

Ein Beitrag zur Darstellung und Reaktivität der η^3 -Allyliridium-Komplexe $[\text{Ir}(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$

Michael Schulz und Helmut Werner

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 6. September 1993)

Abstract

The η^3 -allyliridium complexes $[\text{Ir}(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**2**, **3**) have been prepared in a one-pot reaction from $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$, $2\text{-RC}_3\text{H}_4\text{Li}$ and P^iPr_3 in 70% yield. Compounds **2** and **3** react spontaneously with H_2 to give $[\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**7**) and with excess $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ and $\text{MeC}\equiv\text{CH}$ to give $[\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**5**) and $[\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CMe})_2(\text{CMe}=\text{CH}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**6**), respectively. From **2** (or **3**) and two equivalents of $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ the complex $[\text{IrH}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**4**) has been obtained. Treatment of **2** or **3** with $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ does not lead to a cleavage of the allyl-metal bond but affords the allyl(hydrido)-iridium(III) complexes $[\text{IrH}(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4)(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**8**, **9**) in almost quantitative yield.

Zusammenfassung

Die η^3 -Allyliridium-Komplexe $[\text{Ir}(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**2**, **3**) sind in einer Eintopfreaktion aus $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$, $2\text{-RC}_3\text{H}_4\text{Li}$ und P^iPr_3 mit 70% Ausbeute erhältlich. Die Verbindungen **2** und **3** reagieren spontan mit H_2 zu $[\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**7**) und mit überschüssigem $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ bzw. $\text{MeC}\equiv\text{CH}$ zu $[\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**5**) bzw. $[\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CMe})_2(\text{CMe}=\text{CH}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**6**). Aus **2** (oder **3**) und zwei Äquivalenten $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ wird der Komplex $[\text{IrH}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**4**) gebildet. Die Umsetzungen von **2** und **3** mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ führen nicht zu einer Spaltung der Allyl-Metall-Bindung, sondern liefern in praktisch quantitativer Ausbeute die Allyl(hydrido)iridium(III)-Komplexe $[\text{IrH}(\eta^3\text{-2-RC}_3\text{H}_4)(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**8**, **9**).

Key words: Iridium; Phosphorus; Allyl; Hydride, Alkyne; Vinyl

1. Einleitung

Wir haben kürzlich darüber berichtet, daß der aus $[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]_n$ und $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgBr}$ erhältliche η^3 -Allyl-Komplex $[\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**1**) mit 1-Alkinen unter Abspaltung von Propen reagiert und einen Weg zu Bis(alkinyl)hydridorhodium(III)- und Alkinyl(vinyliden)rhodium(I)-Verbindungen eröffnet [1]. Die hohe Reaktivität von **1**, auch gegenüber Carbonsäuren [2], und die potentielle Bedeutung der Folgeprodukte $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{C}=\text{CHR})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ für C-C-Verknüpfungsreaktionen [3], veranlassen uns, auch das

Verhalten des zu **1** homologen Iridiumkomplexes $[\text{Ir}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**2**) näher zu untersuchen. Die Verbindung **2** wurde von Clerici *et al.* erstmals aus $[\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ und Propen dargestellt [4] und von Perego *et al.* strukturell charakterisiert [5]. Wir zeigen in der vorliegenden Mitteilung, daß es einen einfacheren und effektiveren Weg zum Erhalt von **2** gibt und daß gravierende Unterschiede in der Reaktivität der Komplexe **1** und **2** bestehen.

2. Ergebnisse

Unsere Versuche, die Verbindung **2** nach der in der Literatur angegebenen Methode [4] darzustellen, führten zu einem komplizierten Produktgemisch, in

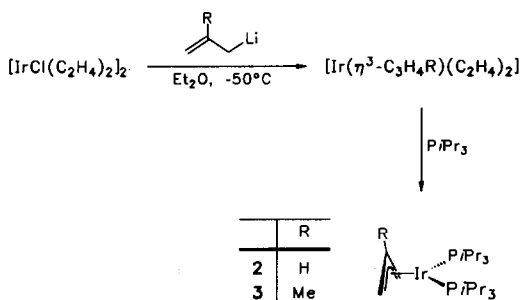
Correspondence to: Prof. Dr. H. Werner.

dem **2** nur zu ca. 10% enthalten war. Ein höherer Anteil (ca. 35%) wird erreicht, wenn in reiner Propenatmosphäre gearbeitet wird. Die Abtrennung von **2** bereitet allerdings auch dann große Schwierigkeiten. Bei Chromatographie an Kieselgel, neutralem oder basischem Al_2O_3 tritt, selbst bei 0°C , vollständige Zersetzung ein.

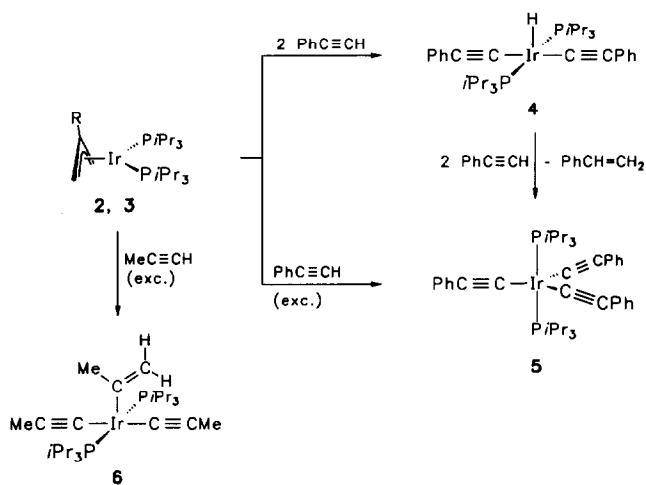
In guter Ausbeute (ca. 70%) erhält man **2** und den analogen 2-Methallyl-Komplex **3** in einer Zweistufenreaktion durch Einwirkung von zwei Äquivalenten $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{CH}_2\text{Li}$ ($\text{R} = \text{H, Me}$) auf eine Suspension von $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ in Ether bei -50°C und anschließender Zugabe von vier Äquivalenten P^iPr_3 . Vermutlich bildet sich zuerst die Zwischenstufe $[\text{Ir}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (Schema 1), die mit dem Phosphan unter Ligandenaustausch reagiert. Man erhält **2** und **3** nach Umkristallisation aus Aceton in Form orangefarbener, kristalliner Feststoffe, die in Lösung, aber auch in Substanz, äußerst luftempfindlich sind. Bei -20°C können sie jedoch unter Argon einige Tage unverändert aufbewahrt werden.

Wie die spektroskopischen Daten von **2** und **3** (genaue Angaben im Experimententeil) zeigen, liegt die im Kristall (für **2**) gefundene Struktur auch in Lösung vor. Vor allem das Auftreten von zwei gut aufgelösten Resonanzsignalen für die *syn*- und *anti*-Protonen der Allyl- CH_2 -Gruppen belegt, daß das Metall an ein symmetrisch π -gebundenes Allylsystem koordiniert ist und in Lösung (zumindest bei Raumtemperatur) keine π - σ - π -Umlagerung stattfindet. Die *anti*-Protonen, die sich aufgrund der Neigung der C_3 -Ebene gegenüber der IrP_2 -Ebene näher am Metall befinden, ergeben im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Signal bei relativ hohem Feld, das durch P-H- und H-H-Kopplung (für **2**) bzw. durch P-H-Kopplung (für **3**) in ein Dublett-von-Dubletts bzw. ein Dublett aufgespalten ist. Eine P-H-Kopplung mit den *syn*-Protonen ist nicht nachweisbar.

Die Reaktionen von **2** (oder **3**) mit 1-Alkinen nehmen einen anderen Verlauf als diejenigen des ho-



Schema 1.



Schema 2.

mologen Rhodiumkomplexes $[\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**1**). Während aus **1** und Phenylacetylen die quadratisch-planare Alkynyl(vinyliden)-Verbindung *trans*- $[\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{C}=\text{CHPh})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ entsteht [1], führt die Umsetzung von **2** (oder **3**) mit einem Überschuß an $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ praktisch quantitativ zu dem Tris(alkynyl)-Komplex $[\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**5**). Diese fünffach koordinierte Iridium(III)-Verbindung (siehe Schema 2) wurde ursprünglich von uns aus $[\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ und Phenylacetylen synthetisiert [6]. Bei der Reaktion von **2** (oder **3**) mit genau zwei Äquivalenten $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ bildet sich neben geringen Mengen von **5** als Hauptprodukt der Bis(alkynyl)hydrido-Komplex $[\text{IrH}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**4**), der als ein leuchtend roter Feststoff isoliert wird. Da sich **4** ebenso wie **5** in den meisten organischen Solvenzien sehr gut löst, ist eine vollständige Trennung der beiden Verbindungen durch Chromatographie oder fraktionierende Kristallisation sehr schwierig und mit einem großen Substanzverlust verbunden. **4** wurde eindeutig massenspektrometrisch charakterisiert. Im Hinblick auf die Struktur von **4** nehmen wir an, daß eine quadratisch-pyramidale Anordnung vorliegt, wie sie von $[\text{IrHCl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ [7] und dem kürzlich von uns dargestellten Rhodiumkomplex $[\text{RhH}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{Pr})_2\text{OH})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ [8] bekannt ist. Für diesen Vorschlag (und gegen eine ebenfalls denkbare trigonal-bipyramidale Konfiguration, wie sie in $[\text{IrH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ vorliegt [9]) spricht auch die starke Hochfeldverschiebung des Hydridsignals im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($\delta = -44.70$), die wie im Fall von $[\text{IrHCl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ ($\delta = -48.83$) [10] wahrscheinlich auf das Fehlen eines Liganden in *trans*-Stellung zum Hydrid zurückzuführen ist.

Erwartungsgemäß reagiert der Komplex **4** mit zwei Äquivalenten $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ zu **5**, wobei — wie das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung anzeigt — ebenfalls Styrol entsteht. In Abwesenheit von Phenylacetylen ist **4** in Lösung relativ stabil, *d.h.* es tritt (selbst bei 80°C in Benzol) keine Isomerisierung zu *trans*- $[\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{C}=\text{CHPh})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ ein. Die Umsetzung von **2** (oder **3**) mit Propin liefert ausschließlich die Bis(alkinyl)vinyl-Verbindung **6**, die sich als einziges isolierbares Produkt auch bei Einwirkung von $\text{MeC}\equiv\text{CH}$ auf $[\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**7**) bildet [6]. Aus **2** (oder **3**) und Acetylen entsteht ein kompliziertes Produktgemisch, das möglicherweise aus mehreren Alkinyl- und Vinyliridium-Verbindungen besteht.

Eine spontane Reaktion findet zwischen **2** (oder **3**) und H_2 statt. Sie führt mit praktisch quantitativer Ausbeute zu dem Pentahydrido-Komplex **7**, ohne daß sich dabei, auch bei NMR-spektroskopischer Kontrolle des Reaktionsverlaufs, eine Zwischenverbindung nachweisen läßt. Ähnlich rasch reagieren **2** und **3** (in Pentan) auch mit Trifluoressigsäure. Innerhalb weniger Sekunden fallen farblose Feststoffe aus, bei denen es sich laut den analytischen und spektroskopischen Daten um die durch oxidative Addition gebildeten Allyl(hydrido)-Verbindungen $[\text{IrH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**8,9**) handelt (Schema 3). Charakteristisch ist in den ^1H -NMR-Spektren ein Hochfeldsignal bei $\delta = -31.88$ (**8**) bzw. -32.67 (**9**), das durch Kopplung mit den ^{31}P -Kernen der beiden äquivalenten Phosphanliganden zu einem Triplett aufgespalten ist. Erstaunlich ist, daß im Gegensatz zu **2**, **3** und anderen (η^3 -Allyl)bis(phosphan)rhodium- und -iridium-Komplexen [1,11–13] in den ^1H -NMR-Spektren von **8** und **9** das Signal der *anti*-Protonen der Allyleinheit bei tieferem Feld als das Signal der *syn*-Protonen erscheint. Die Ursache hierfür könnte darin liegen, daß wegen des großen Raumanpruchs der Triisopropylphosphane die Rotation der Trifluoacetat-Einheit um die Ir–O-Achse

eingeschränkt und die Carbonylgruppe dieses Liganden in Richtung der *anti*-Protonen orientiert ist. Durch ihre Lage im negativen Anisotropiekegel der C=O-Funktion wäre dann die zusätzliche Entschirmung zu erklären [14].

Die Allyl(hydrido)-Komplexe **8** und **9** sind im Gegensatz zu den analogen Rhodiumverbindungen $[\text{RhH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$), die in Lösung bereits bei Raumtemperatur Propen bzw. Isobuten abspalten und $[\text{Rh}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ bilden [1], auch bei höheren Temperaturen bemerkenswert stabil. Selbst nach 20stdg. Erwärmen in Benzol auf 80°C können **8** und **9** unverändert zurückerhalten werden.

3. Experimenteller Teil

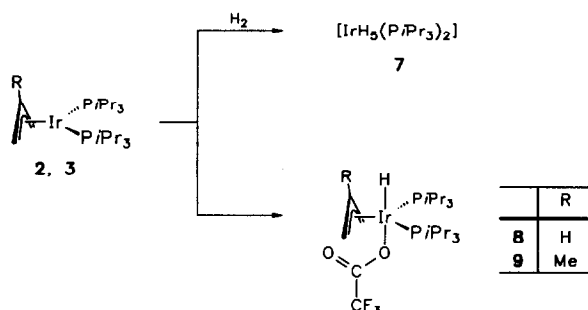
Alle Arbeiten wurden unter Argon in Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Die Ausgangsverbindung $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ wurde nach Literaturangabe hergestellt [15]. IR-Spektren wurden mit dem Gerät Perkin-Elmer 1420, NMR-Spektren mit den Geräten Jeol FX 90 Q und Bruker AMX 400, und Massenspektren mit dem Gerät Varian MAT CH 7 (70 eV) aufgenommen. Zersetzungspunkte wurden durch DTA bestimmt.

3.1. Verbesserte Darstellung von $[\text{Ir}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**2**)

Eine Suspension von 87 mg (0.15 mmol) $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ in 10 ml Ether wird bei -50°C mit 1.7 ml (0.30 mmol) einer 0.18 M Lösung von $\text{C}_3\text{H}_5\text{Li}$ in Ether versetzt und 20 min gerührt. Danach gibt man zu der Lösung bei -50°C 118 μl (0.61 mmol) P^iPr_3 , rührt noch 10 min und erwärmt danach unter Rühren auf Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 15 ml Hexan extrahiert und der Extrakt filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingengt und der Rückstand aus 3 ml Aceton (25°C – 78°C) umkristallisiert. Man erhält orangerote Kristalle. Ausbeute 120 mg (71%). ^1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 4.06 (m, 1H, H von C2 des Allylrestes); 3.28 (d, 2H, $J(\text{HH}) = 6.4$ Hz, H_{syn}); 2.31 (m, 6H, PCHCH_3); 1.60 (dd, 2H, $J(\text{PH}) = 7.9$ Hz, $J(\text{HH}) = 11.1$ Hz, H_{anti}); 1.18 (dd, 36H, $J(\text{PH}) = 12.4$ Hz, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, PCHCH_3) (für Vergleichsdaten siehe Ref. [4]). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 40.40 (s).

3.2. Darstellung von $[\text{Ir}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**3**)

Analog wie für **2** beschrieben, ausgehend von 84 mg (0.15 mmol) $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$, 0.67 ml (0.30 mmol) einer 0.22 M Lösung von 2-MeC₃H₄Li in Ether, und 114 μl (0.59 mmol) P^iPr_3 . Man erhält orangerote Kristalle. Ausbeute 114 mg (68%). Anal. Gef.: C, 47.18; H, 9.12. $\text{C}_{22}\text{H}_{49}\text{IrP}_2$ ber.: C, 46.54; H, 8.70%. ^1H -NMR (C_6D_6 ,



Schema 3.

90 MHz): δ 3.04 (s, 2H, H_{syn}); 2.29 (m, 6H, $PCHCH_3$); 1.81 (s, 3H, CH_3 von MeC_3H_4); 1.76 (d, 2H, $J(PH) = 8.3$ Hz, H_{anti}); 1.22 und 1.20 (jeweils dd, 36H, $J(PH) = 12.2$ Hz, $J(HH) = 7.2$ Hz; $PCHCH_3$). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 40.00 (s).

3.3. Reaktion von 2 bzw. 3 mit überschüssigem Phenylacetylen

Eine Lösung von 53 mg (0.10 mmol) 2 bzw. 47 mg (0.08 mmol) 3 in 10 ml Pentan wird bei Raumtemperatur mit 0.1 ml $PhC\equiv CH$ versetzt, was zu einem raschen Farbumschlag nach Dunkelrot führt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 3 ml Hexan gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe V) chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben dunkelrote Kristalle, die durch Spektrenvergleich [6] als $[Ir(C_2Ph)_3(P^iPr_3)_2]$ (5) identifiziert werden. Ausbeute 68 mg (87%) bzw. 61 mg (90%).

3.4. Darstellung von $[IrH(C\equiv CPh)_2(P^iPr_3)_2]$ (4)

Eine Lösung von 68 mg (0.12 mmol) 2 in 20 ml Pentan wird unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 27 μ l (0.24 mmol) Phenylacetylen versetzt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 2 ml Hexan gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe V) chromatographiert. Mit CH_2Cl_2 wird eine kirschrote Fraktion eluiert, die im Vakuum zur Trockne gebracht wird. Nach Umkristallisation aus Hexan (25°C — 78°C) erhält man kirschrote Kristalle von 4, die laut ^{31}P -NMR-Spektrum noch geringe Mengen 5 enthalten. Ausbeute 57 mg (65%). MS: m/z 716 (M^+). IR (C_6H_6): $\nu(IrH)$ 2272; $\nu(C\equiv C)$ 2076 cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 7.48 (m, 4H, C_6H_5); 7.08 (m, 6H, C_6H_5); 3.14 (m, 6H, $PCHCH_3$); 1.26 (dvt, 36H, $N = 13.9$, $J(HH) = 6.6$ Hz, $PCHCH_3$); -44.70 (t, 1H, $J(PH) = 12.5$ Hz, IrH). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 37.17 (s, d in off-resonance).

3.5. Reaktion von 4 mit Phenylacetylen

Eine Lösung von 36 mg (0.05 mmol) 4 in 5 ml Benzol wird mit 11 μ l (0.10 mmol) $PhC\equiv CH$ versetzt und 2 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens verbleibt ein dunkelroter Feststoff, der durch Spektrenvergleich [6] als 5 identifiziert wird. Ausbeute 39 mg (96%).

3.6. Reaktion von 2 bzw. 3 mit überschüssigem Propin

Durch eine Lösung von 47 mg (0.08 mmol) 2 bzw. 51 mg (0.09 mmol) 3 in 10 ml Pentan wird bei Raumtemperatur 30 sec ein schwacher Propinstrom geleitet, was zu einer Farbvertiefung nach Tiefrot führt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 3

ml Hexan gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe V) chromatographiert. Aus der dunkelroten Fraktion isoliert man dunkelrote Kristalle, die durch Spektrenvergleich [6] als $[Ir(C\equiv CMe)_2(CMe=CH_2)(P^iPr_3)_2]$ (6) identifiziert werden. Ausbeute 38 mg (71%) bzw. 40 mg (70%).

3.7. Reaktion von 2 bzw. 3 mit Wasserstoff

Durch eine Lösung von 39 mg (0.07 mmol) 2 bzw. 33 mg (0.06 mmol) 3 in 10 ml Pentan wird bei Raumtemperatur ein schwacher H_2 -Strom geleitet, was sehr rasch zu einer Farbaufhellung führt. Nach analoger Aufarbeitung wie unter 3.6. beschrieben isoliert man farblose Kristalle, die durch Spektrenvergleich [4,6] als $[IrH_5(P^iPr_3)_2]$ (7) identifiziert werden. Ausbeute 34 mg (93%) bzw. 28 mg (93%).

3.8. Darstellung von $[IrH(\eta^3-C_3H_5)(\eta^1-O_2CCF_3)(P^iPr_3)_2]$ (8)

Eine Lösung von 53 mg (0.10 mmol) 2 in 10 ml Benzol wird unter Rühren mit 7.4 μ l (0.10 mmol) CF_3CO_2H versetzt und 2 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens verbleibt ein farbloser, wenig luftempfindlicher Feststoff, der dreimal mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 54 mg (84%). Schmp. 130°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 41.30; H, 7.42. $C_{23}H_{48}F_3IrO_2P_2$ ber.: C, 41.37; H, 7.25%. IR (C_6H_6): $\nu(IrH)$ 2272; $\nu(C=O)$ 1670 cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 4.64 (m, 1H, H von C2 des Allylrestes); 3.79 (dd, 2H, $J(PH) = 7.9$ Hz, $J(HH) = 10.1$ Hz, H_{anti}); 3.16 (d, 2H, $J(HH) = 6.2$ Hz; H_{syn}); 2.18 (m, 6H, $PCHCH_3$); 1.04 und 0.95 (jeweils dd, 36H, $J(PH) = 12.6$ Hz, $J(HH) = 6.7$ Hz; $PCHCH_3$); -31.88 (t, 1H, $J(PH) = 18.2$ Hz; IrH). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 16.32 (s, d in off-resonance).

3.9. Darstellung von $[IrH(\eta^3-2-MeC_3H_4)(\eta^1-O_2CCF_3)(P^iPr_3)_2]$ (9)

Analog wie für 8 beschrieben, ausgehend von 48 mg (0.08 mmol) 3 und 6.6 μ l (0.08 mmol) CF_3CO_2H . Man erhält farblose, wenig luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 50 mg (87%). Schmp. 157°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 43.03; H, 7.19. $C_{24}H_{50}F_3IrO_2P_2$ ber.: C, 42.28; H, 7.39%. IR (C_6H_6): $\nu(IrH)$ 2283; $\nu(C=O)$ 1677 cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 3.87 (d, 2H, $J(PH) = 6.2$ Hz, H_{anti}); 3.17 (s, 2H, H_{syn}); 2.21 (m, 6H, $PCHCH_3$); 2.02 (s, 3H, CH_3 von MeC_3H_4); 1.08 und 0.96 (jeweils dd, 36H, $J(PH) = 12.9$ Hz, $J(HH) = 7.2$ Hz, $PCHCH_3$); -32.67 (t, 1H, $J(PH) = 18.3$ Hz, IrH). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 15.48 (s, d in off-resonance).

Dank

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

für großzügig gewährte Unterstützung, dem Fonds vor allem für ein Promotionsstipendium (für M.S.). Unser Dank gilt außerdem Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für Massenspektren, Frau M.L. Schäfer für NMR-Messungen, Frau U. Neumann, Frau R. Schedl und Herrn C.P. Kneis für Analysen und ganz besonders Frau A. Burger für wertvolle experimentelle Mitarbeit. Der Degussa AG sind wir für mehrere Chemikalienspenden zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 M. Schäfer, J. Wolf und H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1341.
- 2 H. Werner, M. Schäfer, O. Nürnberg und J. Wolf, *Chem. Ber.*, 126 (1993), im Druck.
- 3 M. Schäfer, N. Mahr, J. Wolf und H. Werner, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1315.
- 4 M.G. Clerici, S. Di Gioacchino, F. Maspero, E. Perotti und A. Zanobi, *J. Organomet. Chem.*, 84 (1975) 379.
- 5 G. Perego, G. del Piero und M. Cesari, *Cryst. Struct. Commun.*, 3 (1974) 721.
- 6 H. Werner, A. Höhn und M. Schulz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 777.
- 7 L. Garlaschelli, S.I. Khan, R. Bau, G. Longoni und T.F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7212.
- 8 H. Werner, R. Wiedemann und N. Mahr, unveröffentlichte Ergebnisse, siehe: R. Wiedemann, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1992.
- 9 H. Werner, A. Höhn und M. Dziallas, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 1112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 1090.
- 10 H. Werner, J. Wolf und A. Höhn, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 395.
- 11 H.C. Volger und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1967) 527, 537.
- 12 J. Powell und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* (1968) 780; A.J. Deeming und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., A* (1969) 1562.
- 13 D.L. Thorn und J.A. Ibers, *Adv. Chem. Ser.*, 196 (1982) 117.
- 14 M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, 1984, Kap. 3.2.
- 15 A.L. Onderdelinden und A. van der Ent, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 420.