-H-Addition tragenden Metallzentrum beisteuern können und dadurch letztendlich die Metallierungsreaktion begünstigen.

Andererseits ist es ersichtlich nicht erforderlich, zur CH<sub>3</sub>-Metallierung von  $t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_3$  je zwei P- und Cl-Liganden um das Zentralteilchen zu versammeln, da in diesem Fall das mit  $[(t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2)\text{PtCl}]_2$  [25] isoelektronische IrH-System  $[(t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2)\text{IrCl}]_2$  isoliert wurde. Die für  $\text{M-P}(\text{Bu}^t_2)\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_3$ -Komplexe besonders ausgeprägte Tendenz,  $\text{M-P}(\text{Bu}^t_2)\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2$ -Fünfringe zu schliessen, wurde von Shaw auf die Kombination thermodynamischer "Dimethyl-" und "Di-*t*-butyl-Effekte" zurückgeführt, welche mit dem Raumanpruch der geminalen CH<sub>3</sub>- und Me<sub>3</sub>C-Substituenten verknüpft sind [25,31]. Die Di-*t*-butylsubstitution in einem  $\text{M-P}(\text{Bu}^t_2)\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_3$ -Derivat sollte nun in der Tat die Ringschlussreaktion stärker begünstigen als die *t*-Butyl(neopentyl)- bzw. die Dineopentylsubstitution in vergleichbaren  $\text{M-PBu}^t_1(\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_3$ - und  $\text{M-P}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_3$ -Verbindungen, da die Raumerfüllung der noch relativ flexiblen Me<sub>3</sub>CCCH<sub>2</sub>-Reste geringer ausfällt als die der starren Me<sub>3</sub>C-Gruppen. Dies lässt sich z.B. aus den auf Organoreste übertragenen Tolman'schen Kegelwinkeln  $\theta$  ablesen, welche für den *t*-Butyl- und Neopentylsubstituenten 126 bzw. 120° messen [32].

In Übereinstimmung mit den von der Gruppe um Vrieze erarbeiteten Ergebnissen [9,10] liess sich die Ir-induzierte Metallierung von Tri-*iso*-propylphosphan, in welchem die Sperrigkeit der Substituenten nochmals herabgesetzt ist ( $\theta(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$  114° [32]), ohne Zusatz einer Hilfsbase nicht erreichen. Die hier isolierten Re-

aktionsprodukte,  $(i\text{-Pr}_3\text{P})_2\text{H}_2\text{Ir}-\mu\text{-Cl}_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPr}_3^i)_2$  und  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPr}_3^i)_2$ , resultieren zweifelsohne aus der Reaktion eines Intermediate  $[\text{IrCl}(\text{PPr}_3^i)_2]_x$  ( $x = 2$  oder  $1$  [26,30]) mit dem im Zuge der Aufarbeitung benutzten Lösemittel EtOH. Versuche, eine der Zwischenstufen unter Ausschluss von Ethanol durch Fällung mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen abzuscheiden, blieben ohne Erfolg: es wurden lediglich uneinheitliche schaumige Eindampfrückstände erhalten.

Der an das nichtmetallierte Iridiumatom von II gebundene Hydridwasserstoff sowie die Hydridoliganden der Neben- und Folgeprodukte IIa und IIIa entstammen möglicherweise ebenfalls dem zur Erleichterung der Aufarbeitung zugesetzten Alkohol. Eine Wasserstoffabstraktion aus dem Solvens  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  ist allerdings auch denkbar.

## Experimentelles

### *Arbeitstechnik, Instrumentarium, Rechenprogramme und Ausgangsmaterialien*

Alle Arbeiten wurden unter Inertgas in getrockneten und luftfreien Lösemitteln durchgeführt.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 325.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Lösemittelsignal bezogen auf  $\delta(\text{TMS}) = 0$  als interner Standard): Bruker WP 80 (80.13 MHz), Bruker AM 360 (360.13 MHz).  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Lösemittelsignal bezogen auf  $\delta(\text{TMS}) = 0$  als interne Referenz): Bruker AM 360 (90.56 MHz).  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern): Bruker WH 90 (36.44 MHz). Massenspektrum: Varian CH 7 (70 eV). Einkristallstrukturen: Syntex P2<sub>1</sub>; Bestimmung der Gitterkonstanten durch Verfeinerung der Diffraktometermesswerte von 15 (IVa) bzw. 18 (IIIa) Reflexen höherer Ordnung; Sammlung der Intensitätsdaten durch  $\theta/2\theta$ -Abtastung; Überprüfung von Kristall- und Instrumentstabilität durch Kontrolle dreier Testreflexe nach jeweils 97 Messwerten. Rechenprogramme: SHELX [33] und SCHAKAL [34].

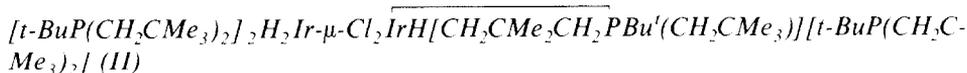
$i\text{-Pr}_3\text{P}$  kam als kommerzielles Präparat (Strem Chemicals) ohne weitere Reinigung zum Einsatz.  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$  wurde in geringfügiger Abwandlung der von King angegebenen Vorschrift [35] aus  $\text{PCl}_3$  und  $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Li}$  gewonnen. Die Phosphane  $t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$  und  $t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CMe}_3$  [25] wurden nach bekannten Methoden der organischen Synthese analog aus  $t\text{-BuPCl}_2$  bzw.  $t\text{-Bu}_2\text{PCl}$  und Neopentyllithium dargestellt. Charakterisierende NMR-Daten sind:  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$ :  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 360.13 MHz);  $\delta$  1.31 (d,  $^2J(\text{PH})$  6.0 Hz; 6H,  $\text{PCH}_2$ ), 1.02 (s; 27H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR (Toluol);  $\delta$  -57.8.  $t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$ :  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 80.13 MHz);  $\delta$  = 1.4 (teilweise überlagertes Signal; ca. 4H,  $\text{PCH}_2$ ), 1.06 (s; 18H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.97 (d,  $^3J(\text{PH})$  11.3 Hz; 9H,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR (Toluol);  $\delta$  -22.5.  $t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CMe}_3$ :  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 360.13 MHz);  $\delta$  1.30 (d,  $^2J(\text{PH})$  5.4 Hz; 2H,  $\text{PCH}_2$ ), 1.06 (d,  $^3J(\text{PH})$  10.7 Hz; 18H,  $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.99 (s; 9H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR (Toluol);  $\delta$  18.4.

Die Synthese von  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  erfolgte nach einer geprüften Literaturvorschrift [36].



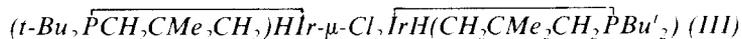
840 mg (0.94 mmol)  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  wurden in 50 ml Toluol mit 888 mg (3.64 mmol)  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$  3 h bei  $60^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht. Anschliessend wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen auf ca. 3 ml wurden durch

Zugabe von Ethanol 570 mg (52%) des orangegelben Komplexes I gefällt, die mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Gef.: C, 47.2; H, 7.9; Cl, 6.6.  $C_{46}H_{94}Cl_2Ir_2P_2$  (1164.5) ber.: C, 47.45; H, 8.14; Cl, 6.09%.

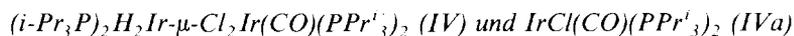


895 mg (1.0 mmol)  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  wurden in 50 ml Toluol gelöst und unter Rühren mit 920 mg (4.0 mmol)  $t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$  versetzt. Nach 6 h bei 60°C wurde das Lösemittel bis auf etwa 2 ml abgezogen. Man versetzte dann mit 10 ml Ethanol und liess zunächst bei Raumtemperatur, dann im Kühlschrank und schliesslich in der Tiefkühltruhe stehen. Hierbei fiel nach und nach das Reaktionsprodukt II als gelbes Pulver aus, welches unter erheblichen Verlusten mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausb.: 220 mg (16%). Gef.: C, 48.7; H, 9.3.  $C_{56}H_{126}Cl_2Ir_2P_4$  (1378.8) ber.: C, 48.78; H, 9.21%.

Die Mutterlauge der vorstehend beschriebenen Präparation wurde auf ein Restvolumen von ca. 3 ml eingengt und nochmals mehrere Tage in die Tiefkühltruhe gestellt. Hierbei fielen 190 mg eines Substanzgemischs von II und dem Dihydrid  $\text{IrH}_2\text{Cl}[t\text{-BuP}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]_2$  (IIa) aus, dessen zweckmässige Darstellung unten angegeben ist.



1.12 g (1.25 mmol)  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  wurden in 50 ml Toluol gelöst und mit 1.5 ml (ca. 7 mmol)  $t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CMe}_3$  versetzt. Es wurde dann 3 h bei 70°C gerührt und danach auf 10 ml eingengt. Auf Zusatz von 10 ml Ethanol schied sich innerhalb mehrere Tage in der Tiefkühltruhe lediglich eine ganz geringe Menge halbkristallinen Materials ab, welches verworfen wurde. Die verbliebene Mutterlauge wurde im Vakuum auf ca. 3 ml konzentriert und erneut mit 10 ml Ethanol versetzt. Dabei wurden 400 mg III als gelber Niederschlag erhalten, welcher filtriert, mit  $2 \times 10$  ml Ethanol gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet wurde. Die vereinigten Filtrate und Waschflüssigkeiten wurden nochmals eingengt, wodurch weitere 110 mg des Komplexes gewonnen wurden. Ausb.: 46%. Gef.: C, 35.7; H, 6.8; Cl, 8.0.  $C_{26}H_{58}Cl_2Ir_2P_2$  (888.0) ber.: C, 35.17; H, 6.58; Cl, 7.98%.



1.08 g (1.21 mmol)  $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$  wurden in 50 ml Toluol gelöst und mit 0.71 ml (ca. 5 mmol)  $i\text{-Pr}_3\text{P}$  versetzt. Diese Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 80°C gerührt. Das Lösemittel wurde dann bis auf etwa 3 ml abgezogen und der Rückstand mit 30 ml Ethanol versetzt. Innerhalb 3 h kristallisierten bei Raumtemperatur grosse orangefarbene Kristalle von IVa; ein Teil des gelben Komplexes IV schied sich gleichfalls ab. Nach manueller Separation des an der Gefässwand haftenden grobkristallinen Materials IVa wurde die Fällung von IV durch Einengen der Lösung bis auf etwa die Hälfte vervollständigt.

IV: Ausb.: 330 mg (24%). Gef.: C, 39.1; H, 7.6; Cl, 6.7.  $C_{37}H_{86}Cl_2Ir_2OP_4$  (1126.3) ber.: C, 39.46; H, 7.70; Cl, 6.30%.

IVa: Ausb.: 290 mg (21%). Gef.: C, 39.0; H, 7.6; Cl, 6.5.  $C_{19}H_{42}ClIrOP_2$  (576.1) ber.: C, 39.61; H, 7.35; Cl, 6.15%.

*IrH<sub>3</sub>Cl[t-BuP(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (IIa)*

520 mg (0.58 mmol) Ir<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>4</sub> wurden in 50 ml Toluol gelöst und mit 535 mg (2.32 mmol) t-BuP(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> versetzt. Unter Durchleiten von Wasserstoff wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und schliesslich noch 4 h auf 60°C erwärmt. Das Toluol wurde daraufhin bis auf 2 ml abgezogen. Zugabe von 10 ml Hexan führte zur Abscheidung grosser oranger Kristalle des Komplexes. Ausb.: 351 mg (44%). Gef.: C, 49.5; H, 9.6. C<sub>28</sub>H<sub>64</sub>ClIrP<sub>2</sub> (690.4) ber.: C, 48.71; H, 9.34%.

*IrH<sub>2</sub>Cl(t-Bu<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (IIIa)*

Entsprechend IIa in einer Ausbeute von 56%. Gef.: C, 47.4; H, 9.4. C<sub>26</sub>H<sub>60</sub>ClIrP<sub>2</sub> (662.4) ber.: C, 47.15; H, 9.13%.

**Dank**

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Degussa für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn N. Höck sind wir für die Sammlung der Diffraktometerdaten zu Dank verpflichtet.

**Literatur**

- 1 (a) L. Dahlenburg, D. Rehder, W. Reith, W. Stränz und D. Thoennes, *Trans. Met. Chem.*, 1 (1976) 206; (b) L. Dahlenburg, V. Sinnwell und D. Thoennes, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3367; (c) K. von Deuten und L. Dahlenburg, *Trans. Met. Chem.*, 5 (1980) 222.
- 2 L. Dahlenburg und F. Mirzaei, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) 103.
- 3 L. Dahlenburg, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) 215.
- 4 E. Arpac und L. Dahlenburg, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 5 A. Yardimcioglu, Dissertation, Universität Hamburg, 1985.
- 6 S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 168 (1979) 351.
- 7 S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 122 (1976) 419.
- 8 S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) 95.
- 9 S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) 189.
- 10 S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) 347.
- 11 B.D. Dombeck, *J. Organomet. Chem.*, 169 (1979) 315.
- 12 C. Crocker, H.D. Emsall, R.J. Errington, E.M. Hyde, W.S. McDonald, R. Markham, M.C. Norton, B.L. Shaw und B. Weeks, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1217.
- 13 R.J. Errington, W.S. McDonald und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1829.
- 14 W.J. Youngs und J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 639.
- 15 J. Chatt, R.S. Coffee und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1965) 7391.
- 16 M. Gargano, P. Giannoccaro und M. Rossi, *Inorg. Chim. Acta*, 7 (1973) 409.
- 17 H.D. Emsall, E.M. Hyde, E. Mentzer, B.L. Shaw und M.F. Uttley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2069.
- 18 H.D. Emsall, E.M. Hyde und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1690.
- 19 H.D. Emsall, P.N. Heys, W.S. McDonald, M.C. Norton und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1119.
- 20 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- 21 S.D. Chappell und D. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 1051.
- 22 B.E. Mann, B.L. Shaw und R.E. Stainbank, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 151.
- 23 T.H. Tulip und D.L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2448.
- 24 S. Al-Jibori, C. Crocker, W.S. McDonald und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1572.
- 25 R. Mason, M. Textor, N. Al-Salem und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 292.
- 26 H. Werner und A. Höhn, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1505.
- 27 R. Meij, D.J. Stufkens, K. Vrieze, W. van Gerresheim und C.H. Stam, *J. Organomet. Chem.*, 164 (1979) 353.

- 28 C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego und A. Zazzetta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1828.
- 29 D.L. Thorn, T.H. Tulip und J.A. Ibers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 2022.
- 30 W.A. Schenk, J. Leissner und C. Burschka, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 787; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 806.
- 31 B.L. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3856; *J. Organomet. Chem.*, 200 (1980) 307.
- 32 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 33 G. Sheldrick, *SHELX 76*, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, England, 1976.
- 34 E. Keller, *SCHAKAL* - ein FORTRAN-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Freiburg, Deutschland, 1981.
- 35 R.B. King, J.C. Cloyd, Jr., und R.H. Reimann, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 972.
- 36 A. van der Ent und A.L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.*, 14 (1973) 92.
- 37 L. Dahlenburg und N. Höck, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 129.