

JOM 23075

Chloro-, Methyl- und Hydrido-Iridiumkomplexe mit Ph_2CN_2 und anderen Diazoalkan-Liganden *

Lutz Brandt, Justin Wolf und Helmut Werner

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, W-8700 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 9. Juni 1992)

Abstract

Diazoalkane iridium complexes of the general composition *trans*-[IrCl(N₂CRR')(PPh₃)₂] (6, 7), *trans*-[IrCl(N₂CRR')(PⁱPr₃)₂] (9, 10, 14), *trans*-[IrCH₃(N₂CRR')(PⁱPr₃)₂] (16, 17) and [IrH₂Cl(N₂CRR')(PⁱPr₃)₂] (19–21) were prepared from *trans*-[IrCl(N₂)(PPh₃)₂], *trans*-[IrCl(C₈H₁₄)(PⁱPr₃)₂], *trans*-[IrCH₃(C₂H₄)(PⁱPr₃)₂] (15) and [IrH₂Cl(PⁱPr₃)₂] by ligand displacement or addition reactions. The previously unknown methyl iridium derivative **15** was obtained almost quantitatively from *trans*-[IrCl(C₂H₄)(PⁱPr₃)₂] (13) and CH₃Li in toluene/ether. The reaction of **15** with PhCHN₂ gave *trans*-[IrCH₃(N₂)(PⁱPr₃)₂] (18). Neither on thermal nor on photochemical treatment did the diazoalkane complexes react to give the corresponding carbene iridium compounds; instead, in most cases the dinitrogen complexes *trans*-[IrX(N₂)(PR₃)₂] (X = Cl, CH₃) were obtained. The reaction of ethene, propene or styrene with diphenyldiazomethane led, in presence of [IrCl(C₂H₄)₂]₂ or [IrCl(C₈H₁₄)₂]₂ as catalyst, to the formation of 1,1-diphenylpropene, 1,1-diphenylbutene and 1,1,3-triphenylpropene, respectively, by C–C coupling. The olefin iridium derivatives, however, are less active catalytically than their rhodium counterparts.

Zusammenfassung

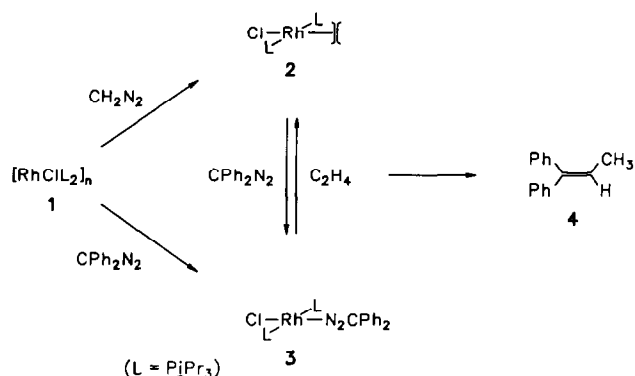
Diazoalkaniridium-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung *trans*-[IrCl(N₂CRR')(PPh₃)₂] (6, 7), *trans*-[IrCl(N₂CRR')(PⁱPr₃)₂] (9, 10, 14), *trans*-[IrCH₃(N₂CRR')(PⁱPr₃)₂] (16, 17) und [IrH₂Cl(N₂CRR')(PⁱPr₃)₂] (19–21) werden aus *trans*-[IrCl(N₂)(PPh₃)₂], *trans*-[IrCl(C₈H₁₄)(PⁱPr₃)₂], *trans*-[IrCH₃(C₂H₄)(PⁱPr₃)₂] (15) und [IrH₂Cl(PⁱPr₃)₂] durch Ligandenverdrängungs- oder Additionreaktionen synthetisiert. Die vorher unbekannte Methyliridium-Verbindung **15** ist nahezu quantitativ aus *trans*-[IrCl(C₂H₄)(PⁱPr₃)₂] (13) und Methylolithium in Toluol/Ether erhältlich. Die Umsetzung von **15** mit PhCHN₂ liefert *trans*-[IrCH₃(N₂)(PⁱPr₃)₂] (18). Weder auf thermischem noch auf photochemischem Wege lassen sich die Diazoalkan-Komplexe in die entsprechenden Carbeniridium-Verbindungen überführen; in den meisten Fällen entstehen stattdessen die Distickstoff-Komplexe *trans*-[IrX(N₂)(PR₃)₂] (X = Cl, CH₃). Die Reaktionen von Ethen, Propen und Styrol mit Diphenyldiazomethan liefern in Gegenwart von [IrCl(C₂H₄)₂]₂ oder [IrCl(C₈H₁₄)₂]₂ als Katalysator durch C–C-Verknüpfung 1,1-Diphenylpropen, 1,1-Diphenylbuten und 1,1,3-Triphenylpropen. Die Olefiniridium-Verbindungen sind allerdings katalytisch weniger aktiv als die analogen Rhodiumkomplexe.

Wir haben kürzlich über eine neue katalytische C–C-Verknüpfungsreaktion unter Verwendung von Olefinen und Diazoalkanen als Ausgangsverbindungen berichtet [1]. Das ursprüngliche Ziel dieser Arbeit war, quadratisch-planare Carbenkomplexe des Typs *trans*-[RhCl(=CRR')(PⁱPr₃)₂] darzustellen, die wir hinsichtlich ihrer Struktur und Reaktivität den von uns

synthetisierten Vinylidenkomplexen *trans*-[RhCl(=C=CRR')(PⁱPr₃)₂] [2,3] an die Seite stellen wollten. Bei diesen Versuchen fanden wir jedoch, daß der für die Herstellung der Vinylidenrhodium-Verbindungen verwendete Komplex [RhCl(PⁱPr₃)₂]_n (1) [4,5] mit Diazomethan nicht zu *trans*-[RhCl(=CH₂)(PⁱPr₃)₂], sondern zu *trans*-[RhCl(C₂H₄)(PⁱPr₃)₂] (2) reagiert (siehe Schema 1). Die Umsetzung von 1 mit Diphenyldiazomethan führte ebenfalls nicht zu einem Carben-, sondern zu dem Diazoalkan-Komplex **3** [1,6], der unter Argon stabil ist und unter Ethylenatmosphäre die

Correspondence to: Prof. Dr. H. Werner.

* Herrn Professor Hans-Ludwig Krauss zum 65. Geburtstag gewidmet.



Schema 1.

Verbindung **2** bildet. Der hierbei stattfindende Ligandenaustausch ist reversibel, d.h. bei der Einwirkung von Ph_2CN_2 auf **2** entsteht wieder der Komplex **3**.

Bei einem genauen Studium der Gleichgewichtsreaktion zwischen **2** und **3** beobachteten wir, daß bei Zugabe von Ph_2CN_2 zu einer Lösung von **2** in Gegenwart von überschüssigem Ethylen eine katalytische Umsetzung zu 1,1-Diphenylpropen (**4**) eintritt [1]. Dieses Olefin entsteht formal durch die Verknüpfung des aus dem Diazoalkan stammenden $:\text{CPh}_2$ -Fragments mit der zu C_2H_4 isomeren Ethylen-Einheit $:\text{CHCH}_3$. Mit $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ als einem im Vergleich zu **1** noch besseren Katalysator lassen sich bei 50°C in Toluol für **4** Umsatzzahlen von ca. 125 erreichen. Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus war es nahelegend anzunehmen, daß beide Reaktionspartner – Olefin und Diazoalkan – am Metall koordiniert werden und sich durch eine metallinduzierte Cycloaddition ein MN_2C_3 -Sechsring bildet. Daraus könnte durch N_2 -Abspaltung ein Metallacyclobutan entstehen, dessen Fragmentierung, über eine (η^3 -Allyl)hydridometall-Zwischenstufe, zu dem Olefin führt.

Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel, die Verwendbarkeit von Iridium(I)-Komplexen für die in Schema 1 gezeigte katalytische Olefinsynthese zu testen und durch die erhoffte Isolierung von Zwischenstufen Belege für den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zu erbringen. Die größere kinetische Stabilität von Organoiridiumverbindungen im Vergleich zu ihren Rhodium-Analoga schien dabei eine gute Voraussetzung zu sein. Eine erste Mitteilung über einige der dabei erhaltenen Ergebnisse liegt vor [7].

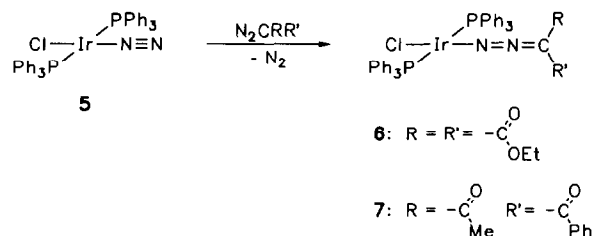
Darstellung von Diazoalkan-Komplexen des Typs $\text{trans}-[\text{IrCl}(\text{N}_2\text{CRR}')(\text{PPh}_3)_2]$ und $\text{trans}-[\text{IrCl}(\text{N}_2\text{CRR}')(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$

Die Versuche, die in der Überschrift genannten Verbindungen $\text{trans}-[\text{IrCl}(\text{N}_2\text{CRR}')(\text{PPh}_3)_2]$ durch eine

Eintopfreaktion darzustellen, brachten keinen Erfolg. Bei schrittweiser Zugabe von 4 Äquivalenten PPh_3 und 2 Äquivalenten Ph_2CN_2 oder $\text{N}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ zu einer Lösung von $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ in Benzol erhält man laut $^1\text{H-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ein Produktgemisch, dessen Auftrennung weder auf chromatographischem Wege noch durch fraktionierende Kristallisation gelingt.

Nach diesem enttäuschenden Ergebnis griffen wir auf eine Arbeit von Schramm und Ibers zurück, die ausgehend von dem Distickstoff-Komplex $\text{trans}-[\text{IrCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (**5**) die Verbindungen $\text{trans}-[\text{IrCl}(\text{N}_2\text{C}_5\text{Cl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ und $\text{trans}-[\text{IrCl}(\text{N}_2\text{C}_5\text{Br}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ synthetisiert hatten [8]. Versetzt man eine benzolische Lösung von **5** mit einer äquimolaren Menge $\text{N}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ oder $\text{N}_2\text{C}(\text{COMe})(\text{COPh})$, so tritt unter Gasentwicklung ein rascher Farbumschlag von Gelb nach Violett ein. Nach 2 h Rühren und Abziehen des Lösungsmittels isoliert man in guter Ausbeute rotviolette bzw. dunkelviolette Kristalle, deren analytische Zusammensetzung mit den in Schema 2 angegebenen Formeln für **6** und **7** übereinstimmt. Bei Einwirkung von N_2CPh_2 , $\text{N}_2\text{CH}(\text{COPh})$ oder $\text{N}_2\text{CPh}(\text{COPh})$ auf Lösungen von **5** erhält man bei analoger Reaktionsführung stets nur uneinheitliche, nicht genauer charakterisierbare Produktgemische. Ein mit **7** eng verwandter Komplex $\text{trans}-[\text{IrCl}(\text{N}_2\text{C}(\text{COPh})_2)(\text{PPh}_3)_2]$ wurde kürzlich von Cowie und Mitarbeitern beschrieben [9].

Die Verbindungen **6** und **7** sind wenig luftempfindliche Feststoffe, die in Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen praktisch unlöslich sind. Sie lösen sich gut in Chloroform und Dichlormethan, wobei sie sich allerdings in wenigen Stunden zersetzen. Dabei bildet sich in größerer Menge die Distickstoff-Verbindung **5**. Von den spektroskopischen Daten von **6** und **7** (genaue Angaben im Experimentellen Teil) ist hervorzuheben, daß in den $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren nur ein Signal auftritt und damit an der trans -Anordnung der Phosphanliganden kein Zweifel besteht. Die IR-Spektren von **6** und **7** zeigen jeweils eine Bande für die N–N-Valenzschwingung bei 1960 bzw. 1880 cm^{-1} , was für eine "end-on"-Koordination des Diazoalkanliganden spricht [10]. IR-Banden in sehr ähnlicher Lage werden auch für die



Schema 2.

von Ibers [8] und Cowie [9] synthetisierten Diazoalkan-iridium-Komplexe beobachtet. Eine denkbare zusätzliche Koordination einer Carbonylgruppe von N₂C(CO₂Et)₂ oder N₂C(COMe)(COPh) am Metall schließen wir aus, da die Differenz in den C=O-Streckschwingungen von **6** bzw. **7** und den jeweiligen freien Liganden nur gering ist.

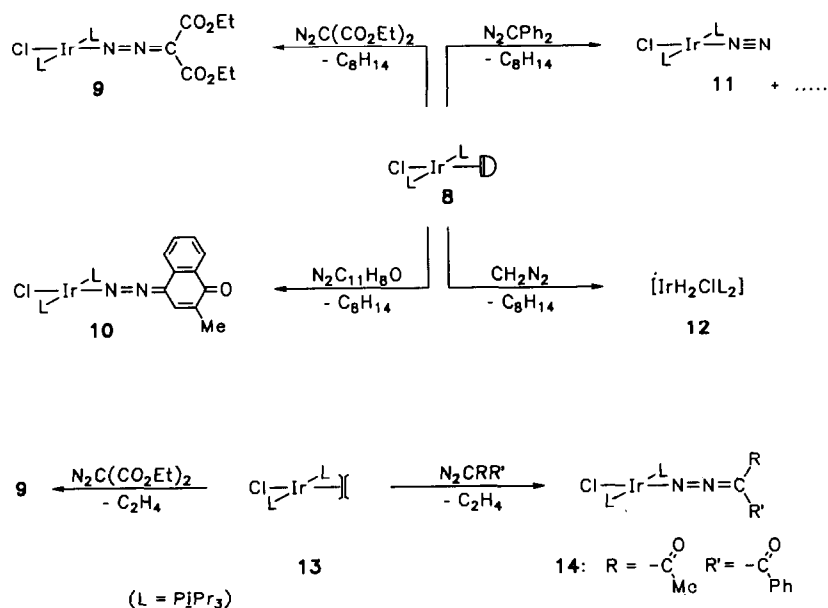
Die Umsetzungen, die mit dem Ziel durchgeführt wurden, Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung *trans*-[IrCl(N₂CRR')(PⁱPr₃)₂] darzustellen, sind in Schema 3 zusammengefaßt. Triisopropylphosphan ist im Vergleich zu Triphenylphosphan sterisch anspruchsvoller, schirmt also das Metall besser ab und könnte dadurch die Bindung Ir-N₂CRR' stabilisieren.

Der *in situ* aus [IrCl(C₈H₁₄)₂]₂ und PⁱPr₃ erzeugte Komplex *trans*-[IrCl(C₈H₁₄)(PⁱPr₃)₂] (**8**) [11] reagiert mit Diazomalonsäureester N₂C(CO₂Et)₂ in mäßiger und mit 3-Methyl-1,4-naphthochinon-1-diazid N₂C₁₁H₈O in guter Ausbeute zu den Verbindungen **9** und **10**. Diese werden in Form roter bzw. gelber, luftstabiler Feststoffe isoliert. Aus **8** und Ph₂CN₂ erhält man ein braunes, schlecht kristallisierendes Produktgemisch, in dem sich der Distickstoff-Komplex **11** [12] spektroskopisch nachweisen läßt. Die Reaktion von **8** mit Diazomethan führt, selbst bei tiefen Temperaturen, nicht zu *trans*-[IrCl(N₂CH₂)(PⁱPr₃)₂] oder *trans*-[IrCl(C₂H₄)(PⁱPr₃)₂], sondern liefert in relativ guter Ausbeute die Dihydrido-Verbindung [IrH₂Cl(PⁱPr₃)₂] (**12**), die auch aus **8** und H₂ entsteht [5a]. Offensichtlich existiert ein erheblicher Unterschied im Verhalten von **8** (das in Lösung wahrscheinlich mit

dem 14-Elektronen-Teilchen [IrCl(PⁱPr₃)₂] im Gleichgewicht steht) und **1**, da die Rhodiumverbindung mit CH₂N₂ nicht zu [RhH₂Cl(PⁱPr₃)₂], sondern zu *trans*-[RhCl(C₂H₄)(PⁱPr₃)₂] reagiert [1].

Der im Vergleich zu **8** etwas weniger labile Ethen-Komplex *trans*-[IrCl(C₂H₄)(PⁱPr₃)₂] (**13**) kann ebenfalls zur Darstellung von Diazoalkaniridium-Verbindungen dienen. Bei Einwirkung von N₂C(CO₂Et)₂ und N₂C(COMe)(COPh) auf eine Toluollösung von **13** bilden sich sehr rasch unter Verdrängung des Olefins die Komplexe **9** und **14**, die in 70–85%iger Ausbeute isoliert werden. Die Umsetzung von **13** mit Ph₂CN₂ liefert wiederum ein Produktgemisch, das die Distickstoff-Verbindung **11** enthält. Diazomethan wird von **13**, und zwar schon bei –30°C, katalytisch in C₂H₄ und N₂ zersetzt, ohne daß sich ein metallhaltiges Reaktionsprodukt (wie z. B. **11** oder **12**) nachweisen läßt. Auch bei der Reaktion von **11** mit Ph₂CN₂ oder CH₂N₂ entsteht kein Carbenkomplex.

Die spektroskopischen Daten von **9**, **10** und **14** bestätigen den in Schema 3 skizzierten Strukturvorschlag. Aus der Lage der Signale für die N₂CRR'-Kohlenstoffatome bei δ 68.2 (**9**) und 85.2 (**14**) in den ¹³C-NMR-Spektren, die sich nur wenig von derjenigen der freien Diazoalkane unterscheidet [13], schließen wir, daß keine Bindung dieses C-Atoms (z. B. im Sinn eines IrN₂C-Vierlings) an das Metall vorliegt. Die beträchtliche Erniedrigung der N–N-Valenzschwingung um ca. 200–300 cm⁻¹ gegenüber den nicht-kordinierten Diazoalkanen weist auf eine relativ starke Metall–Ligand–Rückbindung hin. Die damit einhergehenden



Schema 3.

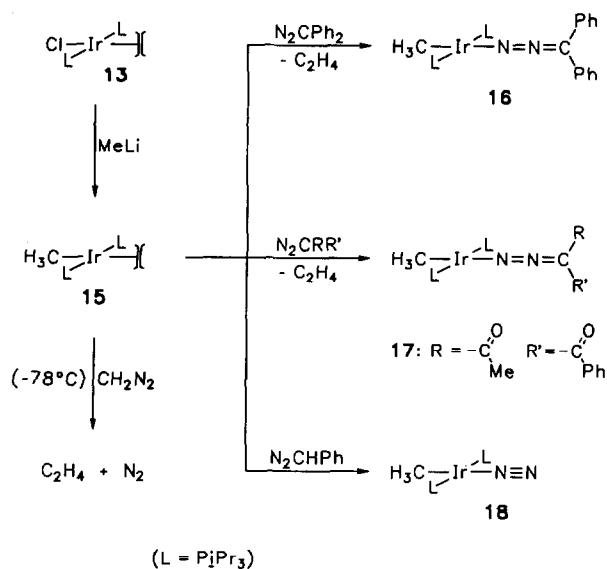
de Schwächung der N-N-Bindung ist mit derjenigen im Distickstoff-Komplex **11** vergleichbar [12].

2. Methyl- und Hydridoiridiumkomplexe mit Diazoalkan-Liganden

Mit der Synthese von *trans*- $[\text{IrCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**15**) verfolgten wir das Ziel, einen zu **13** analogen, aber elektronenreicheren Komplex zu erhalten und dessen Reaktivität gegenüber Ph_2CN_2 , CH_2N_2 und anderen Diazoalkanen zu untersuchen. Zur Herstellung von **15** eignet sich die Reaktion von **13** mit MeLi in Toluol/Ether, die praktisch quantitativ zu der Methyliridium(I)-Verbindung führt. Diese ist ein roter, sehr luftempfindlicher Feststoff, der thermisch nicht allzu stabil ist, bei -20°C jedoch längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden kann. Seine Zusammensetzung ist massenspektroskopisch gesichert. Die metallgebundene Methylgruppe ergibt im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal bei δ 1.35 und im ^{13}C -NMR-Spektrum ein solches bei δ 4.6; beidesmal ist aufgrund der Kopplung mit den zwei ^{31}P -Kernen eine Triplettaufspaltung zu beobachten. Caulton und Mitarbeiter haben in jüngster Zeit einen Ethen(methyl)iridium(I)-Komplex der Zusammensetzung $[\text{IrCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, d. h. mit drei Phosphanliganden am Zentralatom, beschrieben [14]. Die geringere Raumerfüllung von PMe_2Ph gegenüber P^iPr_3 ermöglicht in diesem Fall offensichtlich die Koordinationszahl 5 und damit eine 18-Elektronenkonfiguration am Metall.

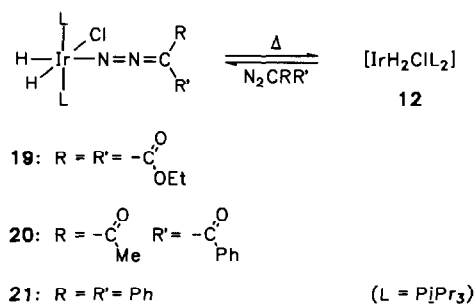
Die Umsetzungen von **15** mit CH_2N_2 , PhCHN_2 , Ph_2CN_2 , und $\text{N}_2\text{C}(\text{COMe})(\text{COPh})$ wurden bei -78°C durchgeführt und liefern unterschiedliche Produkte. Die Ergebnisse sind in Schema 4 zusammengefaßt. Bemerkenswert ist, daß Diphenyldiazomethan, das mit **13** zu *trans*- $[\text{IrCl}(\text{N}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**11**) und einigen weiteren Verbindungen reagiert, bei Einwirkung auf **15** in 83%iger Ausbeute den Diazoalkan-Komplex **16** bildet. Es handelt sich dabei um einen grünen, luftempfindlichen Feststoff, der in Benzol gut löslich ist und dessen spektroskopische Daten die *trans*-Konfiguration und die Bindung des intakten Ph_2CN_2 -Liganden am Metall belegen. Wir führen die größere Stabilität von **16** gegenüber dem hypothetischen (bisher nicht gefaßten) Analogon *trans*- $[\text{IrCl}(\text{N}_2\text{CPh}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ darauf zurück, daß die Methylgruppe als guter σ -Donor die Elektronendichte am Zentralatom erhöht und hierdurch die Ir-N $_2$ CPh $_2$ -Rückbindung stärkt. Im Gegensatz zu Ph_2CN_2 reagiert Phenyldiazomethan mit **15** zu dem Distickstoff-Komplex **18**, der sich als gelber, sehr oxidationsempfindlicher Feststoff in 68%iger Ausbeute isolieren läßt. Seine spektroskopischen Daten sind im Experimentalteil angegeben.

Um für die Reaktionen mit Alkenen nicht nur



Schema 4.

quadratisch-planare sondern auch oktaedrische Diazoalkaniridium-Komplexe einsetzen zu können, wurde ebenfalls die Dihydrido-Verbindung **12** mit $\text{N}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2$, $\text{N}_2\text{C}(\text{COMe})(\text{COPh})$ und Ph_2CN_2 umgesetzt. In allen Fällen erhält man mit Ausbeuten von 65–80% die erwarteten Dihydrido(diazoalkan)-Komplexe **19–21** (Schema 5). Es sind im Gegensatz zu den Verbindungen **16** und **17** ziemlich luftbeständige Feststoffe, die sich in den meisten organischen Solvenzien gut lösen und in Lösung auch erstaunlich stabil sind. In den bei Raumtemperatur aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren fallen die stark verbreiterten Hydridsignale bei *ca.* δ 22–25 auf, deren chemische Verschiebung außerdem temperaturabhängig ist. Nach dem in Schema 5 gezeigten Strukturvorschlag besitzen die Komplexe **19–21** zwei chemisch unterschiedliche Hydridliganden, die somit auch zwei getrennte Signale im ^1H -NMR-Spektrum liefern sollten. Diese sind bei -60°C in d_8 -Toluol zu beobachten. Bei Temperaturerhöhung verbreitern sie sich, fallen bei -20°C (**19**) bzw. -10°C



Schema 5.

(20) zusammen und erfahren eine deutliche Hochfeldverschiebung in Richtung der Resonanz der Ausgangsverbindung 12. Bei weiterem Erwärmen nimmt die Signalschärfe wieder zu, so daß z. B. im Spektrum von 19 bei 60°C eine eindeutige Triplettaufspaltung zu erkennen ist.

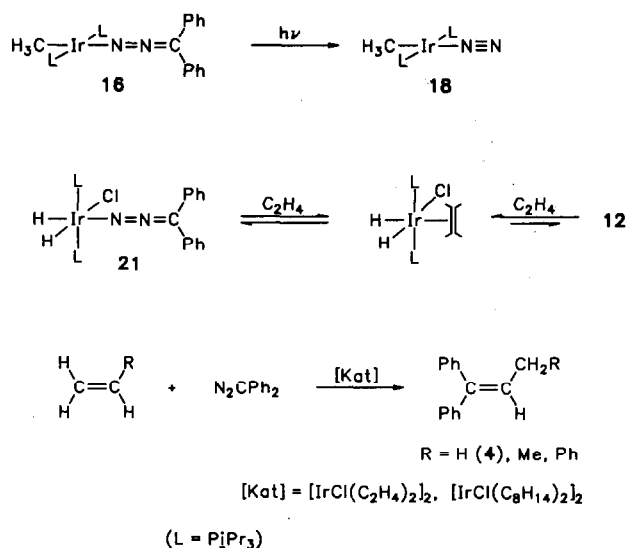
Zur Erklärung dieser Befunde nehmen wir an, daß in Lösung ein sich sehr rasch einstellendes Gleichgewicht zwischen dem Dihydrido(diazoalkan)-Komplex (19, 20, 21) und dem Edukt 12 sowie freiem Diazoalkan vorliegt und sich dieses Gleichgewicht bei Temperaturerhöhung nach rechts, d. h. in Richtung von 12 und $\text{N}_2\text{CRR}'$, verschiebt. Die Hydridliganden werden so scheinbar äquivalent. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt am schnellsten für die Verbindung 21, deren Hydridsignal schon bei Raumtemperatur relativ scharf ist. Wahrscheinlich ist die Rückbindung vom Metall zum Diazoalkanderivat schwächer für N_2CPh_2 als für $\text{N}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ und $\text{N}_2\text{C}(\text{COMe})(\text{CO-Ph})$, so daß im Fall von 21 auch leichter eine Dissoziation eintritt.

Die ^{31}P -NMR-Spektren von 19–21 sind ebenfalls temperaturabhängig. Unter off-resonance-Bedingungen beobachtet man bei Raumtemperatur mehr oder weniger breite Multipletts, die bei Abkühlung an Schärfe gewinnen und bei ca. -60°C eine tripletartige Struktur liefern. Das vor allem für 19 und 20 gut zu erkennende Aufspaltungsmuster läßt auf geringe Unterschiede in den Kopplungskonstanten zwischen Phosphor und den beiden metallgebundenen Wasserstoffatomen schließen.

3. Reaktivitätsstudien

Im Hinblick auf die Untersuchung des Mechanismus der in der Einleitung (siehe Schema 1) beschriebenen katalytischen Olefinsynthese interessierte es uns, ob die in dieser Arbeit isolierten Diazoalkaniridium-Verbindungen thermisch oder photochemisch N_2 eliminieren und Carbenkomplexe des Typs $\text{trans}[\text{IrX}(\text{=CCR}')(\text{P}^i\text{P}^j)_2]$ bilden. Curtis und Mitarbeiter hatten kürzlich gezeigt, daß bei längerem Erhitzen von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}]_2(\mu\text{-N}_2\text{CPh}_2)$ unter N_2 -Abspaltung der verbrückte Carbenkomplex $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}]_2(\mu\text{-CPh}_2)$ entsteht [15]; über die Umwandlung labiler Diazoalkan-Metallverbindungen in Carbenkomplexe wurde schon früher berichtet [10b].

Beim Erwärmen benzolischer Lösungen von 9 oder 16 am Rückfluß lassen sich die Ausgangsverbindungen nahezu quantitativ zurückgewinnen. Lediglich die Bildung geringer Mengen der entsprechenden $\text{Ir}(\text{N}_2)$ -Komplexe 11 und 18 ist IR-spektroskopisch nachweisbar. Auch bei zweistündiger Bestrahlung von 9 in C_6H_6 mit einer 450 W-Lampe bilden sich nur Spuren von 11;



Schema 6.

der Rest des Ausgangsmaterials liegt unverändert vor. Die Photolyse von 16 liefert im Gegensatz dazu bereits nach einer Stunde nahezu quantitativ den Distickstoff-Komplex 18. Ein ähnliches Verhalten findet man bei der Rhodiumverbindung $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{N}_2\text{CPh}_2)(\text{P}^i\text{P}^j_3)_2]$ (3), deren Thermolyse oder Photolyse hauptsächlich zu $\text{trans}[\text{RhCl}(\text{N}_2)(\text{P}^i\text{P}^j_3)_2]$ führt [6,16].

Die Komplexe 9 und 16 sind nicht nur thermisch recht stabil, sondern auch gegenüber Ethen weitgehend inert. Erwärmt man mit Ethen gesättigte Lösungen von 9 oder 16 auf 80°C, so kann selbst nach 2 Stunden keine Veränderung beobachtet werden.

Anders verhält sich jedoch die Verbindung 21. Beim Einleiten von C_2H_4 in eine Toluollösung des Dihydrido-Komplexes hellt sich die zuvor tiefviolette Lösung auf, ohne daß allerdings eine Gasentwicklung eintritt. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum kann man auf ein Gleichgewicht zwischen 21 und $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}^i\text{P}^j_3)_2]$ (22) schließen (Schema 6). Bei -60°C (in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$) liegt das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite der Dihydrido(ethen)-Verbindung, die—wie ein unabhängiges Experiment zeigt—auch aus 12 und C_2H_4 zugänglich ist. Obwohl die erwähnten Beobachtungen andeuten, daß 22 thermodynamisch etwas stabiler als 21 ist, erhält man beim Durchleiten eines schwachen Argonstroms durch eine Lösung von 22, die noch Ph_2CN_2 enthält, quantitativ den Komplex 21 zurück.

Da die Versuche zur Isolierung von 22 scheiterten, wurde die Verbindung NMR-spektroskopisch charakterisiert. Im Raumtemperatur- ^1H -NMR-Spektrum erscheinen nur für die Phosphanprotonen scharfe Signale; dabei weist das quartettähnliche Aufspaltungsmuster für die PCHCH_3 -Wasserstoffatome auf

die *trans*-Stellung der P^iPr_3 -Liganden hin. Die C_2H_4 -Protonen liefern ein breites Signal bei δ ca. 3.5–4.0, das sich bei zunehmendem Ethen-Überschuß zu tieferem Feld in Richtung der Resonanz von freiem Ethen verschiebt. Diese Verschiebung beobachtet man auch bei Zugabe von Ph_2CN_2 zu einer Lösung von **22** in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$; sie läßt auf einen raschen Austausch von koordiniertem und freiem Ethen schließen. Aufgrund dieses Vorgangs sind auch die Resonanzsignale der Hydrid-Protonen im ^1H -NMR- und der Phosphankerne im ^{31}P -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur sehr breit.

Bei -60°C zeigen die Spektren erwartungsgemäß ein anderes Bild. Für die Protonen des koordinierten Ethens findet man jetzt ein etwas verbreitertes Singulett bei δ 2.05, wobei die Verbreiterung vermutlich auf einer gehinderten Rotation um die $\text{Ir}-\text{C}_2\text{H}_4$ -Bindungsachse und nicht auf einem Austausch mit überschüssigem freiem Ethen beruht. Dieses liefert ein scharfes Signal bei δ 5.26. Die Hydridresonanzen erscheinen bei -60°C sehr gut getrennt (δ –10.04 und –25.83, jeweils ein Dublett-von-Tripletts), womit eine *cis*-Position der Hydridliganden (mit *trans*-Stellung zu Cl und C_2H_4) angezeigt ist. Im Tieftemperatur- ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man ein Singulett bei δ 16.8, welches unter off-resonance-Bedingungen eine Aufspaltung zu einem etwas breiten Triplett erfährt.

Erwärmt man das Gleichgewichtsgemisch von **21** und **22** für eine Stunde auf 70°C , so kann man die Bildung geringer Mengen von 1.1-Diphenylpropen (**4**) neben Spuren des quadratisch-planaren Ethen-Komplexes **13** nachweisen. Ergänzt wird diese Beobachtung noch dadurch, daß bei der Umsetzung von Ph_2CN_2 mit C_2H_4 in Benzol bei 70°C in Gegenwart von **13** als Katalysator in ca. 10% Ausbeute das trisubstituierte Olefin **4** entsteht.

Wesentlich reaktiver als **13**, **21** oder **22** gegenüber Gemischen aus Ethen und Diphenyldiazomethan sind die Phosphan-freien Iridiumkomplexe $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ und $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$. Leitet man durch eine auf 40°C erwärmte Toluol- oder Hexan-Lösung von $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ oder $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ einen schwachen Strom von Ethen und tropft gleichzeitig eine Lösung von Ph_2CN_2 zu, so findet eine lebhafte Gasentwicklung statt. Außerdem färbt sich die Lösung dunkelbraun. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile und chromatographischer Reinigung des Rückstands isoliert man **4** als farbloses Pulver, wobei 1 mmol der Iridiumverbindung ca. 3 mmol des Olefins ergibt.

Die Bildung von **4** aus C_2H_4 , Ph_2CN_2 und einer katalytischen Menge von $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ läuft selbst bei 0°C , allerdings mit erheblich verminderter Geschwindigkeit, ab. Erhöht man die Temperatur auf 60°C , so tritt ein rascher Abbau des Bis(ethen)-Kom-

plexes ein; gleichzeitig entsteht neben **4** auch Diphenylmethan und 1.1-Diphenylcyclopropan. Beim Verfolgen der Reaktion im NMR-Rohr kann außer **4**, Ph_2CH_2 , $\text{cyclo-C}_3\text{H}_4\text{Ph}_2$ und $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ kein weiteres metallorganisches Derivat nachgewiesen werden. Der nach Abziehen der organischen Produkte verbleibende braune Rückstand enthält kein metallgebundenes Ethen. Bei Zugabe von Triisopropylphosphan (im Verhältnis $\text{P}^i\text{Pr}_3/\mathbf{23} = 4/1$) zu dem Rückstand erhält man ein Produktgemisch, in dem sich weder *trans*- $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**13**) noch *trans*- $[\text{IrCl}(\text{C}(\text{Ph})_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ nachweisen läßt.

Erfolglos hinsichtlich der Aufklärung des Mechanismus der Olefinsynthese blieben auch die Versuche mit Propen, Styrol und Cyclohexen an Stelle von C_2H_4 als Ausgangsverbindung. Bei diesen Umsetzungen wurde der recht labile Komplex $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ mit dem betreffenden Olefin versetzt und zu dem so erhaltenen Reaktionsgemisch bei 40°C eine verdünnte Lösung von Diphenyldiazomethan zugetropft. Im Fall von Propen und Styrol bilden sich 1,1-Diphenylbuten bzw. 1,1,3-Triphenylpropen, wobei die Ausbeute bei ca. 2 mmol Olefin pro 1 mmol des eingesetzten Bis(cycloocten)-Komplexes liegt. Bei Verwendung von Cyclohexen kann kein entsprechendes Kupplungsprodukt beobachtet werden.

Durch Zugabe von Co-Liganden wie z.B. P^iPr_3 , $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ oder Pyridin zu Lösungen von $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ in Toluol läßt sich keine Erhöhung der Umsatzzahlen der Olefinbildung erreichen. Je mehr Phosphan, Phosphit oder Pyridin zu Lösungen, die C_2H_4 und Ph_2CN_2 enthalten, zugegeben wird, umso mehr nimmt die Ausbeute von **4** ab. Ähnliche Beobachtungen wurden auch mit $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ als Katalysator gemacht [6,16]. Alle bisher erhaltenen Befunde deuten darauf hin, daß Neutralliganden wie PR_3 , $\text{P}(\text{OR})_3$ oder Pyridin die für die C–C-Verknüpfung benötigten Koordinationsstellen am Metall besetzen und möglicherweise auch durch ihren elektronischen Einfluß die Bildung der notwendigen Zwischenverbindungen verhindern. Wir bemühen uns gegenwärtig darum, durch Trägerfixierung standfestere Katalysatoren zu erhalten und an Stelle von Rhodium und Iridium auch andere Metalle zu verwenden.

4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Schlenkrohrtechnik unter Argon und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen *trans*- $[\text{IrCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (**5**) [17], $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ [18], $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**12**) [5a,19], *trans*- $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**13**) [20], $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ [21], PhCHN_2 [22], Ph_2CN_2 [23], $\text{N}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ [24] und $\text{N}_2\text{C}(\text{COMe})(\text{COPh})$ [24] wur-

den nach Literaturangaben hergestellt. P^iPr_3 war ein Handelsprodukt der Firma Strem, 3-Methyl-1,4-naphthochinon-1-diazid wurde uns dankenswerterweise von dem Arbeitskreis Prof. W. Adam (Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg) überlassen. Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte durch DTA. NMR: Varian EM 360 L, Jeol FX 90 Q und Bruker AC 200. IR: Perkin-Elmer 397 und 1420. Massenspektren: Varian MAT CH 7.

4.1. Synthese von $\text{trans-[IrCl}\{N_2C(\text{CO}_2\text{Et})_2\}(PPh_3)_2]$ (6)

Eine Lösung von 60 mg (0.08 mmol) **5** in 7 ml Benzol wird unter Rühren mit 15 mg (0.08 mmol) $N_2C(\text{CO}_2\text{Et})_2$ versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens abgezogen, der Rückstand mit Pentan gewaschen und aus $\text{CHCl}_3/\text{Toluol}$ (1/4) umkristallisiert. Beim Stehenlassen der Chloroform/Toluol-Lösung bei -78°C bilden sich rotviolette Kristalle, die abfiltriert, mehrmals mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 43 mg (57%); Schmp. 170°C (Zers.). (Gef.: C, 54.26; H, 4.25; N, 2.86. $\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{ClIrN}_2\text{O}_4\text{P}_2$ ber.: C, 55.04; H, 4.30; N, 2.99%). IR (KBr): $\nu(N_2) = 1960$, $\nu(\text{CO}_2\text{Et}) = 1725\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 7.5$ (m, C_6H_5), 3.92 [q, $J(\text{H-H}) = 7.0$ Hz, CH_2CH_3], 1.16 [t, $J(\text{H-H}) = 7.0$ Hz, CH_2CH_3]. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 36.2 MHz): $\delta = 13.7$ (s).

4.2. Synthese von $\text{trans-[IrCl}\{N_2C(\text{COMe})(\text{COPh})\}(PPh_3)_2]$ (7)

Analog wie für **6** beschrieben, ausgehend von 60 mg (0.08 mmol) **5** und 16 mg (0.08 mmol) $N_2C(\text{COMe})(\text{COPh})$. Nach Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{Ether}$ (1/3) bei -30°C erhält man schwarzviolette Plättchen. Ausbeute 56 mg (75%); Schmp. 168°C (Zers.). (Gef.: C, 58.31; H, 4.13; N, 2.87. $\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{ClIrN}_2\text{O}_2\text{P}_2$ ber.: C, 58.75; H, 4.07; N, 2.98%). IR (KBr): $\nu(N_2) = 1880$, $\nu(\text{C=O}) = 1609\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 7.4$ (m, br, C_6H_5), 2.28 (s, CH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 36.2 MHz): $\delta = 13.1$ (s).

4.3. Synthese von $\text{trans-[IrCl}\{N_2C(\text{CO}_2\text{Et})_2\}(P^iPr_3)_2]$ (9)

Eine Suspension von 88 mg (0.10 mmol) $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ in 7 ml Pentan wird unter Rühren mit 77 μl (0.40 mmol) P^iPr_3 versetzt. Es entsteht eine gelbe Lösung, zu der man nach Abkühlen auf 0°C 36 mg (0.20 mmol) $N_2C(\text{CO}_2\text{Et})_2$ hinzugibt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch 30 min gerührt, das Solvens im Vakuum abdestilliert und der ölige Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen. Nach Umkristallisation aus Toluol/Pentan (1/3) bei -78°C erhält man einen roten luftstabilen Feststoff. Ausbeute

34 mg (23%); Schmp. 181°C (Zers.). (Gef.: C, 41.24; H, 7.33; N, 3.81. $\text{C}_{25}\text{H}_{52}\text{ClIrN}_2\text{O}_4\text{P}_2$ ber.: C, 40.89; H, 7.14; N, 3.82%). IR (KBr): $\nu(N_2) = 1930$, $\nu(\text{CO}_2\text{Et}) = 1730\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 4.24$ [q, $J(\text{H-H}) = 7.0$ Hz, CH_2CH_3], 2.52 (m, PCHCH_3), 1.25 [dvt, $N = 13.8$, $J(\text{H-H}) = 7.0$ Hz, PCHCH_3], 1.12 [t, $J(\text{H-H}) = 7.0$ Hz, CH_2CH_3]. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50.3 MHz): $\delta = 156.9$ (s, CO_2Et), 68.2 (s, CN_2), 59.5 (s, CH_2CH_3), 23.4 [vt, $N = 25.6$ Hz, PCHCH_3], 19.7 (s, PCHCH_3), 15.0 (s, CH_2CH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): $\delta = 28.2$ (s). Für einen zweiten Syntheseweg von **9** siehe Vorschrift 4.8.

4.4. Synthese von $\text{trans-[IrCl}(N_2C_{11}H_8O)(P^iPr_3)_2]$ (10)

Analog wie für **9** beschrieben, ausgehend von 88 mg (0.10 mmol) $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$, 77 μl (0.40 mmol) P^iPr_3 und 36 mg (0.20 mmol) 3-Methyl-1,4-naphthochinon-1-diazid $N_2C_{11}H_8O$ in 7 ml Toluol. Nach Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{Pentan}$ (1/5) bei -30°C erhält man einen ockergelben luftstabilen Feststoff. Ausbeute 88 mg (60%); Schmp. 161°C (Zers.). (Gef.: 48.06; H, 6.88; N, 3.48. $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{ClIrN}_2\text{OP}_2$ ber.: C, 47.56; H, 6.88; N, 3.83%). IR (KBr): $\nu(N_2) = 1820$, $\nu(\text{C=O}) = 1612\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 7.40$ (m, Olefin-H), 7.20 (m, Aryl-H), 2.56 [d, $J(\text{H-H}) = 6.1$ Hz, Ring- CH_3], 2.50 (m, PCHCH_3), 1.32 [dvt, $N = 13.8$, $J(\text{H-H}) = 7.6$ Hz, PCHCH_3]. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 36.2 MHz): $\delta = 26.2$ (s).

4.5. Reaktion von $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$, P^iPr_3 und Ph_2CN_2

Analog wie für **9** beschrieben, ausgehend von 88 mg (0.10 mmol) $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$, 77 μl (0.40 mmol) P^iPr_3 und 39 mg (0.20 mmol) Ph_2CN_2 in 7 ml Pentan. Die Zugabe von Ph_2CN_2 erfolgt bei -78°C . Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und 1 h Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Ether bei -78°C umkristallisiert. Der erhaltene gelbe Feststoff wird IR- und $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch als $\text{trans-[IrCl}(N_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**11**) [**12**] charakterisiert. Ausbeute 23 mg (20%).

4.6. Reaktion von $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$, P^iPr_3 und CH_2N_2

Analog wie für **9** beschrieben, ausgehend von 88 mg (0.10 mmol) $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$, 77 μl (0.40 mmol) P^iPr_3 (beides in 7 ml Pentan) und 1.00 mmol CH_2N_2 . Das Diazomethan wird als etherische Lösung bei -78°C zugetropft. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur tritt eine heftige Gasentwicklung ein. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein öliges Rückstand, der aus Pentan bei -78°C umkristallisiert wird. Der erhaltene gelbe Feststoff wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**12**) [**5a**,**19**] identifiziert. Ausbeute 44 mg (40%).

4.7. Synthese von $\text{trans-[IrCl}\{N_2C(\text{COMe})(\text{COPh})\}-(P^iPr_3)_2]$ (14)

Eine Lösung von 58 mg (0.10 mmol) **13** in 7 ml Toluol wird mit 19 mg (0.10 mmol) $N_2C(\text{COMe})(\text{COPh})$ versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird abgezogen, der Rückstand nacheinander mit kleinen Portionen Toluol und Hexan (jeweils 0°C) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält ein dunkelgrünes, luftstabiles Kristallpulver. Ausbeute 52 mg (67%); Schmp. 164°C (Zers.). (Gef.: C, 45.79; H, 6.87; N, 3.74. $C_{28}H_{50}ClIrN_2O_2P_2$ ber.: C, 45.67; H, 6.84; N, 3.80%). MS (70 eV): m/z (I_r) = 736 (0.1) [M^+], 548 (2) [$M^+ - N_2C(\text{COMe})(\text{COPh})$]. IR (KBr): $\nu(N_2) = 1860$, $\nu(C=O) = 1610$ cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 7.45$ (m, C_6H_5), 2.99 (s, COCH_3), 2.46 (m, PCHCH_3), 1.17 [dvt, $N = 14.1$, $J(\text{H-H}) = 6.8$ Hz, PCHCH_3]. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50.3 MHz): $\delta = 184.3$ (s, COPh), 181.3 (s, COCH_3), 143.8, 132.1, 129.3, 128.1 (jeweils s, C_6H_5), 85.2 (s, CN_2), 27.4 (s, COCH_3), 23.4 [vt, $N = 25.6$ Hz, PCHCH_3], 19.7 (s, PCHCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): $\delta = 27.1$ (s).

4.8. Reaktion von $\text{trans-[IrCl}(C_2H_4)(P^iPr_3)_2]$ (13) mit $N_2C(\text{CO}_2\text{Et})_2$

Analog wie für **14** beschrieben, ausgehend von 58 mg (0.10 mmol) **13** und 18 mg (0.10 mmol) $N_2C(\text{CO}_2\text{Et})_2$ in 7 ml Toluol. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur, Abziehen des Solvens im Vakuum und mehrmaligem Waschen des Rückstandes mit Hexan (0°C) erhält man einen roten Feststoff, der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als $\text{trans-[IrCl}\{N_2C(\text{CO}_2\text{Et})_2\}(P^iPr_3)_2]$ (**9**) identifiziert wird. Ausbeute 65 mg (85%).

4.9. Reaktion von $\text{trans-[IrCl}(C_2H_4)(P^iPr_3)_2]$ (13) mit Ph_2CN_2

Eine Lösung von 58 mg (0.10 mmol) **13** in 7 ml Toluol wird mit 19 mg (0.10 mmol) Ph_2CN_2 versetzt und 3 h bei 60°C gerührt. Nach Abkühlen auf 25°C werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der gelbbraune ölige Rückstand wird in ca. 3 ml Toluol gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (neutral, Aktiv.Stufe V, Säulenhöhe 8 cm) chromatographiert. Eluieren mit Toluol und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum liefert einen gelben Feststoff, der aus Hexan bei -78°C umkristallisiert und als $\text{trans-[IrCl}(N_2)(P^iPr_3)_2]$ (**11**) identifiziert wird. Ausbeute 36 mg (60%).

4.10. Reaktion von $\text{trans-[IrCl}(C_2H_4)(P^iPr_3)_2]$ (13) mit CH_2N_2

Eine Lösung von 58 mg (0.10 mmol) **13** in 7 ml Toluol wird bei -78°C mit einer etherischen Lösung von CH_2N_2 (0.50 mmol) versetzt. Beim Erwärmen auf

-30°C tritt eine heftige Gasentwicklung ein. Nach weiterer Temperaturerhöhung auf 25°C wird das Solvens im Vakuum abgezogen, der orangegelbe Rückstand mit wenig Hexan (0°C) gewaschen und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als **13** charakterisiert. Ausbeute 55 mg (95%).

4.11. Synthese von $\text{trans-[IrCH}_3(C_2H_4)(P^iPr_3)_2]$ (15)

Eine Lösung von 116 mg (0.20 mmol) **13** in 7 ml Toluol wird mit 0.2 ml einer 1.0 N Lösung von Methyl-lithium in Ether versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit ca. 10 ml Pentan extrahiert. Der Extrakt wird wiederum zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Hexan bei -78°C umkristallisiert. Man erhält einen roten, sehr luftempfindlichen Feststoff. Ausbeute 102 mg (92%). MS (70 eV): m/z (I_r) = 557 (0.1) [M^+]. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 2.23$ (m, PCHCH_3), 1.70 [t, $J(\text{P-H}) = 3.8$ Hz, C_2H_4], 1.35 [t, $J(\text{P-H}) = 9.5$ Hz, IrCH_3], 1.09 [dvt, $N = 13.2$, $J(\text{H-H}) = 6.0$ Hz, PCHCH_3]. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50.3 MHz): $\delta = 26.4$ (s, C_2H_4), 20.5 [vt, $N = 22.6$ Hz, PCHCH_3], 20.3 (s, PCHCH_3), 4.6 [t, $J(\text{P-C}) = 9.1$ Hz, IrCH_3]. $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): $\delta = 22.1$ (s).

4.12. Synthese von $\text{trans-[IrCH}_3(N_2CPh_2)(P^iPr_3)_2]$ (16)

Eine auf -78°C gekühlte Lösung von 84 mg (0.15 mmol) **15** in 7 ml Ether wird unter Rühren mit 29 mg (0.15 mmol) Ph_2CN_2 versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch noch 40 min gerührt, das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand aus 2 ml Hexan bei -78°C umkristallisiert. Man erhält ein dunkelgrünes, sehr luftempfindliches Kristallpulver. Ausbeute 90 mg (83%). (Gef.: C, 53.11; H, 7.65; Ir, 26.90; N, 3.71. $C_{32}H_{55}IrN_2P_2$ ber.: C, 53.24; H, 7.68; Ir, 26.62; N, 3.88%). MS (70 eV): m/z (I_r) = 722 (0.1) [M^+]. IR: $\nu(N_2)$ nicht lokalisierbar. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 7.15$ (m, C_6H_5), 2.45 (m, PCHCH_3), 2.03 [t, $J(\text{P-H}) = 7.4$ Hz, IrCH_3], 1.27 [dvt, $N = 12.9$, $J(\text{H-H}) = 7.1$ Hz, PCHCH_3]. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50.3 MHz): $\delta = 128.0$, 125.9, 125.3, 122.7 (jeweils s, C_6H_5), 69.1 (s, CN_2), 23.7 [vt, $N = 24.0$ Hz, PCHCH_3], 19.9 (s, PCHCH_3), -7.1 [t, $J(\text{P-C}) = 8.1$ Hz, IrCH_3]. $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): $\delta = 26.1$ (s).

4.13. Synthese von $\text{trans-[IrCH}_3\{N_2C(\text{COMe})(\text{COPh})\}-(P^iPr_3)_2]$ (17)

Eine auf -78°C gekühlte Lösung von 84 mg (0.15 mmol) **15** in 7 ml Hexan wird mit 29 mg (0.15 mmol) $N_2C(\text{COMe})(\text{COPh})$ versetzt. Nach Erwärmen auf -20°C bildet sich ein grüner Niederschlag, der abfiltriert, mehrmals mit Hexan (-20°C) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 86 mg (80%). (Gef.: C, 48.76; H, 7.47; N, 3.65. $C_{29}H_{53}IrN_2O_2P_2$ ber.: C,

48.65; H, 7.46; N, 3.91%). IR (KBr): $\nu(\text{N}_2) = 1837$, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1605 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): $\delta = 7.48$ (m, C_6H_5), 3.02 (s, COCH_3), 2.30 (m, PCHCH_3), 1.29 [t, $J(\text{P-H}) = 7.0 \text{ Hz}$, IrCH_3], 1.14 [dvt, $N = 13.5$, $J(\text{H-H}) = 7.3 \text{ Hz}$, PCHCH_3]. $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): $\delta = 26.1$ (s).

4.14. Synthese von $\text{trans-}[\text{IrCH}_3(\text{N}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (18)

Eine auf -78°C gekühlte Lösung von 84 mg (0.15 mmol) **15** in 7 ml Toluol wird unter Rühren mit 18 mg (0.15 mmol) PhCHN_2 versetzt und danach langsam auf 0°C erwärmt. Dabei findet eine schwache Gasentwicklung statt. Nach nochmaliger Zugabe von 18 mg (0.15 mmol), PhCHN_2 bildet sich eine gelbe Lösung, die im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit wird. Die Umkristallisation aus Hexan bei -78°C liefert einen gelben, sehr luftempfindlichen Feststoff. Ausbeute 57 mg (68%). IR (KBr): $\nu(\text{N}_2) = 2057 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60 MHz): $\delta = 2.49$ (m, PCHCH_3), 1.32 [dvt, $N = 13.6$, $J(\text{H-H}) = 7.0 \text{ Hz}$, PCHCH_3], 0.57 [t, $J(\text{P-H}) = 8.0 \text{ Hz}$, IrCH_3]. $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): $\delta = 33.2$ (s).

4.15. Reaktion von $\text{trans-}[\text{IrCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (15) mit CH_2N_2

Eine Lösung von 84 mg (0.15 mmol) **15** in 7 ml Ether wird bei -78°C mit einer etherischen Lösung von CH_2N_2 (0.70 mmol) versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur tritt eine heftige Gasentwicklung ein. Nach Abziehen des Solvens verbleibt ein roter Rückstand, der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als **15** identifiziert wird.

4.16. Synthese von $[\text{IrH}_2\text{Cl}\{\text{N}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (19)

(a) Eine Lösung von 50 mg (0.09 mmol) **12** in 7 ml Toluol wird mit 17 mg (0.09 mmol) $\text{N}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand aus Toluol/Hexan (1/3) bei -78°C umkristallisiert. Man erhält einen gelben mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 48 mg (72%).

(b) Durch eine auf 60°C erwärmte Lösung von 76 mg (0.10 mmol) **9** in 50 ml Toluol leitet man 40 min einen schwachen Wasserstoffstrom. Nach Abkühlen, Abziehen des Solvens im Vakuum und Umkristallisation des Rückstands wie unter (a) angegeben erhält man ein gelbes Kristallpulver. Ausbeute 45 mg (58%); Schmp. 116°C (Zers.). (Gef.: C, 40.68; H, 6.93; N, 3.66. $\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{ClIrN}_2\text{O}_4\text{P}_2$ ber.: C, 40.78; H, 7.39; N, 3.80 %). IR (KBr): $\nu(\text{IrH}) = 2195$, $\nu(\text{N}_2) = 1950$, $\nu(\text{CO}_2\text{Et}) = 1745 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 90 MHz, 25°C): $\delta = 3.96$ [q, $J(\text{H-H}) = 7.0 \text{ Hz}$, CH_2CH_3], 2.20 (m, PCHCH_3), 1.08 [dvt, $N = 13.6$, $J(\text{H-H}) = 7.1 \text{ Hz}$,

PCHCH_3], 0.97 [t, $J(\text{H-H}) = 7.0 \text{ Hz}$, CH_2CH_3], -21.18 (m, br, IrH). $^1\text{H-NMR}$ im Hochfeldbereich bei unterschiedlichen Temperaturen ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 90 MHz): $\delta = -27.78$ [t, $J(\text{P-H}) = 13.0 \text{ Hz}$] bei $+60^\circ\text{C}$; $\delta = -18.85$ (m, br) bei -20°C ; $\delta = -19.40$ und -14.70 [jeweils dt, br, $J(\text{P-H}) = 12.0$, $J(\text{H-H}) = 5.0 \text{ Hz}$] bei -60°C . $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz, 25°C): $\delta = 34.2$ (s; m, br in off-resonance); bei -60°C in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$: $\delta = 29.0$ (s; t, br in off-resonance).

4.17. Synthese von $[\text{IrH}_2\text{Cl}\{\text{N}_2\text{C}(\text{COMe})(\text{COPh})\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (20)

(a) Analog wie für **19** beschrieben, ausgehend von 50 mg (0.09 mmol) **12** und 17 mg (0.09 mmol) $\text{N}_2\text{C}(\text{COMe})(\text{COPh})$ in 7 ml Toluol. Nach Umkristallisation aus Ether bei -78°C erhält man einen orangefarbenen Feststoff. Ausbeute 53 mg (79%).

(b) Analog wie für **19** unter (b) beschrieben, ausgehend von 55 mg (0.08 mmol) **14**. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff. Ausbeute 43 mg (76%); Schmp. 80°C (Zers.). (Gef.: C, 45.24; H, 6.84; N, 3.44. $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{ClIrN}_2\text{O}_2\text{P}_2$ ber.: C, 45.55; H, 7.10; N, 3.79%). IR (KBr): $\nu(\text{IrH}) = 2237$, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1634 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{N}_2)$ nicht lokalisierbar. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 90 MHz): $\delta = 7.40$ (m, C_6H_5), 2.47 (s, COCH_3), 2.15 (m, PCHCH_3), 1.00 [dvt, $N = 14.1$, $J(\text{H-H}) = 7.1 \text{ Hz}$, PCHCH_3], -19.23 (m, br, IrH). $^1\text{H-NMR}$ im Hochfeldbereich bei unterschiedlichen Temperaturen ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 90 MHz): $\delta = -26.78$ (s, br) bei $+80^\circ\text{C}$; $\delta = -18.40$ (m, br) bei -10°C ; $\delta = -19.10$ und -13.95 [jeweils dt, br, $J(\text{P-H}) = 13.2$, $J(\text{H-H}) = 5.1 \text{ Hz}$] bei -50°C . $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz, 25°C): $\delta = 35.9$ (s; m, br in off-resonance); bei -60°C in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$: $\delta = 28.8$ (s; t, br in off-resonance).

4.18. Synthese von $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{N}_2\text{CPh}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (21)

Analog wie für **19** beschrieben, ausgehend von 50 mg (0.09 mmol) **12** und 17 mg (0.09 mmol) Ph_2CN_2 in 7 ml Toluol. Nach Umkristallisation aus Aceton bei -78°C erhält man einen dunkelvioletten Feststoff. Ausbeute 43 mg (64%); Schmp. 43°C (Zers.). (Gef.: C, 50.54; H, 7.48; N, 3.46. $\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{ClIrN}_2\text{P}_2$ ber.: C, 50.08; H, 7.32; N, 3.77%). IR (KBr): $\nu(\text{IrH}) = 2220$, $\nu(\text{N}_2) = 1990 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60 MHz): $\delta = 7.20$ (m, C_6H_5), 2.28 (m, PCHCH_3), 1.11 [dvt, $N = 13.2$, $J(\text{H-H}) = 7.1 \text{ Hz}$, PCHCH_3], -25.20 [t, $J(\text{P-H}) = 15.2 \text{ Hz}$, IrH]. $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): $\delta = 38.4$ (s; t in off-resonance).

4.19. Reaktion von $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{N}_2\text{CPh}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (21) mit Ethylen

Eine Lösung von 40 mg (0.05 mmol) **21** in 0.5 ml $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ wird mit Ethylen gesättigt und auf -60°C gekühlt. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren weisen auf

das Vorliegen von $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**22**) hin. Leitet man einen schwachen Argonstrom für 5 min durch die Lösung, so bildet sich die Ausgangsverbindung **21** zurück. Der Komplex **22** bildet sich ebenfalls, wenn eine Lösung von 35 mg (0.06 mmol) **12** in 0.05 ml $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ mit Ethylen gesättigt wird. Spektroskopische Daten für **22**: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 90 MHz, -60°C): $\delta = 3.12$ (m, br, C_2H_4), 2.13 (m, PCHCH_3), 1.17 und 0.92 [jeweils dvt, $N = 13.2$, $J(\text{H-H}) = 6.6$ Hz, PCHCH_3], -10.04 [dt, $J(\text{P-H}) = 17.6$, $J(\text{H-H}) = 5.5$ Hz, IrH], -25.83 [dt, $J(\text{P-H}) = 13.2$, $J(\text{H-H}) = 5.5$ Hz, IrH]. $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 36.2 MHz, -60°C): $\delta = 16.8$ (s; t, br in off-resonance).

4.20. Reaktion von Ethylen mit Ph_2CN_2 in Gegenwart von $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**22**)

Durch eine auf 40°C erwärmte Lösung von 30 mg (0.05 mmol) **22** in 10 ml Toluol wird 1 h ein schwacher Ethylenstrom geleitet und gleichzeitig langsam eine Lösung von 50 mg (0.26 mmol) Ph_2CN_2 in 10 ml Hexan zugetropft. Dabei färbt sich die Lösung dunkelbraun. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen, der braune Rückstand in 5 ml Hexan suspendiert und die Suspension an Al_2O_3 (neutral, Aktiv.Stufe V, Säulenhöhe 7 cm) mit Hexan chromatographiert. Nach Einengen des Eluats im Vakuum erhält man ein farbloses Pulver, das an Hand des $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrums als 1,1-Diphenylpropen identifiziert wird. Ausbeute 30 mg.

4.21. Reaktion von Ethylen bzw. Propen mit Ph_2CN_2 in Gegenwart von $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$

Wie unter 4.20. beschrieben, ausgehend von 50 mg (0.06 mmol) $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ in 10 ml Toluol, 60 mg (0.31 mmol) Ph_2CN_2 in 10 ml Hexan und überschüssigem Ethylen bzw. Propen. Man erhält farblose Feststoffe von 1,1-Diphenylpropen (Ausbeute 35 mg) bzw. 1,1-Diphenylbuten (Ausbeute 30 mg).

4.22. Reaktion von Styrol mit Ph_2CN_2 in Gegenwart von $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$

Eine Lösung von 50 mg (0.06 mmol) $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ in 10 ml Toluol wird zuerst mit 0.3 ml Styrol und danach bei 40°C tropfenweise in 1 h mit einer Lösung von 60 mg (0.31 mmol) Ph_2CN_2 und 0.3 ml Styrol in 10 ml Hexan versetzt. Nach Aufarbeitung wie unter 4.20. beschrieben, erhält man einen farblosen Feststoff, der an Hand des $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrums als 1,1,3-Triphenylpropen identifiziert wird. Ausbeute 40 mg.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und dem Fonds der Chemischen Industrie

für großzügig gewährte Unterstützung. Unser Dank gilt außerdem Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für Massenspektren, Frau Dr. B. Strecker, Frau M.L. Schäfer, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn D. Schneider für NMR-Messungen und Frau U. Neumann und Herrn C.P. Kneis für Elementaranalysen. Der Degussa AG sind wir für wertvolle Chemikalienspenden zu besonderem Dank verbunden.

Literatur

- 1 J. Wolf, L. Brandt, A. Fries und H. Werner, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 585; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 510.
- 2 (a) 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; (b) H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H. Otto und J. Wolf, *Z. Naturforsch., Teil B*, 43 (1988) 722.
- 3 H. Werner und U. Brekau, *Z. Naturforsch., Teil B*, 44 (1989) 1438.
- 4 C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego und A. Zazzetta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1828.
- 5 (a) Isolierung: H. Werner, J. Wolf und A. Höhn, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 395; (b) Kristallstruktur: J. Haas, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1990.
- 6 J. Wolf, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 7 L. Brandt, A. Fries, N. Mahr, H. Werner und J. Wolf, in H. Werner, A. G. Griesbeck, W. Adam, G. Bringmann und W. Kiefer (Hrsg.), *Selective Reactions of Metal-activated Molecules*, Vieweg Verlag, Braunschweig, 1992, S. 171.
- 8 (a) K. D. Schramm und J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2932; (b) K. D. Schramm und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2435.
- 9 M. Cowie, S. J. Loeb und I. R. McKeer, *Organometallics*, 5 (1986) 854.
- 10 Übersichten über $\text{M}(\text{N}_2\text{CR}_2)$ -Komplexe: (a) A. Albini und H. Kisch, *Top. Curr. Chem.*, 65 (1976) 105; (b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 855; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 800.
- 11 (a) H. Werner, A. Höhn und M. Schulz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 777; (b) M. Schulz, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1991.
- 12 H. Werner und A. Höhn, *Z. Naturforsch., Teil B*, 39 (1984) 1505.
- 13 R. Grüning, P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 167.
- 14 E. G. Lundquist, K. Foltling, W. E. Streib, J. C. Huffman, O. Eisenstein und K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 855.
- 15 M. D. Curtis, L. Messerle, J. D. D'Errico, W. M. Butler und M. S. Hay, *Organometallics*, 5 (1986) 2283.
- 16 N. Mahr, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, 1991.
- 17 J. P. Collman, N. W. Hoffman und J. W. Hosking, *Inorg. Synth.*, 12 (1970) 8.
- 18 A. van der Ent und A. L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.*, 14 (1973) 92.
- 19 S. Hietkamp, D. J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) 347.
- 20 M. Dziallas, A. Höhn und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 207.
- 21 A. L. Onderdelinden und A. van der Ent, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 420.
- 22 W. M. Jones und W.-T. Tai, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 1324.
- 23 L. I. Smith und K. L. Howard, *Org. Synth., Coll. Vol.*, 3 (1955) 351.
- 24 M. Regitz, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3128.