

Vinyliden-Übergangsmetallkomplexe

VIII *. Die stufenweise Umwandlung von Alkiniridium(I)- in Alkynyl(hydrido)iridium(III)- und Vinylideniridium(I)- Komplexe **

A. Höhn und H. Werner *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)
 (Eingegangen den 12. Juni 1989)

Abstract

Square-planar vinylidene iridium(I) complexes *trans*-[IrCl(=C=CHR)(PPr₃ⁱ)₂] (XIa–c) have been prepared in two steps from *trans*-[IrCl(HC≡CR)(PPr₃ⁱ)₂] (VIIIa–c) via the isolated (for R = Me, Ph) alkynyl(hydrido) iridium(III) isomers [IrH(C₂R)Cl(PPr₃ⁱ)₂] (IXb, c). The reaction of [IrCl(C₈H₁₄)₂] and PPr₃ⁱ with HC≡CSiPh₃ leads directly to the formation of [IrH(C₂SiPh₃)Cl(PPr₃ⁱ)₂] (IXe). The vinylidene complexes XIa–c react with HBF₄ to give first [IrHCl(=C=CHR)(PPr₃ⁱ)₂]⁺ (XIIa–c) and then by intramolecular rearrangement to give the BF₄ salts of the carbyne iridium cations *trans*-[IrCl(≡CCH₂R)(PPr₃ⁱ)₂]⁺ (XIIIa–c). In solution, an equilibrium exists between XIIIa–c and XIIa–c which lies almost exclusively towards XIIIa–c. Treatment of XIIIa–c with NaH in benzene regenerates the vinylidene iridium compounds XIa–c. The hydroxo, iodo and methyl derivatives, *trans*-[IrX(=C=CHR)(PPr₃ⁱ)₂] (X = OH: XVa–c; X = I: XVIa–c; X = CH₃: XVIIa, c), are prepared from XIa–c by ligand displacement using KOH, NaI and LiCH₃ as reagents. *trans*-[IrI(=C=CH₂)(PPr₃ⁱ)₂] (XVIa) reacts with CO to give the octahedral alkynyl(hydrido)iridium(III) complex [IrH(C₂H)I(PPr₃ⁱ)₂(CO)] (XVIII). From XIc and XIa as starting materials, the vinyl iridium(III) compounds [IrH₂(CH=CHPh)(PPr₃ⁱ)₂(CO)] (XIX) and [Ir(CMe=CH₂)Cl(I)(PPr₃ⁱ)₂] (XX) have also been obtained.

Zusammenfassung

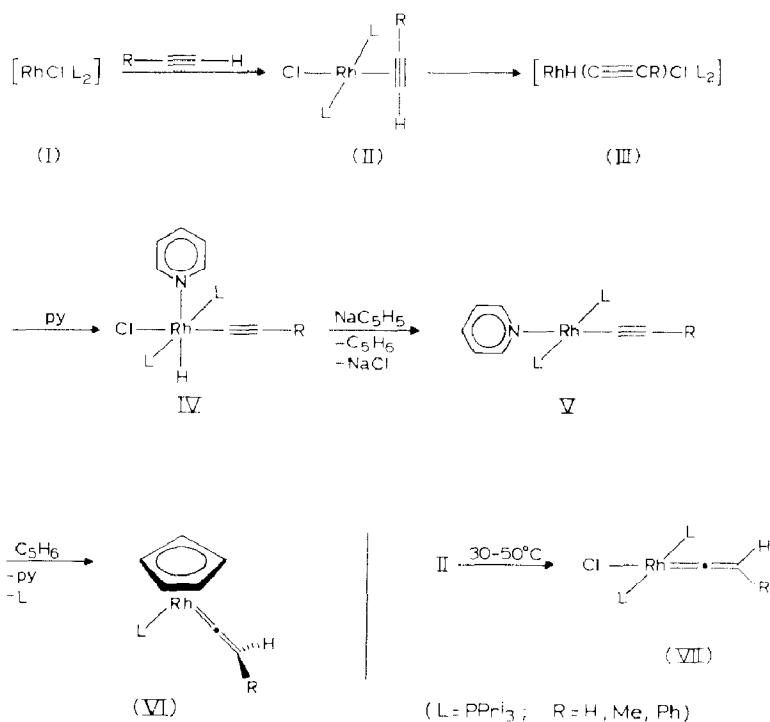
Quadratisch-planare vinylideniridium(I)-Komplexe *trans*-[IrCl(=C=CHR)-
 (PPr₃ⁱ)₂] (XIa–c) werden in zwei Schritten aus *trans*-[IrCl(HC≡CR)(PPr₃ⁱ)₂]

* Für VII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet.

(VIIIa–c) über die in Substanz isolierten (für R = Me, Ph) isomeren Alkynyl(hydrido)iridium(III)-Verbindungen $[\text{IrH}(\text{C}_2\text{R})\text{Cl}(\text{PPr}^i_3)_2]$ (IXb, c) synthetisiert. Die Reaktion von $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ und PPr^i_3 mit $\text{HC}\equiv\text{CSiPh}_3$ führt direkt zur Bildung von $[\text{IrH}(\text{C}_2\text{SiPh}_3)\text{Cl}(\text{PPr}^i_3)_2]$ (IXe). Die Vinyliden-Komplexe XIa–c reagieren mit HBF_4 zuerst zu $[\text{IrHCl}(\text{C}=\text{CHR})(\text{PPr}^i_3)_2]^+$ (XIIa–c) und danach unter intramolekularer Umlagerung zu den BF_4 -Salzen der Carbiniridium-Kationen *trans*- $[\text{IrCl}(\equiv\text{CCH}_2\text{R})(\text{PPr}^i_3)_2]^+$ (XIIIa–c). In Lösung existiert ein Gleichgewicht zwischen XIIIa–c und XIIa–c, das allerdings fast vollständig auf der Seite von XIIIa–c liegt. Einwirkung von NaH auf XIIIa–c in Benzol führt zu den Vinylideniridium-Verbindungen XIa–c zurück. Die Hydroxo-, Iodo-, und Methyl-Derivate *trans*- $[\text{IrX}(\text{C}=\text{CHR})(\text{PPr}^i_3)_2]$ (X = OH: XVa–c; X = I: XVIa–c; X = CH_3 : XVIIa, c) werden aus XIa–c durch Ligandaustausch unter Verwendung von KOH, NaI und LiCH_3 als Reagenzien hergestellt. *trans*- $[\text{IrI}(\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PPr}^i_3)_2]$ (XVIa) reagiert mit CO zu dem oktaedrischen Alkynyl(hydrido)iridium(III)-Komplex $[\text{IrH}(\text{C}_2\text{H})\text{I}(\text{PPr}^i_3)_2(\text{CO})]$ (XVIII). Ausgehend von XIc und XIa als Ausgangsmaterialien werden die Vinyliridium(III)-Verbindungen $[\text{IrH}_2(\text{CH}=\text{CHPh})(\text{PPr}^i_3)_2(\text{CO})]$ (XIX) und $[\text{Ir}(\text{CMe}=\text{CH}_2)\text{Cl}(\text{I})(\text{PPr}^i_3)_2]$ (XX) erhalten.

In jüngster Zeit haben wir in mehreren ausführlichen Publikationen über die Darstellung, Struktur und Reaktivität von Cyclopentadienylrhodium-Komplexen mit Vinylidenen: $\text{C}=\text{CHR}$ als Liganden berichtet [2–7]. Ausgangssubstanz für die mehrstufige Synthese der Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}=\text{CHR})(\text{PPr}^i_3)$ ist der



Schema 1

koordinativ ungesättigte, in Abwesenheit von N_2 oder anderen Lewis-Basen jedoch isolierbare 14-Elektronen-Komplex $[RhCl(PPr^i_3)_2]$ (I) [8], der bereitwillig mit $HC\equiv CH$, $MeC\equiv CH$ und $PhC\equiv CH$ unter Addition reagiert. Wie in Schema 1 angegeben, erfolgt die Umwandlung der am Rhodium gebundenen 1-Alkine in die isomeren Vinylidene über eine Alkinyl(hydrido)- und eine Alkinyl-Zwischenstufe, deren abschließende Umsetzung mit Cyclopentadien das gesuchte Produkt VI liefert [2].

Die Alkin-Verbindungen II können jedoch nicht nur zur Synthese von VI, sondern auch zur Herstellung der quadratisch-planaren Vinyliden-Komplexe $trans-[RhCl(=C=CHR)(PPr^i_3)_2]$ (VII) dienen [1]. Die Isomerisierung von II nach VII verläuft unter erstaunlich milden Bedingungen ($30-50^\circ C$ in Benzol oder Hexan) und läßt sich durch Zugabe von Pyridin beschleunigen. Bemerkenswerterweise sind die Komplexe VII keine geeigneten Ausgangssubstanzen für die Synthese der Halbsandwich-Verbindungen VI, was in Anbetracht der problemlosen Darstellung der Alkin-Komplexe $C_5H_5Rh(RC\equiv CR')(PPr^i_3)$ ($R = R' = Me, Ph$; $R = H, R' = Me, Ph$) aus $trans-[RhCl(RC\equiv CR')(PPr^i_3)_2]$ und NaC_5H_5 überrascht.

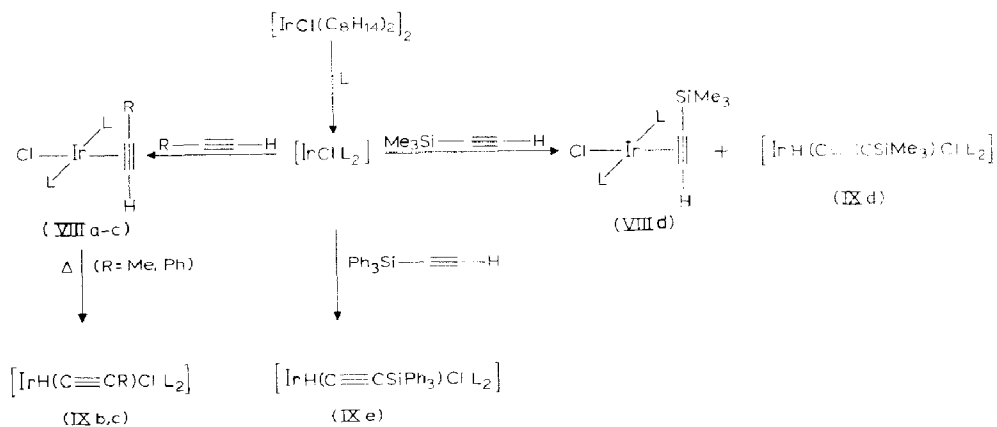
In der vorliegenden Arbeit wollten wir herausfinden, ob auf ähnliche Weise wie beim Rhodium auch entsprechende Vinyliden-Iridiumkomplexe zugänglich sind. Ein erster Versuch, ausgehend von $[IrH(C_2Ph)Cl(PPr^i_3)_2(py)]$ und NaC_5H_5 die Verbindung $C_3H_5Ir(=C=CHPh)(PPr^i_3)$ zu erhalten, hatte zu keinem Erfolg geführt [9]. Wie wir jetzt zeigen, können quadratisch-planare Iridiumkomplexe mit verschiedenartigen Vinylidenen als Liganden jedoch recht einfach hergestellt und durch Protonierung auch in kationische Carbin-Iridiumverbindungen umgewandelt werden. Über erste Ergebnisse dieser Untersuchungen liegen bereits Kurzmitteilungen vor [10-12].

Synthese und Eigenschaften der Vinyliden-Komplexe $trans-[IrCl(=C=CHR)(PPr^i_3)_2]$

Die aus $[IrCl(C_8H_{14})_2]_2$ und Triisopropylphosphan gebildete Zwischenstufe der vermuteten Zusammensetzung $[IrCl(PPr^i_3)_2]$ [13,14*] reagiert mit Acetylen zu $trans-[IrCl(C_2H_2)(PPr^i_3)_2]$ (VIIIa), dagegen mit Phenylacetylen zu einem Gemisch von $trans-[IrCl(PhC_2H)(PPr^i_3)_2]$ (VIIIc) und $[IrH(C_2Ph)Cl(PPr^i_3)_2]$ (IXc). Darüber haben wir kürzlich bereits berichtet [9]. Unter etwas veränderten Reaktionsbedingungen kann man VIIIc in reiner Form isolieren. Auf ähnliche Weise ist auch der Propin-Komplex $trans-[IrCl(MeC_2H)(PPr^i_3)_2]$ (VIIIb) erhältlich. Die Verbindungen VIIIa-c bilden gelbe, kurzzeitig luftstabile Feststoffe, die nur bei tiefer Temperatur (unterhalb $-30^\circ C$) einige Tage unverändert aufbewahrt werden können. Sie sind sowohl in THF als auch in Benzol und Hexan gut löslich, gehen in Lösung allerdings – selbst bei $0^\circ C$ – mehr oder weniger rasch eine Umlagerung ein.

Die Umsetzung der $[IrCl(PPr^i_3)_2]$ -Zwischenstufe mit Propiolsäuremethylester $HC\equiv CCO_2Me$ führt zu einem roten, öligen Niederschlag, der jedoch nach Aussage des 1H -NMR-Spektrums nicht den erwarteten Alkin-Komplex enthält. Bei der Einwirkung von $HC\equiv CSiMe_3$ auf eine Lösung von $[IrCl(PPr^i_3)_2]$ in Pentan bei $-40^\circ C$ erhält man ein Produktgemisch aus nahezu gleichen Teilen $trans-[IrCl(Me_3SiC_2H)(PPr^i_3)_2]$ (VIIId) und $[IrH(C_2SiMe_3)Cl(PPr^i_3)_2]$ (IXd) (siehe Schema 2). Durch Erwärmen wird der Anteil von IXd deutlich erhöht. Aus

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

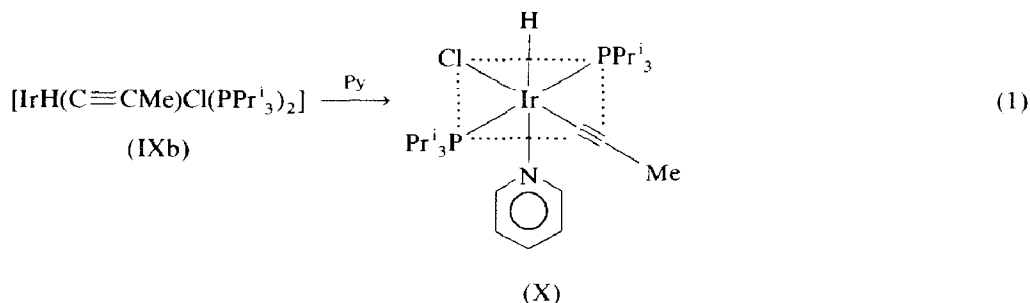


(L = PPrⁱ₃; a: R = H; b: R = Me; c: R = Ph)

Schema 2

[IrCl(PPrⁱ₃)₂] und HC≡CSiPh₃ entsteht selbst bei -78°C nur die Alkynyl(hydrido)-Verbindung IXe, die in Form roter, thermolabiler Kristalle isoliert wird. Aufgrund ihrer Empfindlichkeit konnte sie nur IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch, jedoch nicht elementaranalytisch charakterisiert werden.

Wesentlich stabiler als IXe erweisen sich die analogen Komplexe [IrH(C₂Me)Cl(PPrⁱ₃)₂] (IXb) und [IrH(C₂Ph)Cl(PPrⁱ₃)₂] (IXc) (siehe Schema 2). Die beim Erwärmen einer Toluol-Lösung von VIIIb bzw. VIIIc auf 110°C stattfindende Umwandlung der Alkin- in die isomeren Alkynyl(hydrido)-Verbindungen ist an der Farbänderung von Gelb nach Tiefrot zu erkennen. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. Im Gegensatz zu [RhH(C₂Ph)Cl(PPrⁱ₃)₂], das in Lösung mit *trans*-[RhCl(PhC₂H)(PPrⁱ₃)₂] im Gleichgewicht steht [2], ist eine Rückreaktion von IXc nach VIIIc nicht nachweisbar. Aufgrund der spektroskopischen Daten, insbesondere der Hochfeldlage des Hydridsignals im ¹H-NMR-Spektrum, nehmen wir für die Komplexe IXb-e eine quadratisch-pyramidale Struktur mit dem Hydridliganden in apicaler Position an. Einen ähnlichen Aufbau besitzen wahrscheinlich auch die fünffach koordinierten Ruthenium und Osmium-Verbindungen [MHCl(CO)(PPrⁱ₃)₂] [15], bei denen sich ebenso wie bei IXb-e die Phosphanliganden in *trans*-Stellung befinden. Die Addition von Pyridin an IXb führt zu dem oktaedrischen Komplex X (Gl.1), der im Unterschied zu IXb farblos ist. Bemerkenswert am ¹H-NMR-Spektrum von X ist die im Vergleich zu IXb um ca. 20 ppm nach niedrigerem Feld verschobene Hydridresonanz, was darauf hinweist, daß die vorher freie Koordinationsstelle *trans* zum Hydrid jetzt durch den Pyridin-Liganden besetzt ist.



Bullock der Alkynyl-Komplex $C_5H_5Ru(C\equiv CMe)(PMe_3)_2$ mit den Hydrido-Verbindungen $C_5H_5M(CO)_3H$ ($M = Cr, Mo, W$) quantitativ zu $[C_5H_5Ru(=C=CHMe)(PMe_3)_2]^+[C_5H_5M(CO)_3]^-$ reagiert [22]. Geplante kinetische Untersuchungen sollen darüber Aufschluß geben, ob die Umlagerung von IX nach XI tatsächlich einem intermolekularen Mechanismus folgt oder nicht.

Bildung kationischer Carbin-Iridiumkomplexe

Aus früheren Arbeiten ist bekannt [18], daß Vinyliden-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $C_5H_5M(=C=CRR')L_n$ und $C_6H_6M(=C=CRR')L_n$ von Nucleophilen bevorzugt am α -C-Atom, von Elektrophilen dagegen bevorzugt am β -C-Atom des Vinyliden-Liganden angegriffen werden. Aufgrund dieser Tatsache können aus kationischen Komplexen wie z.B. $[C_5H_5Fe(=C=CH_2)(CO)PPh_3]^+$ und $[C_6H_6Os(=C=CHR)(PPr^i_3)I]^+$ durch Umsetzung mit HCl, ROH, RSH und R_2NH auf sehr einfache Weise entsprechende Carben-Verbindungen $[C_5H_5Fe(=C(X)CH_3)(CO)PPh_3]^+$ [23] und $[C_6H_6Os(=C(X)CH_2R)(PPr^i_3)I]^+$ [24] synthetisiert werden.

Eine Abweichung von diesem Verhalten zeigen die kürzlich von uns beschriebenen Rhodiumkomplexe $C_5H_5Rh(=C=CHR)(PPr^i_3)$. Sie reagieren mit HCl, HI und CF_3CO_2H nicht zu Carben-, sondern zu Vinyl-Verbindungen $C_5H_5Rh(CH=CHR)(PPr^i_3)X$, d.h. der Angriff des Protons richtet sich formal auf das α -C- und nicht das β -C-Atom des Vinyliden-Liganden. Bei diesen Umsetzungen wäre es jedoch auch denkbar, daß im Primärschritt das Metallatom protoniert wird, wie es von analogen Verbindungen des Typs $C_5H_5Rh(L)(PR_3)$ mit $L = CO, C_2H_4, PR_3$ etc. bekannt ist [25].

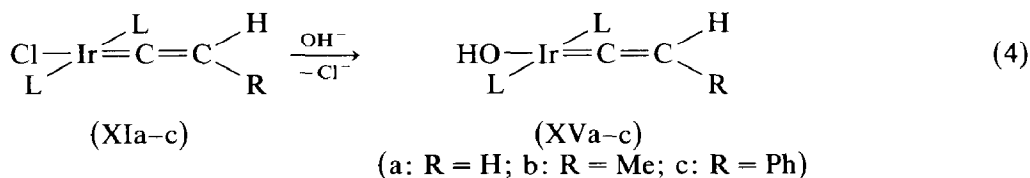
Die Reaktionen der Iridiumkomplexe XIa–c mit HCl und CF_3CO_2H nehmen einen unübersichtlichen Verlauf. Sowohl in Benzol als auch in Ether bilden sich Produktgemische, die nach Aussage der IR- und 1H -NMR-Spektren keine Hydrido-iridium-Verbindungen enthalten. Mit HBf_4 entsteht dagegen ein einheitliches Produkt. Nach dem Zutropfen einer etherischen Lösung von HBf_4 zu Lösungen von XIa, XIb oder XIc in Ether fallen bereits nach wenigen Sekunden orangefarbene Feststoffe aus, deren Elementaranalysen einem 1:1-Addukt der Komponenten entsprechen und deren Leitfähigkeitswerte auf 1:1-Elektrolyte hinweisen. Ein unmittelbar nach dem Lösen der aus XIc erhaltenen Verbindung XIIc aufgenommenes 1H -NMR-Spektrum (in CD_3NO_2) zeigt ein Triplett bei $\delta -23.25$ mit einer P–H-Kopplungskonstante von 13.2 Hz, das typisch für eine $HIr(PPr^i_3)_2$ -Gruppierung ist. Bei Raumtemperatur ist dieses Signal nach ca. 30 s verschwunden. Bei Verwendung von CH_3NO_2 als Lösungsmittel ändert sich an dem Ergebnis nichts, so daß ein rascher H/D-Austausch zwischen dem Primärprodukt und dem deuterierten Solvens als Ursache für das Verschwinden des Hochfeld-Signals auszuschließen ist.

Die 1H -NMR-Spektren der aus XIa und XIb erhaltenen Produkte entsprechen denen der Carbin-Komplexe XIIIa und XIIIb (siehe Schema 4). Obwohl es unter den gewählten Meßbedingungen nicht gelang, NMR-Signale von XIIIa und XIIIb zu beobachten, sprechen die IR-Spektren der aus XIa, b und HBf_4 erhaltenen Feststoffe dafür, daß auch hierbei zunächst Hydrido(vinyliden)-Verbindungen entstehen. Charakteristische Banden für die Ir–H- und die C=C-Valenzschwingung treten

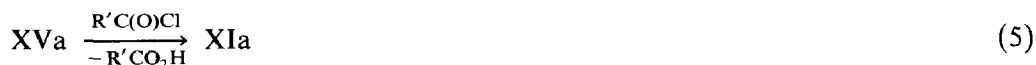
Austausch bestätigt. Bei Zugabe von D₂O zu einer Lösung von XIIIa in CH₃NO₂ beobachtet man in wenigen Minuten das Verschwinden des Signals der Carbin-CH₃-Protonen, was auf die Bildung des deuterierten Kations *trans*-[Ir(≡CCD₃)-Cl(PPrⁱ₃)₂]⁺ hinweist. Ein Gleichgewicht zwischen einem Hydrido(vinyliden)- und einem Carbin-Komplex, wie es dem H/D-Austausch zugrunde liegt, wurde schon früher von Green et al. im Zusammenhang mit der Synthese von C₅H₅Mo(≡CCH₂Bu^t)[P(OMe)₃]₂ diskutiert [30]. Über weitere Beispiele für die Umwandlung von Vinyliden- in Carbin-Komplexe durch elektrophile Addition wurde in jüngster Zeit auch von anderer Seite berichtet [31], doch betrafen diese Arbeiten ausschließlich oktaedrische Verbindungen.

Reaktionen der Vinyliden-Komplexe XIa–c mit anionischen Nucleophilen

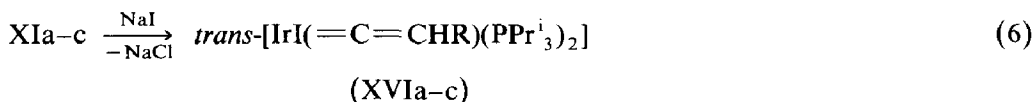
Im Gegensatz zu den Rhodiumverbindungen *trans*-[RhCl(=C=CHR)(PPrⁱ₃)₂] (VII), die – wenn auch langsam – mit NaC₅H₅ zu C₅H₅Rh(=C=CHR)(PPrⁱ₃) (VI) reagieren [1], bilden die Iridiumkomplexe XIa–c bei Einwirkung von NaC₅H₅ nicht die entsprechenden Halbsandwich-Verbindungen. Erstaunlicherweise läßt sich der Chloro-Ligand in XIa–c jedoch leicht durch OH[−] substituieren, was in praktisch quantitativer Ausbeute zur Bildung der quadratisch-planaren Hydroxo-Komplexe XVa–c (siehe Gl. 4) führt. Das charakteristische Merkmal ihrer ¹H-NMR-Spektren ist das breite Signal des OH-Protons bei δ 2.1 bis 2.4, das allerdings nur in den 400 MHz-Spektren zu beobachten ist, da es bei niedrigeren Messfrequenzen von dem Multiplett der PCH-Methinprotonen verdeckt wird.

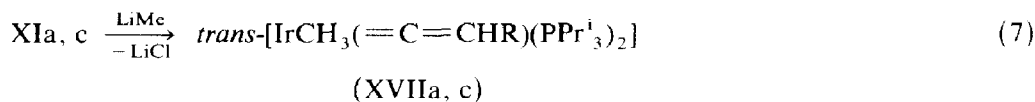


Ein Versuch der Derivatisierung der OH-Gruppe in XVa mißlang. Bei Umsetzung mit Acetyl- oder Benzoylchlorid entstehen nicht die erwarteten Carboxylatoiridium-Verbindungen *trans*-[RC(O)OIr(=C=CHR)(PPrⁱ₃)₂], sondern es findet ein Austausch von OH gegen Cl statt. Es wird (siehe Gl. 5) ausschließlich XIa isoliert.



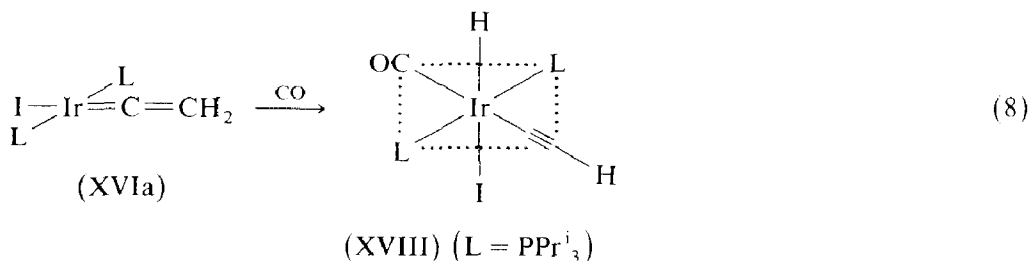
Die Reaktionen von XIa–c mit NaI in Aceton liefern sehr rasch die Iodo-Komplexe XVIa–c (Gl. 6), die sich durch ihre sehr intensive Farbe auszeichnen. Ein Austausch des Chloro-Liganden in XIa und XIc gelingt auch mit Methyllithium (Gl. 7). Dabei kann entweder eine äquimolare Menge oder ein Überschuß von LiMe eingesetzt werden, da unter den Reaktionsbedingungen eine Deprotonierung oder Abspaltung des Vinyliden-Liganden in XVIIa und XVIIc nicht eintritt.





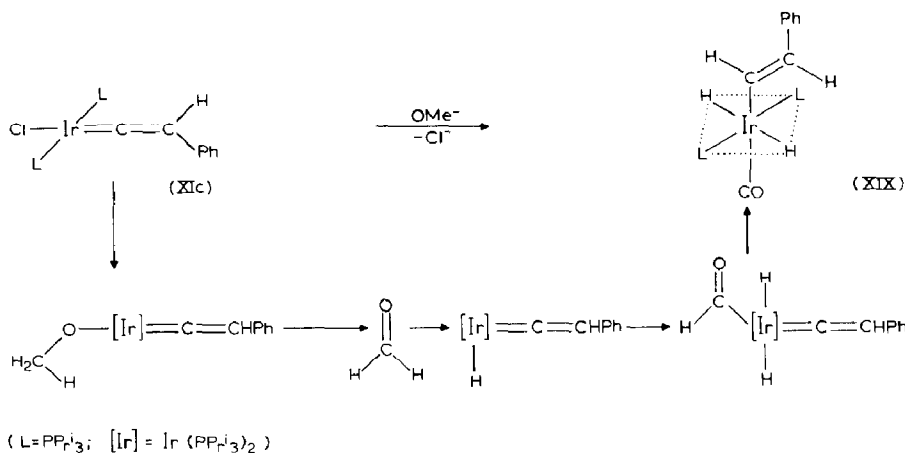
(a: R = H; b: R = Me; c: R = Ph)

Die Iodo(vinyliden)-Verbindung XVIa reagiert mit CO überraschenderweise nicht zu einem Addukt, sondern zu dem in Gl. 8 gezeigten Hydrido(alkinyl)-Komplex. Strukturbeweisend für XVIII sind im IR-Spektrum neben der intensiven CO-Frequenz bei 2010 cm^{-1} die Valenzschwingungen des $\text{C}\equiv\text{CH}$ -Liganden bei 1981 und 3286 cm^{-1} sowie die Bande bei 2234 cm^{-1} , die einer Ir-H-Schwingung zuzuordnen ist. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint das Hydridsignal bei relativ hohem Feld ($\delta -15.99$), was darauf hinweist, daß in *trans*-Stellung zum Hydrid nicht CO sondern Iodid koordiniert ist. Die Bildung von XVIII aus XVIa und CO läßt darauf schließen, daß nach Addition von CO am Metall und der dadurch verringerten Elektronendichte am Zentralatom die Übertragung eines Hydrids vom β -C-Atom des Vinylidens auf das Iridium begünstigt wird. Eine CO-Adduktbildung findet – wie der sehr rasche Farbumschlag von Rot nach Gelb vermuten läßt – möglicherweise beim Einleiten von Kohlenmonoxid in eine Benzol- oder Pentan-Lösung von XIa statt, doch scheiterten alle Versuche, dieses Addukt der vermuteten Zusammensetzung $[\text{IrCl}(\text{C}=\text{CH}_2)(\text{CO})(\text{PPr}^i_3)_2]$ zu isolieren. Beim Abziehen des Solvens wird stets die Ausgangsverbindung XIa zurückerhalten.



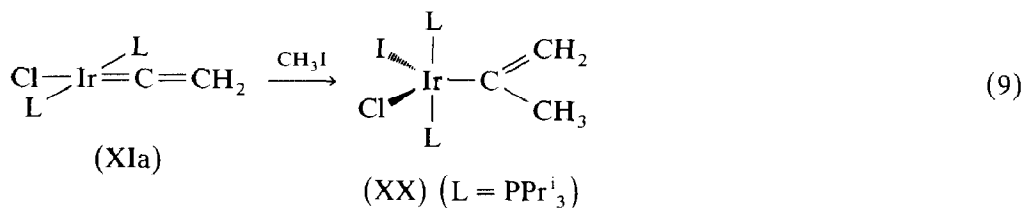
Die Umsetzung von XIc mit Natriummethanolat in Methanol führt überraschenderweise zur Bildung des oktaedrischen Dihydrido(vinyl)-Komplexes XIX. Wir nehmen an, daß dabei im Primärschritt die erwartete Substitution von Cl gegen OCH_3 am Metall stattfindet, die Methoxy-Verbindung unter β -H-Verschiebung zu $[\text{IrH}(\text{C}=\text{CHPh})(\text{CH}_2=\text{O})(\text{PPr}^i_3)_2]$ reagiert und über eine sechsfach-kordinierte Dihydrido(formyl)-Zwischenstufe sich schließlich das Produkt bildet (Schema 5). Die Anzahl der Hydrid- und die Äquivalenz der Phosphan-Liganden in XIX wird durch die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren (^1H -entkoppelt und in off-resonance) belegt.

Ein Vinyl-Komplex als nicht-erwartetes Produkt entsteht auch bei der Reaktion von XIa mit Methyljodid (siehe Gl. 9). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der aus Pentan kristallisierenden, äußerst luftempfindlichen Verbindung XX zeigt im Gegensatz zum Komplex XIa im Bereich olefinischer Protonen zwei Multipletts bei $\delta 5.23$ und 3.95 (entsprechend jeweils 1H) sowie bei etwas höherem Feld ($\delta 2.04$) ein weiteres verbreitertes Signal (entsprechend 3H), was auf eine Gruppierung $\text{IrC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ hinweist. XX bildet sich wahrscheinlich durch oxidative Addition von Methyljodid an das Zentralatom von XIa und anschließende Wanderung der Methylgruppe vom



Schema 5

Metall an das α -C-Atom des Vinyliden-Liganden. Die Sperrigkeit der Triisopropylphosphan-Liganden spielt dabei vermutlich eine wichtige Rolle.



Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (Argon) und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung von $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ [32], $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$ [33], $\text{HC}\equiv\text{CSiPh}_3$ [33] und $\text{DC}\equiv\text{CPh}$ [34] erfolgte nach Literaturangaben. Für die Synthese von VIIIa siehe Ref. [9]. Schmelzpunkte wurden durch DTA bestimmt.

Darstellung von *trans*- $[\text{IrCl}(\text{MeC}_2\text{H})(\text{PPr}^i_3)_2]$ (VIIIb)

Eine Suspension von 200 mg (0.22 mmol) $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ in 10 ml Pentan wird unter Rühren mit 143 mg (0.89 mmol) PPr^i_3 versetzt. Die entstehende gelbe Lösung wird auf -50°C gekühlt und danach 30 s Propin eingeleitet. Nach Konzentrieren der Lösung auf die Hälfte des Volumens und Abkühlen auf -78°C bilden sich orangerote, kurzzeitig luftstabile Kristalle, die bei tiefen Temperaturen von der Mutterlauge abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum, getrocknet werden. Ausbeute 202 mg (77%). Schmp. 104°C (Zers.). Ir (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1850 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6H_6): $\delta(\text{PCH})$ 2.49(m); $\delta(\equiv\text{CCH}_3)$ 1.88(d), $J(\text{HH})$ 2.2 Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.29(dvt), N 13.1 Hz, $J(\text{HH})$ 6.8 Hz [18H] und 1.27(dvt), N 13.2 Hz, $J(\text{HH})$ 6.8 Hz [18H]; Signal von $\text{HC}\equiv\text{CMe}$ -Proton von Phosphansignalen verdeckt. (Gef.: C, 42.52; H, 7.81; Mol.-Gew. massenspekt. 588. $\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{ClIrP}_2$ ber.: C, 42.88; H, 7.88%; Mol.-Gew. 588.20).

Darstellung von trans-[IrCl(PhC₂H)(PPrⁱ₃)₂] (VIIIc) und trans-[IrCl(PhC₂D)(PPrⁱ₃)₂] (VIIIc-d₁)

Eine Suspension von 200 mg (0.22 mmol) [IrCl(C₈H₁₄)₂]₂ in 12 ml Pentan wird mit 143 mg (0.89 mmol) PPrⁱ₃ und nach 5 min Rühren mit 0.1 ml (0.94 mmol) Phenylacetylen versetzt. Nach weiteren 10 min Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt, der gelbe ölige Rückstand in 10 ml Pentan gelöst und die Lösung an Al₂O₃ (Woelm, neutral, Akt.-Stufe V) chromatographiert. Das Eluat der gelben Fraktion wird auf ca. 3 ml eingengt und das Konzentrat auf -78 °C gekühlt. Man erhält gelbe, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Ausbeute 200 mg (69%). Schmp. 122 °C. IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1792 cm⁻¹, $\nu(\text{C}_2\text{-H})$ 3099 cm⁻¹. ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 8.00(m) [2H] und 7.07(m) [3H]; $\delta(\equiv\text{CH})$ 2.71(s); $\delta(\text{PCH})$ 2.53(m); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.28(dvt), *N* 13.4 Hz, *J*(HH) 7.0 Hz [18H] und 0.93(dvt), *N* 13.0 Hz, *J*(HH) 6.8 Hz [18H]. (Gef.: C, 47.82; H, 7.24; Mol.-Gew. massenspektr. 650. C₂₆H₄₈ClIrP₂ ber.: C, 48.02; H, 7.44%. Mol.-Gew. 650.27).

Die Darstellung von VIIIc-d₁ erfolgt in Pentan bei 0 °C, analog wie oben für VIIIc beschrieben. Ausbeute 215 mg (74%). IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1733 cm⁻¹, $\nu(\text{C}_2\text{-D})$ 2362 cm⁻¹. MS (70 eV): *m/z* 651 (*M*⁺).

Reaktion von [IrCl(C₈H₁₄)₂]₂/PPrⁱ₃ mit HC≡CSiMe₃

Eine Suspension von 52 mg (0.06 mmol) [IrCl(C₈H₁₄)₂]₂ in 5 ml Pentan wird unter Rühren zunächst mit 38 mg (0.24 mmol) PPrⁱ₃ und nach Abkühlen auf -40 °C mit 11.8 mg (0.12 mmol) HC₂SiMe₃ versetzt. Es tritt eine Farbänderung von Gelb nach Dunkelgrün ein. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -40 °C verbleibt ein grünes Öl, dessen ¹H-NMR-Spektrum in C₆H₆ (für genauere Angaben siehe unten) auf das Vorliegen von trans-[IrCl(HC₂SiMe₃)(PPrⁱ₃)₂] (VIIIId) und [IrH(C₂SiMe₃)Cl(PPrⁱ₃)₂] (IXd) im Verhältnis 1/1 hinweist. Die Benzol-Lösung wird im NMR-Rohr 30 min auf 50 °C erwärmt und danach erneut das ¹H-NMR-Spektrum vermessen. Die Verbindungen VIIIId und IXd liegen jetzt im Verhältnis 1/9 vor. Nach Entfernen des Benzols wird der Rückstand in Hexan/Benzol 1/1 gelöst und die Lösung an Al₂O₃ (Woelm, neutral, Akt.-Stufe V) chromatographiert. Man eluiert eine rote Fraktion, die im Vakuum zur Trockne gebracht wird. Es verbleibt ein kirschroter Feststoff, der laut ¹H-NMR-Spektrum aus einem Gemisch gleicher Teile trans-[IrCl(=C=CH₂)(PPrⁱ₃)₂] (XIa) und trans-[IrCl(=C=CHSiMe₃)(PPrⁱ₃)₂] besteht. Bei Versuchen zur chromatographischen Trennung des Gemisches wurde nur XIa isoliert.

VIIIId: ¹H-NMR (60 MHz, C₆H₆): $\delta(\equiv\text{CH})$ 3.20(s); $\delta(\text{PCH})$ 2.64(m); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.42(dvt), *N* 13.9 Hz, *J*(HH) 7.1 Hz [18H] und 1.34(dvt), *N* 13.8 Hz, *J*(HH) 7.1 Hz [18H]; $\delta(\text{SiMe}_3)$ 0.40(s).

IXd: ¹H-NMR (60 MHz, C₆H₆): $\delta(\text{PCH})$ 3.25(m); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.36(dvt), *N* 13.9 Hz, *J*(HH) 7.1 Hz [18H] und 1.34(dvt), *N* 13.9 Hz, *J*(HH) 7.1 Hz [18H]; $\delta(\text{SiMe}_3)$ 0.34(s); $\delta(\text{IrH})$ -42.39(t), *J*(PH) 12.5 Hz.

Darstellung von [IrH(C₂SiPh₃)Cl(PPrⁱ₃)₂] (IXe)

Die Durchführung erfolgt analog, wie bei Verwendung von HC₂SiMe₃ beschrieben. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird in Hexan gelöst und die Lösung an Al₂O₃ (Woelm, neutral, Akt.-Stufe V) chromatographiert. Aus der mit Hexan eluierten roten Fraktion erhält man nach Einengen und Abkühlen auf -78 °C einen roten mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 55%. IR

(KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2105, $\nu(\text{IrH})$ 2250 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.23(m); $\delta(\text{PCH})$ 3.10(m); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.28(dvt), N 13.8 Hz, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz [18H] und 1.27(dvt), N 13.8 Hz, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz; $\delta(\text{IrH})$ -48.66(t), $J(\text{PH})$ 12.5 Hz. MS (70 eV): m/z 832 (37; M^+), 548 (67; $M^+ - \text{HC}_2\text{SiPh}_3$), 284 (26; $\text{HC}_2\text{SiPh}_3^+$), 259 (100; SiPh_3^+).

Darstellung von $[\text{IrH}(\text{C}_2\text{Me})\text{Cl}(\text{PPr}^i_3)_2]$ (IXb)

Eine Lösung von 200 mg (0.34 mmol) VIIIb in 50 ml Toluol wird 1 h auf 110 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Solvens im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in wenig Benzol gelöst. Die Lösung wird an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Akt.-Stufe V) mit Benzol als Laufmittel chromatographiert und das rote Eluat im Vakuum zur Trockne gebracht. Nach Umkristallisation des Rückstands aus Pentan bei -78 °C erhält man rote, mäßig luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 180 mg (90%). Schmp. 126 °C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2103 cm^{-1} , $\nu(\text{IrH})$ 2245 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{PCH})$ 3.11(m); $\delta(\text{C}_2\text{CH}_3)$ 2.30(t), $J(\text{PH})$ 0.7 Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.43(dvt), N 13.8 Hz, $J(\text{HH})$ 7.9 Hz [18H] und 1.39(dvt), N 13.0 Hz, $J(\text{HH})$ 7.6 Hz [18H]; $\delta(\text{IrH})$ -44.14(t), $J(\text{PH})$ 11.0 Hz. (Gef.: C, 42.46; H, 8.13. $\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{ClIrP}_2$ ber.: C, 42.88; H, 7.88%).

Darstellung von $[\text{IrH}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Cl}(\text{PPr}^i_3)_2]$ (IXc) und $[\text{IrD}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Cl}(\text{PPr}^i_3)_2]$ (IXc-d₁)

Ausgehend von 200 mg (0.31 mmol) VIIIc bzw. VIIIc-d₁, analog wie für IXb beschrieben. Nach der Umkristallisation aus Pentan erhält man violette Kristalle. Ausbeute 190 mg (95%).

IXc: Schmp. 130 °C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2090 cm^{-1} , $\nu(\text{IrH})$ 2264 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.23(m); $\delta(\text{PCH})$ 3.10(m); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.29(dvt), N 13.8 Hz, $J(\text{HH})$ 7.2 Hz [18H] und 1.27(dvt), N 13.8 Hz, $J(\text{HH})$ 6.9 Hz [18H]; $\delta(\text{IrH})$ -43.24(t), $J(\text{PH})$ 12.0 Hz. MS (70 eV): m/z 650 (100; M^+), 548 (19; $M^+ - \text{HC}_2\text{Ph}$), 102 (43; HC_2Ph^+). (Gef.: C, 47.79; H, 7.77. $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{ClIrP}_2$ ber.: C, 48.02; H, 7.44%).

IXc-d₁: IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2088 cm^{-1} , $\nu(\text{IrD})$ 1366 cm^{-1} . MS (70 eV): m/z 651 (100; M^+), 548 (9; $M^+ - \text{DC}_2\text{Ph}$), 103 (88; DC_2Ph^+).

Darstellung von $[\text{IrH}(\text{C}_2\text{Me})\text{Cl}(\text{PPr}^i_3)_2(\text{py})]$ (X)

Eine Lösung von 149 mg (0.25 mmol) IXb 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 abfiltriert, mehrmals mit Pentan gewaschen und im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Ausbeute 117 mg (69%). Schmp. 104 °C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2105, $\nu(\text{IrH})$ 2230 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{NC}_5\text{H}_5)$ 6.62(m); $\delta(\text{PCH})$ 3.04(m); $\delta(\text{C}_2\text{CH}_3)$ 2.23(t), $J(\text{PH})$ 0.8 Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.22(dvt), N 13.4 Hz, $J(\text{HH})$ 6.7 Hz [18H] und 1.20(dvt), N 13.4 Hz, $J(\text{HH})$ 6.7 Hz [18H]; $\delta(\text{IrH})$ -22.68(t), $J(\text{PH})$ 16.1 Hz. (Gef.: C, 46.93; H, 7.39; N, 2.42. $\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{ClIrNP}_2$ ber.: C, 46.80; H, 7.70; N, 2.10%).

Darstellung von $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{C}\equiv\text{CH}_2)(\text{PPr}^i_3)_2]$ (XIa)

Eine Lösung von 200 mg (0.35 mmol) *trans-}[\text{IrCl}(\text{HC}\equiv\text{CH})(\text{PPr}^i_3)_2] (VIIIa) [9] in 50 ml Benzol wird 1 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand aus Pentan*

bei -78°C umkristallisiert. Man erhält rote, mäßig luftstabile Kristalle. Ausbeute 188 mg (94%). Schmp. 165°C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1640 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{PCH})$ 3.00(m); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.29(dvt), N 13.9 Hz, $J(\text{HH})$ 7.2 Hz; $\delta(=\text{CH}_2)$ $-4.23(\text{t})$, $J(\text{PH})$ 2.9 Hz. $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{C}=\text{CH}_2)$ 257.63(t), $J(\text{PC})$ 12.4 Hz; $\delta(\text{C}=\text{CH}_2)$ 87.34(br); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 22.63(vt), N 26.5 Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 19.91(s). $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): δ 30.96(s). (Gef.: C, 41.91; H, 8.20; Mol.-Gew. massenspekt. 574. $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{ClIrP}_2$ ber.: C, 41.84; H, 7.72%; Mol.-Gew. 574.17).

Darstellung von trans-[IrCl(=C=CHMe)(PPrⁱ₃)₂] (XIb)

Eine Lösung von 200 mg (0.34 mmol) IXb in 100 ml Toluol wird 42 h auf 110°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Benzol gelöst. Die Lösung wird an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Akt.-Stufe V) mit Benzol chromatographiert, die rote Fraktion zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Man erhält kirschrote Kristalle. Ausbeute 180 mg (90%). Schmp. 119°C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1670 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{PCH})$ 2.92(m); $\delta(=\text{CHCH}_3)$ 2.33(dt), $J(\text{PH})$ 2.2 Hz, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.30(dvt), N 13.4 Hz, $J(\text{HH})$ 7.0 Hz; $\delta(=\text{CHCH}_3)$ $-3.97(\text{tq})$, $J(\text{PH})$ 2.8 Hz, $J(\text{HH})$ 7.0 Hz. $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{C}=\text{CHMe})$ 260.04(t), $J(\text{PC})$ 13.6 Hz; $\delta(\text{C}=\text{CHMe})$ 96.93(br); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 22.69(vt), N 23.6 Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 20.02(s); $\delta(\text{C}=\text{CHCH}_3)$ $-9.64(\text{s})$. $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): δ 30.06(s). (Gef.: C, 43.21; H, 8.24; Mol.-Gew. massenspekt. 588. $\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{ClIrP}_2$ ber.: C, 42.88; H, 7.88%; Mol.-Gew. 588.20).

Darstellung von trans-[IrCl(=C=CHPh)(PPrⁱ₃)₂] (XIc) und trans-[IrCl(=C=CPh)(PPrⁱ₃)₂] (XIc-d₁)

Ausgehend von 200 mg (0.31 mmol) IXc bzw. 65 mg (0.10 mmol) IXc-d₁, analog wie für XIb beschrieben. Man erhält violette Kristalle. Ausbeute 180 mg XIc (90%) bzw. 60 mg XIc-d₁ (92%).

XIc: Schmp. 162°C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1630 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.22(m); $\delta(\text{PCH})$ 2.89(m); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.27(dvt), N 13.4 Hz, $J(\text{HH})$ 6.6 Hz; $\delta(=\text{CHPh})$ $-2.89(\text{t})$, $J(\text{PH})$ 2.7 Hz. $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{C}=\text{CHPh})$ 261.92(t), $J(\text{PC})$ 12.4 Hz; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 125.75(s), 124.52(s), 119.69(s), 110.67(s); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 23.27(vt), N 26.4 Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 20.20(s); Signal von $\text{C}=\text{CHPh}$ wahrscheinlich von Signal der Phenyl-C-Atome verdeckt. $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): δ 30.64(s). (Gef.: C, 48.50; H, 7.88; Mol.-Gew. massenspekt. 650. $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{ClIrP}_2$ ber.: C, 48.02; H, 7.44%; Mol.-Gew. 650.27).

XIc-d₁: IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1625 cm^{-1} . MS (70 eV): m/z 651 (100; M^+).

Darstellung der Komplexe [IrCl(≡CCH₂R)(PPrⁱ₃)₂]BF₄ (XIIIa-c)

Eine Lösung von 0.2 mmol XIa-c in 10 ml Ether wird unter starkem Rühren tropfenweise mit einer 54%igen Lösung von HBF_4 in Ether versetzt. Der nach wenigen Sekunden entstehende orangegelbe Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute quantitativ.

XIIIa: Äquivalentleitfähigkeit (in CH_3NO_2): Λ $101.7\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\ \text{mol}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3NO_2): $\delta(\text{PCH})$ 2.96(m); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.46(dvt), N 15.3 Hz, $J(\text{HH})$ 7.2 Hz; $\delta(\equiv\text{CCH}_3)$ $-0.60(\text{s})$. $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CD_3NO_2): $\delta(\equiv\text{CCH}_3)$ 261.47(t), $J(\text{PC})$ 8.2 Hz; $\delta(\equiv\text{CCH}_3)$ 37.87(s; in off-resonance Quartett); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 27.43(vt),

N 29.7 Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 20.50(s). $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, CD_3NO_2): δ 53.51(s). FD-MS (Aceton): m/z 575. (Gef.: C, 36.37; H, 6.80. $\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{BClF}_4\text{IrP}_2$ ber.: C, 36.29; H, 6.85%).

XIIIb: Äquivalentleitfähigkeit (in CH_3NO_2): Λ 92.8 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3NO_2): $\delta(\text{PCH})$ 3.00(m); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.54(dvt), N 13.3 Hz, $J(\text{HH})$ 7.2 Hz; $\delta(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 1.50(t), $J(\text{HH})$ 7.3 Hz; $\delta(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 0.39(q), $J(\text{HH})$ 7.3 Hz. $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CD_3NO_2): $\delta(\equiv\text{CC}_2\text{H}_5)$ 265.67(t), $J(\text{PC})$ 8.3 Hz; $\delta(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 44.34(s; in off-resonance Triplet); $\delta(\text{PCH})$ 27.84(vt), N 28.4 Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 20.68(s); $\delta(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 0.28(s). $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, CD_3NO_2): δ 54.21(s). (Gef.: C, 37.04; H, 6.89. $\text{C}_{21}\text{H}_{47}\text{BClF}_4\text{IrP}_2$ ber.: C, 37.31; H, 7.01%).

XIIIc: Äquivalentleitfähigkeit (in CH_3NO_2): Λ 95.7 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3NO_2): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.30(m); $\delta(\text{PCH})$ 3.01(m); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.54(dvt), N 15.3 Hz, $J(\text{HH})$ 7.2 Hz; $\delta(\text{CH}_2\text{Ph})$ 1.25(s). $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CD_3NO_2): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 131.2(s), 129.8(s), 122.0(s); $\delta(\text{CH}_2\text{Ph})$ 66.86(s); $\delta(\text{PCH})$ 28.14(vt), N 27.4 Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 20.53(s); Signal von Carbin-C-Atom nicht genau lokalisiert, da wegen Labilität von *XIIIc* in Lösung die Messdauer beschränkt werden mußte. $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, CD_3NO_2): δ 54.86(s). (Gef.: C, 41.81; H, 6.74. $\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{BClF}_4\text{IrP}_2$ ber.: C, 42.31; H, 6.69%).

Anmerkung: Auch bei tiefer Temperatur (-60°C) sind in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von *XIIIa-c* die isomeren Hydrido(vinyliden)-Verbindungen *XIIa-c* nicht nachweisbar. Die IR-Spektren (KBr) der nach Abziehen des Solvens (CH_3NO_2) erhaltenen Feststoffe zeigen jedoch charakteristische Banden für die Teilchen $[\text{IrH}(\text{C}=\text{CHR})\text{Cl}(\text{PPr}^i_3)_2]^+$. *XIIa*: $\nu(\text{IrH})$ 2248, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1640 cm^{-1} ; *XIIb*: $\nu(\text{IrH})$ 2273, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1653 cm^{-1} ; *XIIc*: $\nu(\text{IrH})$ 2235; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1636 cm^{-1} .

Reaktion von *XIIIa* mit D_2O

Eine Lösung von 33 mg (0.05 mmol) *XIIIa* in 0.5 ml CD_3NO_2 wird in einem NMR-Rohr mit 0.2 ml (11 mmol) D_2O versetzt und ca. 1 min kräftig geschüttelt. Ein unmittelbar danach aufgenommenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt im Bereich der $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ -Protonen kein Signal. Ansonsten unterscheidet sich das Spektrum gegenüber demjenigen von *XIIIa* nicht; eine recht breite Resonanz weist auf Spuren von HDO hin.

Reaktion von *XIIIa-c* mit NaH

Eine Suspension von 0.1 mmol *XIIIa*, *XIIIb* oder *XIIIc* in 5 ml Benzol wird mit 12 mg (0.5 mmol) NaH versetzt. Unter Gasentwicklung tritt ein Farbumschlag nach Rot (a) und (b) bzw. violett (c) ein. Nach 30 min Rühren wird die Lösung filtriert und das Filtrat zur Trockne gebracht. Der Rückstand besteht laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus dem betreffenden neutralen Vinyliden-Komplex *XIa-c*. Bei Verwendung eines größeren NaH-Überschusses (ca. 2 mmol) und mehrstündigem Rühren werden nach der Aufarbeitung farblose Kristalle von $\text{IrH}_5(\text{PPr}^i_3)_2$ (*XIV*) isoliert. Die Charakterisierung erfolgt durch Spektrenvergleich [29].

Darstellung der Komplexe *trans-[IrOH(=C=CHR)(PPr^i_3)_2]* (*XVa-c*)

Eine Suspension von 0.15 mmol *XIa-c* in 10 ml THF wird langsam mit 3 ml einer 3%igen Lösung von KOH in THF/ H_2O 10/1 versetzt. Nach 30 min Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand portionsweise mit insgesamt 50 ml Pentan extrahiert. Einengen der Pentan-Lösung auf ca. 5 ml und

Abkühlen auf -78°C liefert orangegelbe Kristalle, die abfiltriert, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

XVa: Ausbeute 68 mg (81%). Schmp. 128°C (Zers.). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{OH})$ 3645 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{PCH})$ 2.78(m); $\delta(\text{OH})$ 2.10(s); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.33(dvt), N 13.3 Hz, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz; $\delta(=\text{CH}_2)$ $-3.65(\text{t})$, $J(\text{PH})$ 2.7 Hz. (Gef.: C, 43.35; H, 7.77; Mol.-Gew. massenspektr. 556. $\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{IrOP}_2$ ber.: C, 43.23; H, 8.16%; Mol.-Gew. 555.73).

XVb: Ausbeute 74 mg (87%). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{OH})$ 3644 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{PCH})$ 2.76(m); $\delta(=\text{CHCH}_3)$ 2.33(dt), $J(\text{PH})$ 2.8 Hz, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz; $\delta(\text{OH})$ 2.10(s); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.43(dvt), N 13.8 Hz, $J(\text{HH})$ 6.9 Hz; $\delta(=\text{CHCH}_3)$ $-2.79(\text{tq})$, $J(\text{PH})$ 2.2 Hz, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz.

XVc: Ausbeute 86 mg (91%). Schmp. 117°C (Zers.). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{OH})$ 3645 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.27(m); $\delta(\text{PCH})$ 2.62(m); $\delta(\text{OH})$ 2.40(s); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.29(dvt), N 13.5 Hz, $J(\text{HH})$ 6.9 Hz; $\delta(=\text{CHPh})$ $-1.86(\text{t})$, $J(\text{PH})$ 2.4 Hz. (Gef.: C, 48.79; H, 7.79; Mol.-Gew. massenspektr. 632. $\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{IrOP}_2$ ber.: C, 49.43; H, 7.82%; Mol.-Gew. 631.83).

Darstellung der Komplexe trans-[IrI(=C=CHR)(PPrⁱ)₂] (XVIa–c)

Eine Lösung von 0.1 mmol XIa–c in 10 ml Aceton wird mit 75 mg (0.5 mmol) NaI versetzt und 30 min gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für XVa–c beschrieben. Man erhält dunkelrote, mäßig luftempfindliche Kristalle.

XVIa: Ausbeute 62 mg (93%). Schmp. 157°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{PCH})$ 3.25(m); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.31(dvt), N 13.5 Hz, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz; $\delta(=\text{CH}_2)$ $-5.25(\text{t})$, $J(\text{PH})$ 3.1 Hz. (Gef.: C, 36.27; H, 6.89; Mol.-Gew. massenspektr. 666. $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{IrP}_2$ ber.: C, 36.09; H, 6.66%; Mol.-Gew. 665.62).

XVIb: Ausbeute 60 mg (89%). Schmp. 126°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{PCH})$ 3.27(m); $\delta(=\text{CHCH}_3)$ 2.47(dt), $J(\text{PH})$ 2.5 Hz, $J(\text{HH})$ 7.5 Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.36(dvt), N 13.8 Hz, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz; $\delta(=\text{CHCH}_3)$ $-4.92(\text{tq})$, $J(\text{PH})$ 3.1 Hz, $J(\text{HH})$ 7.5 Hz. (Gef.: C, 37.15; H, 6.98; Mol.-Gew. massenspektr. 680. $\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{IrP}_2$ ber.: C, 37.11; H, 6.82%; Mol.-Gew. 679.65).

XVIc: Ausbeute 69 mg (93%). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.20(m); $\delta(\text{PCH})$ 3.09(m); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.30(dvt), N 13.8 Hz, $J(\text{HH})$ 7.0 Hz; $\delta(=\text{CHPh})$ $-3.58(\text{t})$, $J(\text{PH})$ 3.0 Hz.

Darstellung der Komplexe trans-[IrCH₃(=C=CHR)(PPrⁱ)₂] (XVIIa, c)

Eine Lösung von 0.1 mmol XIa,c in 10 ml Hexan wird mit 2 ml einer 1 N Lösung (2 mmol) von Methyllithium in Hexan versetzt und 30 min gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für XVa–c beschrieben. Man erhält violette, luftempfindliche Kristalle.

XVIIa: Ausbeute 39 mg (70%). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{PCH})$ 2.87(m); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.30(dvt), N 14.0 Hz, $J(\text{HH})$ 7.0 Hz; $\delta(\text{IrCH}_3)$ 0.98(m); $\delta(=\text{CH}_2)$ $-4.93(\text{m})$.

XVIIc: Ausbeute 47 mg (75%). Schmp. 76°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.37(m); $\delta(\text{PCH})$ 2.60(m); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.27(dvt), N 14.0 Hz, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz; $\delta(\text{IrCH}_3)$ 1.06(dt), $J(\text{PH})$ 6.0 Hz, $J(\text{HH})$ 1.0 Hz; $\delta(=\text{CHPh})$ $-2.85(\text{m})$. (Gef.: C, 51.19; H, 7.67; Mol.-Gew. massenspektr. 630. $\text{C}_{27}\text{H}_{51}\text{IrP}_2$ ber.: C, 51.49; H, 8.16%; Mol.-Gew. 629.85).

Darstellung von [IrH(C₂H)I(PPrⁱ₃)₂(CO)] (XVIII)

Durch eine Lösung von 80 mg (0.12 mmol) XVIa in 10 ml Pentan wird einige Sekunden ein langsamer CO-Strom geleitet. Es entsteht eine gelbe Lösung, die im Vakuum zur Trockne gebracht wird. Der Rückstand wird in wenig Methanol gelöst und die Lösung auf -78°C gekühlt. Man erhält hellgelbe Kristalle, die abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 33 mg (40%). Schmp. 144°C (Zers.). Ir (KBr): $\nu(\text{C}_2\text{-H})$ 3286, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1981, $\nu(\text{CO})$ 2011, $\nu(\text{IrH})$ 2234 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C₆D₆): $\delta(\text{PCH})$ 2.92(m); $\delta(\text{C}_2\text{H})$ 2.00(t), $J(\text{PH})$ 3.1 Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.39(dvt), N 14.4 Hz, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz [18H] und 1.36(dvt), N 13.9 Hz, $J(\text{HH})$ 6.9 Hz; $\delta(\text{IrH})$ -15.99 (t), $J(\text{PH})$ 12.0 Hz. (Gef.: C, 34.95; H, 6.55; Mol.-Gew. massenspektr. 694. C₂₁H₄₄IrOP₂ ber.: C, 36.36; H, 6.39%; Mol.-Gew. 693.63).

Darstellung von [IrH₂(CH=CHPh)(PPrⁱ₃)₂(CO)] (XIX)

Eine Lösung von 100 mg (0.15 mmol) XIc in 10 ml Methanol wird mit 107 mg (2.0 mmol) Natriummethanolat versetzt und 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Dabei tritt eine Entfärbung der vorher roten Lösung ein. Nach Abziehen des Solvens verbleibt ein farbloser Rückstand, der analog wie für XVa–c beschrieben aufgearbeitet wird. Man erhält farblose, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Ausbeute 81 mg (82%). Schmp. 153°C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1965 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C₆D₆): $\delta(\text{CH}=\text{CHPh})$ 7.97(dtt), $J(\text{PH})$ 2.4 Hz, $J(\text{HH})$ 3.7 Hz, $J(\text{HH}_{\text{trans}})$ 17.4 Hz; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.30(m); $\delta(\text{PCH})$ 2.15(m); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.23(dvt), N 13.8 Hz, $J(\text{HH})$ 7.0 Hz; $\delta(\text{IrH})$ -9.23 (dt), $J(\text{PH})$ 14.1 Hz, $J(\text{HH})$ 3.7 Hz; Signal von =CHPh-Proton nicht genau lokalisierbar. (Gef.: C, 50.33; H, 8.02; Mol.-Gew. massenspektr. 644 (M⁺ – H₂). C₂₇H₅₁IrOP₂ ber.: C, 50.21; H, 7.96%; Mol.-Gew. 645.85).

Darstellung von [Ir(CMe=CH₂)Cl(I)(PPrⁱ₃)₂] (XX)

Eine Lösung von 100 mg (0.17 mmol) XIa in 10 ml THF wird mit einem Überschuß (ca. 0.5 ml) Methyljodid versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum verbleibt ein dunkler Rückstand, der in wenig Pentan gelöst wird. Abkühlen der Lösung auf -78°C ergibt grüne, sehr luftempfindliche Kristalle, die abfiltriert, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 100 mg (80%). Schmp. 130°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C₆D₆): $\delta(=\text{CH}, \text{cis zu Ir})$ 5.23(m); $\delta(=\text{CH}, \text{trans zu Ir})$ 3.95(m); $\delta(\text{PCH})$ 3.43(m); $\delta(\text{IrCCH}_3)$ 2.00(m); $\delta(\text{PCHCH}_3)$ 1.31(dvt), N 13.0 Hz, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz [18H] und 1.27(dvt), N 13.3 Hz, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz. (Gef.: C, 35.33; H, 6.71. C₂₁H₄₇ClIrP₂ ber.: C, 35.22; H, 6.62%).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte Unterstützung, dem Fonds insbesondere für ein Doktorandenstipendium (für A.H.). Die Firma Degussa AG unterstützte die Arbeiten auf großzügige Weise durch Chemikalienspenden. Für die Aufnahme der Massenspektren sind wir Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrach, für die Durchführung von Elementaranalysen und DTA-Messungen Frau U. Neumann und Frau R. Schedl und für NMR-Messungen Herrn Dr. W. Buchner, Herrn Dr. D. Scheutzow und Herrn C.P. Kneis sehr zu Dank verbunden.

Literatur

- 1 H. Werner, F.J. Garcia Alonso, H. Otto und J. Wolf, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 722.
- 2 H. Werner, J. Wolf, F.J. Garcia Alonso, M.L. Ziegler und O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 397.
- 3 J. Wolf und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 413.
- 4 J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 161.
- 5 H. Werner, J. Wolf, G. Müller und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 342 (1988) 381.
- 6 A. Höhn und H. Werner, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 881.
- 7 H. Werner, F.J. Garcia Alonso, H. Otto, K. Peters und H.G. von Schnering, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1565.
- 8 H. Werner, J. Wolf und A. Höhn, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 395.
- 9 H. Werner und A. Höhn, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 105.
- 10 F.J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto und H. Werner, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 406.
- 11 A. Höhn und H. Werner, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 737.
- 12 A. Höhn, H. Otto, M. Dziallas und H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 852.
- 13 S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) 189.
- 14 Nach neueren Untersuchungen ist es wahrscheinlich, daß die aus $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ und PPr_3 gebildete Zwischenstufe ein wenn auch nur schwach gebundenes Molekül C_8H_{14} enthält: siehe M. Schulz, Diplomarbeit Universität Würzburg 1988.
- 15 M.A. Esteruelas und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 221.
- 16 A.D. Buckingham und P.J. Stephens, *J. Chem. Soc.*, (1964) 4583.
- 17 (a) G.M. Bodmer, S.B. Kahl, K. Bork, B.N. Storhoff, J.E. Wuller und L.J. Todd, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1071; (b) K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- 18 M.I. Bruce und A.G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 59.
- 19 N. Kostic und R.F. Fenske, *Organometallics*, 1 (1982) 974.
- 20 B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und D.L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 585.
- 21 J. Silvestre und R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta*, 68 (1985) 1461.
- 22 R.M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 8087.
- 23 (a) B.E. Boland-Lussier, M.R. Churchill, R.P. Hughes und A.L. Rheingold, *Organometallics*, 1 (1982) 628; (b) B.E. Boland-Lussier und R.P. Hughes, *Organometallics*, 1 (1982) 635.
- 24 W. Knaup, Dissertation Universität Würzburg 1988.
- 25 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 26 (a) H.P. Kim und R.J. Angelici, *Adv. Organomet. Chem.*, 27 (1987) 51; (b) H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, R.R. Schrock, U. Schubert und K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
- 27 F.W. Wehrli und T. Wirthlin, *Interpretation of Carbon-13-NMR-Spectra*, Heyden and Sons Ltd., London-New York-Rheine, 1976, S. 37.
- 28 H. Werner und A. Höhn, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1505.
- 29 M.G. Clerici, S.Di Gioacchino, F. Maspero, E. Perrotti und A. Zanobi, *J. Organomet. Chem.*, 84 (1975) 379.
- 30 (a) D.S. Gill und M. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 1037; (b) R.G. Beevor, M.J. Freeman, M. Green, C.E. Morton und A.G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 68; (c) M. Green, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 93.
- 31 (a) K.R. Birdwhistell, S.J. Nietzer Burgmayer und J.L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7789; (b) K.R. Birdwhistell, T.L. Tonker und J.L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4474; (c) A. Mayr, K.C. Schaefer und E.Y. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1517; (d) R.G. Beevor, M. Green, A.G. Orpen und I.D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 673.
- 32 A. van der Ent und A.L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.*, 10 (1967) 67.
- 33 U. Krüerke, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 83.
- 34 J.K. Crandall und W.R. Heitmann, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 3471.