

π -Olefin–Iridium-Komplexe

XX *. Kristallstruktur von Bis(η^4 -cyclohexa-1,3-dien)(2-furyl)iridium und Reaktivität von Bis(η^4 -cyclohexa-1,3-dien)-iridiumheteroaryl-Komplexen **

Jörn Müller, Christian Friedrich, Talaat Akhnoukh und Ke Qiao

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin (Deutschland)

(Eingegangen den 2. November 1993)

Abstract

The X-ray diffraction analysis of (η^4 -chd)₂Ir-2-furyl (chd = cyclohexa-1,3-diene) proves its square-pyramidal geometry and supine-supine orientation of the diene ligands. A model computation for the corresponding 2-N-methylpyrrolyl complex shows the N-methyl group to be responsible for hindered rotation of the σ -bonded ligand. Protonation of the heteroaryl complexes (η^4 -chd)₂IrR (R = 2-furyl, 2-thienyl, 2-N-methylpyrrolyl) by CF₃CO₂H yields the novel compounds [(η^4 -chd)₂Ir($\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{CH}=\text{CHCH}_2\overset{\cdot\cdot}{\text{X}}$)]⁺CF₃CO₂⁻ (X = O, S, N-CH₃) which can best be described as ylides. In the furyl case, the reaction is shown to be reversible. With excess PMe₃, the neutral species undergo ligand substitution to form (η^4 -chd)(PMe₃)₂Ir(C₄H₃X) (X = O, S), while attempts to isolate the corresponding derivative with X = N-CH₃ failed.

Zusammenfassung

Die Röntgenstrukturanalyse von (η^4 -chd)₂Ir-2-furyl (chd = Cyclohexa-1,3-dien) beweist dessen quadratisch-pyramidale Geometrie sowie supin-supin-Anordnung der Dienliganden. Eine Modellrechnung für den betreffenden 2-N-Methylpyrrolyl-Komplex zeigt, daß die N-Methylgruppe für die gehinderte Rotation des σ -gebundenen Liganden verantwortlich ist. Protonierung der Heteroarylkomplexe (η^4 -chd)₂IrR (R = 2-Furyl, 2-Thienyl, 2-N-Methylpyrrolyl) mit CF₃CO₂H liefert die neuartigen Verbindungen [(η^4 -chd)₂Ir($\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{CH}=\text{CHCH}_2\overset{\cdot\cdot}{\text{X}}$)]⁺CF₃CO₂⁻ (X = O, S, N-CH₃), die am besten als Ylide beschrieben werden. Im Falle der Furylverbindung konnte die Reversibilität der Reaktion gezeigt werden. Mit überschüssigem PMe₃ erfolgt bei den Neutralverbindungen Ligandensubstitution unter Bildung von (η^4 -chd)(PMe₃)₂Ir(C₄H₃X) (X = O, S), während Versuche, das entsprechende Derivat mit X = N-CH₃ zu isolieren, scheiterten.

Key words: Phosphorus; Iridium

1. Einleitung

Bis(η^4 -dien)iridium- σ -organyle haben sich in der Vergangenheit als geeignete Studienobjekte zur Unter-

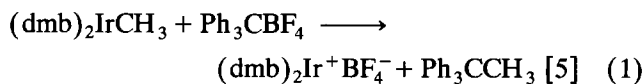
suchung des wechselseitigen Einflusses von π - und σ -Liganden auf die Stabilität von Übergangsmetall-Komplexen erwiesen [1–3]. Darüber hinaus gehören sie als pentakoordinierte Spezies zu einer auch strukturell interessanten Verbindungsklasse [4]. Während jedoch der synthetische Zugriff auf derartige Komplexe als gut untersucht gelten darf, ist über weitere Umsetzungen mit Bis(dien)iridium- σ -organylen relativ wenig

Correspondence to: Prof. Dr. J. Müller.

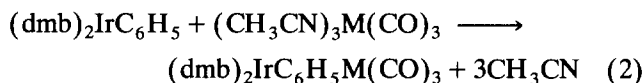
* XIX, Mitteilung, siehe Lit. 1.

** Herrn Prof. Dr. R. Schmutzler zum 60. Geburtstag am 28.7.1994 gewidmet.

bekannt. Zu den wenigen Beispielen gehören die in Gln. 1 und 2 aufgeführten Reaktionen.

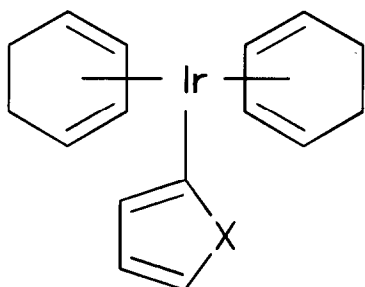


(dmb = 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien)



(M = Cr, Mo) [1]

Wir berichten nun in der vorliegenden Arbeit über Reaktionen von $(\eta^4\text{-chd})_2\text{IrR}$ mit R = 2-Furyl (**1**), 2-Thienyl (**2**) und 2-N-Methylpyrrolyl (**3**), die zu den wenigen Übergangsmetall-Heteroarylkomplexen ohne stabilisierende Coliganden wie z.B. Cp, CO oder PR_3 gehören [3]. Da unseres Wissens mit $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)_2\text{IrCl}$ [6] und $[(\eta^4\text{-dmb})_2\text{Ir}(\text{AsPh}_3)]^+\text{BF}_4^-$ [5] erst zwei Bis(η^4 -dien)iridium-Spezies kristallographisch untersucht wurden, haben wir am Beispiel von **1** eine Röntgenbeugungsanalyse durchgeführt.



1: X = O; 2: X = S; 3: X = N-CH₃.

2. Röntgenbeugungsanalyse von **1**

Der Komplex kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/m$, mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle; $a = 635.7(1)$ pm $b = 1318.7(4)$ pm, $c = 774.6(2)$ pm, $\beta = 99.71(2)^\circ$, $V = 640.04 \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber}} = 2.177$ g cm⁻³. Mit einem Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD-4) wurden unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung 1491 symmetrieunabhängige Reflexe gemessen (θ - 2θ -Scan), von denen 1484 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ für die Verfeinerung herangezogen wurden; 91 verfeinerte Parameter, Auswerteprogramme SHELX-76 und SHELXS-86; Restelektronendichte 1.17×10^{-6} e pm⁻³; R 0.026. Die Ergebnisse sind in Tabellen 1–3 und in Abb. 1 wiedergegeben [7*].

TABELLE 1. Atomparameter von **1**

Atom	x	y	z	B_{eq}
Ir	0.20744(5)	0.75000	0.17834(4)	1.50
C1	0.3855(10)	0.8856(5)	0.1230(8)	2.44
C2	0.1989(10)	0.8744(5)	-0.0042(8)	2.54
C3	0.0050(11)	0.8718(5)	0.0651(9)	2.81
C4	0.0291(10)	0.8815(5)	0.2483(9)	2.62
C5	0.1798(12)	0.9612(5)	0.3401(9)	3.03
C6	0.3892(12)	0.9612(5)	0.2665(10)	3.08
O	0.6087(10)	0.7500	0.4402(9)	3.01
C7	0.3848(15)	0.7500	0.4173(11)	2.29
C8	0.3357(15)	0.7500	0.5892(11)	2.48
C9	0.5278(18)	0.7500	0.7081(12)	2.96
C10	0.6894(17)	0.7500	0.6141(15)	3.29

TABELLE 2. Bindungsabstände [pm] in **1**

Ir-C1	219.7(6)	C3-C4	140.7(9)
Ir-C2	216.0(6)	C4-C5	151.7(9)
Ir-C3	215.1(6)	C5-C6	153.4(10)
Ir-C4	218.9(6)	C6-C1	149.0(9)
Ir-C5	307.2(7)	O-C7	140.4(11)
Ir-C6	304.8(7)	O-C10	135.8(12)
Ir-C7	199.9(9)	C7-C8	141.8(12)
C1-C2	141.6(9)	C8-C9	140.0(13)
C2-C3	142.6(9)	C9-C10	135.5(15)

TABELLE 3. Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **1**

C1-Ir-C2	37.9(2)	C6-C1-C2	119.7(6)
C1-Ir-C3	66.7(3)	C7-C8-C9	108.2(9)
C1-Ir-C4	73.1(2)	C8-C9-C10	107.6(9)
C1-Ir-C5	53.7(2)	C9-C10-O	109.8(8)
C1-Ir-C6	27.3(2)	C10-O-C7	109.3(7)
C1-Ir-C7	87.2(2)	O-C7-C8	105.1(8)
C2-Ir-C3	38.6(2)	Ir-C1-C2	69.6(4)
C2-Ir-C4	66.7(2)	Ir-C1-C6	110.1(4)
C2-Ir-C7	123.7(2)	Ir-C2-C1	72.4(4)
C3-Ir-C4	37.8(2)	Ir-C2-C3	70.3(4)
C3-Ir-C7	125.7(2)	Ir-C3-C2	71.0(4)
C4-Ir-C7	90.3(2)	Ir-C3-C4	72.6(4)
C1-C2-C3	114.6(6)	Ir-C4-C3	69.6(4)
C2-C3-C4	115.1(6)	Ir-C4-C5	110.7(4)
C3-C4-C5	119.2(6)	Ir-C7-C8	133.7(7)
C4-C5-C6	110.2(5)	Ir-C7-O	121.2(6)
C5-C6-C1	111.8(6)		

Die Strukturanalyse bestätigt die bereits aus den NMR-Spektren von **1** [3] zu folgender supin-supin-Anordnung der Dienliganden. Die C=C- und C-C-Bindungen der π -gebundenen Butadieneinheit sind annähernd gleich lang; mit der Spiegelebene des Moleküls, die von den Atomen des Furylliganden und dem Iridium gebildet wird, schließen die vier olefinischen C-Atome einen Winkel von 6.3° ein. Die von den Atomen C1, C4, C5 und C6 aufgespannte Ebene ist

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

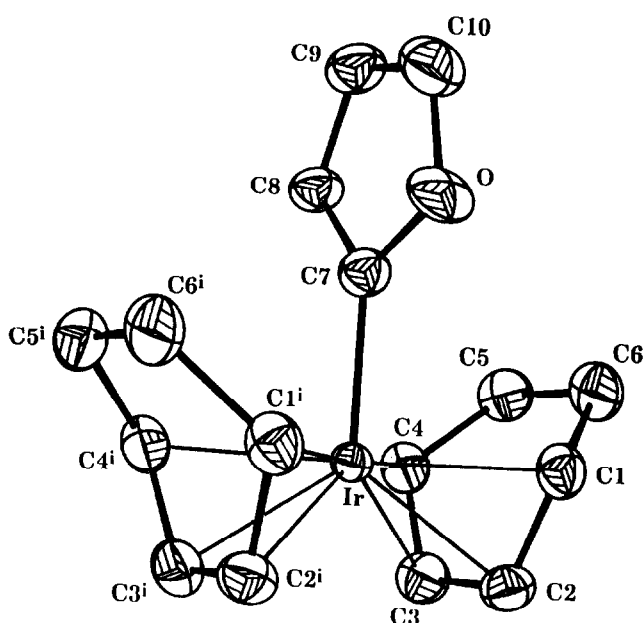


Abb. 1. ORTEP-Ansicht des Moleküls 1 ohne H-Atome.

von der durch C1–C4 beschriebenen Ebene nochmals um 40.7° abgewinkelt. Mit einem Wert von 146.7° ist der Winkel zwischen dem Mittelpunkt der Bindung C4i–C3i, dem Ir-Atom und dem Mittelpunkt der Bindung C1–C2 deutlich kleiner als der von Rossi und Hoffmann für quadratisch-pyramidale d^8 -Systeme berechnete von 164° [8].

Während die Bis(η^4 -dien)iridium-Einheit strukturell weitgehend den Erwartungen entspricht, ergeben sich hinsichtlich des σ -Liganden einige überraschende Aspekte. So entspricht zwar die Bindungslänge Ir–C7 mit 199.9 pm annähernd der Summe der Kovalenzradien und liefert somit noch keinen unmittelbaren Hinweis auf einen etwaigen Doppelbindungsanteil; sie ist allerdings deutlich kürzer als in *mer*-[(PMe₃)₃Ir(H)(C₄H₃O)Cl] (206.5 pm), über dessen Struktur kürzlich berichtet wurde [9]. Auffällig ist weiterhin die Veränderung der Bindungsabstände und -winkel im Furrylliganden gegenüber dem freien Heterocyclus. Die größte Abweichung wird dabei für das metallgebundene C-Atom beobachtet. So ist der Abstand C7–C8 gegenüber dem Literaturwert von 132.2 [10] um rund 10 pm größer, während der Winkel O–C7–C8 mit 105.1° deutlich kleiner als in freiem Furan (110.1°) ist. Die Bindung C8–C9 in 1 ist um 3 pm kürzer und der Abstand C9–C10 um den gleichen Betrag größer als in der Referenzverbindung. Ebenso beobachtet man eine Aufweitung der C7–O-Bindung im Komplex, während der Abstand C10–O keine signifikante Änderung erfährt. Die insgesamt resultierende starke Störung des

π -Systems im Furrylliganden durch die σ -Bindung zum Ir-Atom sowie der kurze Ir–C-Bindungsabstand ließen sich also durchaus mit einem partiellen Doppelbindungscharakter der Ir–C7-Bindung vereinbaren. Gegen einen solchen spricht allerdings wiederum die offenbar weitgehend ungehinderte Drehbarkeit des Furrylliganden.

3. Modellrechnungen für die Komplexe 1 und 3

Aus den NMR-Daten wurde für die Komplexe 1 und 2 auf C_{2v} -Symmetrie und damit auf freie Rotation der Furryl- bzw. Thierylgruppe bei Raumtemperatur geschlossen, während bei 3 C_s -Symmetrie vorliegt und sich das Erscheinungsbild des Spektrums erst oberhalb von 80°C dem von 1 und 2 annähert [3]. Auf der Grundlage der Röntgenstrukturdaten haben wir Modellrechnungen für die Komplexe 1 und 3 durchgeführt, um genaueren Aufschluß über die Ursache der Rotationseinschränkung in 3 zu erhalten. Mit Hilfe des Programms MOLEBUILD [11] wurde die in Abb. 2 gezeigte Molekülstruktur für die N-Methylpyrrolyl-Verbindung simuliert. Der Diederwinkel θ zwischen den durch die Atome N, C7 und Ir sowie Ir, C7 und C1 definierten Ebenen wurde in 10° -Schritten variiert und der Abstand zwischen den H-Atomen der N–CH₃-Gruppe und der chd-Methylengruppen berechnet. Im Falle des Furrylkomplexes wurde analog verfahren, jedoch wurde hier das H-Atom an C8 als das sterisch exponierteste angenommen.

In Abb. 3 ist der jeweils geringste H–H-Abstand als Funktion von θ aufgetragen. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, daß die H-Atome der N–CH₃-Gruppe für die eingeschränkte Rotation um die Ir–C-Bindungsachse verantwortlich sind. Für bestimmte θ -Werte wird dabei sogar der Abstand der H–H-Bindung im molekularen Wasserstoff unterschritten (74.14 pm [12]), während eine derartige Annäherung der betrachteten Atome im Furrylkomplex nicht stattfindet. In Übereinstimmung mit diesem Befund läßt sich im ¹H-NMR-Spektrum von 1 selbst bei -60°C keine zusätzliche Aufspaltung der chd-Signale beobachten, die auf eine Rotationseinschränkung hindeuten würde.

4. Protonierung der Komplexe 1–3

Da im Gegensatz zum analogen Phenylkomplex [2] das metallgebundene C-Atom in den Verbindungen 1–3 in Nachbarschaft zu einem Heteroatom steht, haben wir die Möglichkeit einer Umwandlung in Carbenkomplexe des Fischer-Typs durch Umsetzung mit starken Säuren untersucht. Als Beispiele für derartige Transformationen seien hier die Dihydrofuranerivate

trans-[Ni(C₆Cl₅)PMe₃]₂-($\overline{\text{C}}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) [13] und Cp'(CO)(PPh₃)Mn[C=C(*n*-Pr)CH₂CMe₂O] [14] genannt, aus denen durch Protonierung an der Ringposition 3 die entsprechenden kationischen Carbenkomplexe resultieren.

Orientierende Versuche zeigten, daß die Reaktion von 1 sowohl mit HPF₆ als auch mit CF₃CO₂H in Ether zur Bildung eines voluminösen, gelben Niederschlages führt, der sich beim Entfernen des Solvens im Vakuum zu einem dunkelbraunen, öligem Produkt zersetzt, das auch durch Aufnehmen in Methylenchlorid und anschließendes Eintropfen in Ether nicht wieder zur Kristallisation gebracht werden kann. Aus diesem Grunde wurde auf eine Isolierung verzichtet und die Protonierung von 1–3 mit Trifluoressigsäure in CD₂Cl₂ direkt NMR-spektrometrisch untersucht. Die Daten (Tabelle 4) beweisen für das aus 1 entstandene Produkt 4 das Vorliegen ausschließlich einer protonierten

Spezies. Aufgrund der virtuellen Kopplungskonstanten $^3J(\text{H}^d\text{H}^e) = 5.5$ Hz und $^4J(\text{H}^d\text{H}^f) \approx 1$ Hz bzw. $^3J(\text{H}^e\text{H}^f) = 1.7$ Hz, die in der Größenordnung für ein 2,5-Dihydrofuranderivat liegen, kommt als Protonierungsort allein die Ringposition 5 in Betracht. Auch bei 5 und 6 ist die Anlagerung des Protons ausschließlich in 5-Stellung erfolgt. Im letztgenannten Fall wurde die Signalzuordnung in Anlehnung an Literaturdaten für die Umsetzung von N-Methylpyrrol mit konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt [15]. Es sei jedoch erwähnt, daß nach der Protonierung von 2 neben 5 noch weitere Produkte im NMR-Spektrum zu erkennen sind, die nicht identifiziert werden konnten.

Überraschenderweise liefern die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen 4 und 5 keinen Hinweis auf Einschränkung der Rotation der heterocyclischen Liganden um die Ir–C-Bindungsachse, wie sie im Falle des Vorliegens von carbenartigen Strukturen zu erwarten

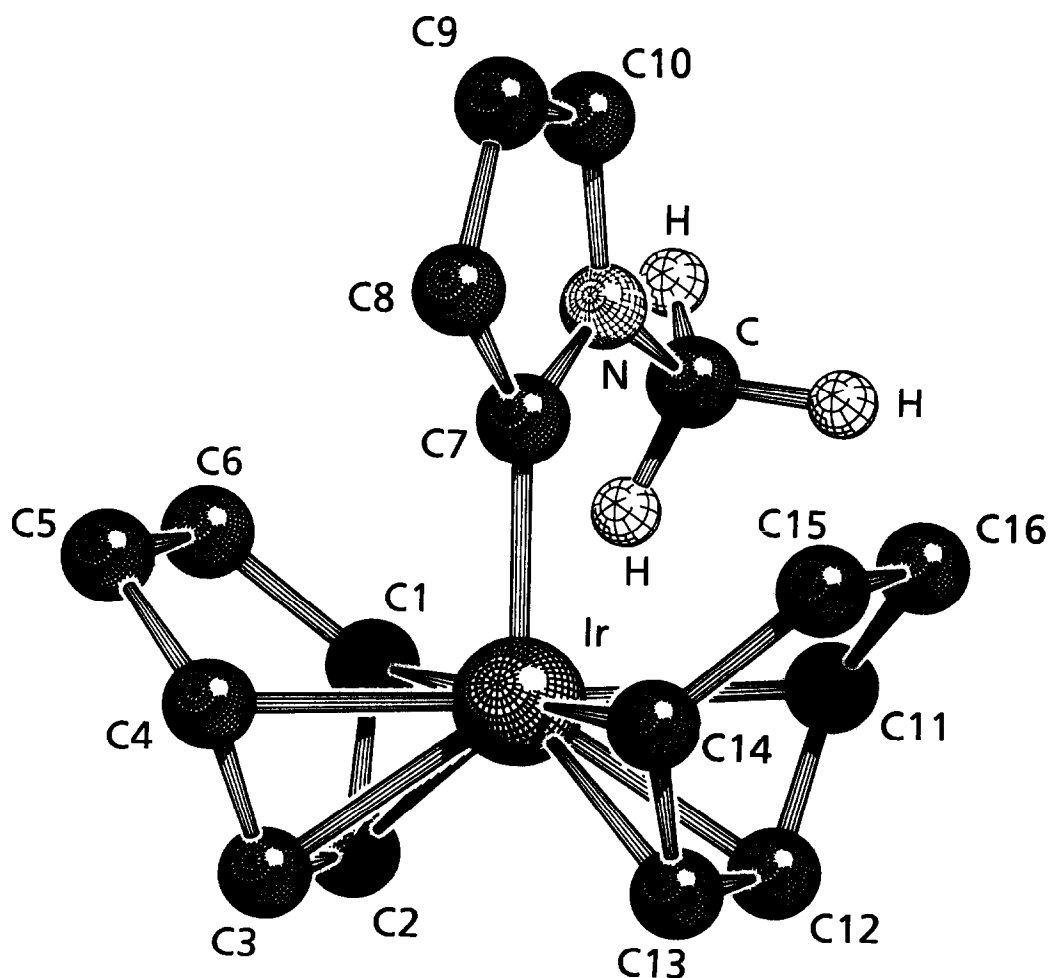


Abb. 2. SCHAKAL-Darstellung des Moleküls 3.

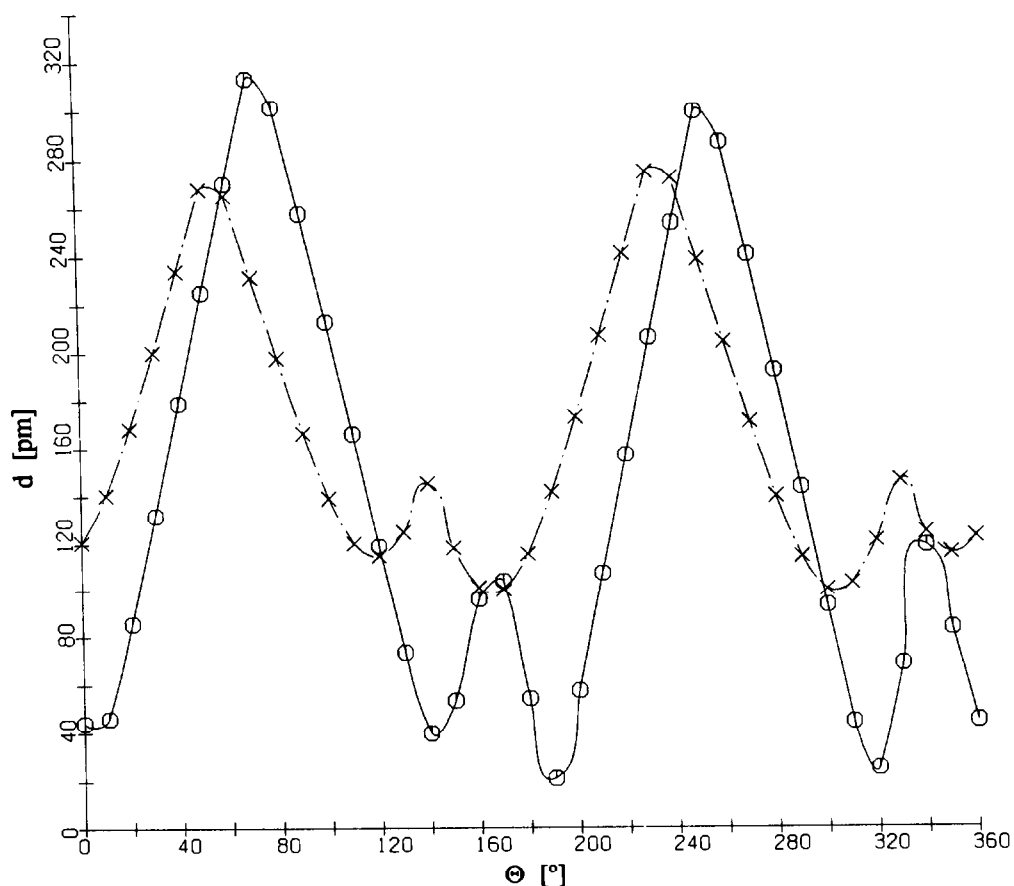


Abb. 3. Minimaler Abstand der H-Atome der N-CH₃-Gruppe in **3** (O) bzw. des H-Atoms an C8 in **1** (x) von den chd-Methylen-H-Atomen als Funktion des Diederwinkels θ .

TABELLE 4. ¹H-NMR-Daten der Komplexe **4–8** (270 MHz; CD₂Cl₂; δ in ppm)

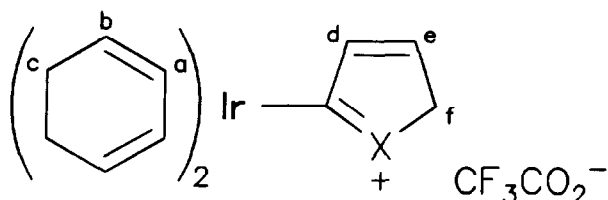
	H ^a	H ^b	H ^c	R
4 ^{α}	5.55 (m, 4H)	4.24 (m, 4H)	0.80–1.86 (m, 8H)	8.33 (dt, 1H ^d) 7.76 (dt, 1H ^e) 5.74 (m, 2H ^f)
5	5.58 (m, 4H)	4.19 (m, 4H)	0.81–1.65 (m, 8H)	8.44 (m, 1H ^d) 8.13 (m, 1H ^e) 4.41 (m, 2H ^f)
6	5.52 (m, 4H)	4.02 (m, 4H)	0.93–2.10 (m, 8H)	7.34 (m, 2H ^{d,e}) 4.76 (s _{br} , 2H ^f) 4.02 (s, 3H ^{N-Me})
7 ^{β}	4.76 (m, 2H)	2.49 (m, 1H _{ax}) 2.72 (m, 1H _{äq})	1.3–1.7 (m, 4H)	5.63 (d, 1H ^d) 6.05 (dd, 1H ^e) 7.42 (d, 1H ^f) 1.37 (d, 9H ^{PMe₃}) 1.58 (d, 9H ^{PMe₃})
8 ^{γ}	4.80 (m, 1H _{ax}) 4.92 (m, 1H _{äq})	2.54 (m, 1H _{ax}) 2.77 (m, 1H _{äq})	0.8–1.8 (m, 4H)	6.63 (d, 1H ^d) 6.77 (dd, 1H ^e) 7.08 (d, 1H ^f) 1.38 (d, 9H ^{PMe₃}) 1.67 (d, 9H ^{PMe₃})

^{α} ³J(H^dH^e) = 5.5 Hz; ⁴J(H^dH^f) \approx 1 Hz; ³J(H^eH^f) = 1.7 Hz.

^{β} ²J(PH) = 9 Hz; ³J(H^dH^e) = 2.8 Hz; ³J(H^eH^f) = 1.5 Hz.

^{γ} ²J(PH) = 8.5 Hz; ³J(H^dH^e) = 3 Hz; ³J(H^eH^f) = 5 Hz.

wäre. Allein für **6** ist im ^{13}C -NMR-Spektrum chemische Nichtäquivalenz der Olefin-C-Atome der Dienliganden zu beobachten (C^b , 57.19; $\text{C}^{b'}$, 60.0; C^a , 78.50; $\text{C}^{a'}$, 80.23 ppm), die jedoch — wie im Falle der Neutralverbindung **3** — auf den sterischen Einfluß der N-CH₃-Gruppe zurückgeführt werden muß. Diese Befunde rechtfertigen unseres Erachtens die Annahme einer ylidartigen Bindungssituation in den Komplexen, wie sie bereits früher für Iridium(III)spezies des Typs $[\text{IrCl}_2(\text{CO})(\text{CNHC}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+ \text{BF}_4^-$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) beobachtet wurde [16]. Eine weitere Analogie zu diesen Verbindungen besteht in der Reversibilität der Protonierung, wie das Beispiel des Furylderivates zeigt. So reagiert aus äquimolaren Mengen von **1** und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ in situ erzeugtes **4** sowohl mit Methylithium als auch mit weit weniger basischem CH_3SNa in Ether ausschließlich unter Rückbildung der Neutralverbindung **1**, während bei klassischen Fischer-Carbenkomplexen zumindest im Falle des nukleophilen Methanthiolats Addition an das Carben-C-Atom zu erwarten wäre.



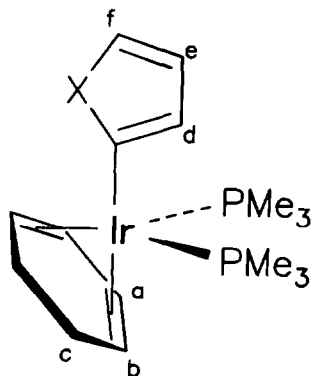
4: $\text{X} = \text{O}$; **5**: $\text{X} = \text{S}$; **6**: $\text{X} = \text{N}-\text{CH}_3$.

5. Umsetzung von **1**–**3** mit Trimethylphosphan

Die Reaktion der Furyl- und der Thienylverbindung mit überschüssigem PMe_3 führt zur Bildung farbloser kristalliner Produkte, in denen jeweils ein Dienligand durch zwei Phosphanmoleküle substituiert worden ist. Die Umsetzung von **3** mit PMe_3 liefert hingegen ein Gemisch, das neben der zu **7** bzw. **8** analogen Pyrrolylverbindung den massenspektrometrischen Daten zufolge auch noch mehrkernige Komplexe enthält; angesichts der geringen Ausbeuten war eine Trennung und Identifizierung dieser Komponenten jedoch nicht möglich.

Der Hauptfragmentierungsweg in den einander sehr ähnlichen Massenspektren (70 eV) von **7** und **8** besteht in der sukzessiven Abspaltung von Cyclohexadien (**7**: m/z 412, 4.1%; **8**: m/z 428, 15%) und von $\text{C}_4\text{H}_4\text{X}$ (m/z 344, 100%) aus dem Molekül-Ion, während primärer Verlust eines Phosphanliganden nicht beobachtet wird. Die ^1H -NMR-Daten (Tabelle 4) belegen für **7** und **8** eine dem Benzylkomplex $(\text{chd})(\text{PMe}_3)_2\text{IrCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ [1] analoge Struktur mit trigonal-

bipyramidaler Koordinationsgeometrie, bei der die Phosphanliganden äquatoriale und die Heteroarylgruppen jeweils axiale Positionen besetzen.



7: $\text{X} = \text{O}$; **8**: $\text{X} = \text{S}$.

Die Komplexe **7** und **8** zeigen in Lösung dynamisches Verhalten, das anhand der Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von **8** in $[\text{D}_8]$ -Toluol genauer untersucht wurde. Beim Fluktuationsprozeß werden die in axialer und äquatorialer Position des Koordinationspolyeders stehenden C=C-Bindungen des chd-Liganden durch Pseudorotation ineinander überführt. So verbreitern sich etwa die beiden Signale für H^a beim Aufwärmen, um schließlich ein gemeinsames Signal zu liefern. Die Koaleszenztemperatur beträgt ca. 330 K; für die Aktivierungsenthalpie resultiert ein ungefährender Wert von 66 kJ mol^{-1} . Der Mechanismus des Austausches dürfte dem von Shapley und Osborn an den zu **7** und **8** isostrukturellen Verbindungen $(\text{cod})(\text{PR}_3)_2\text{IrR}$ ($\text{cod} = \text{Cycloocta-1,5-dien}$) beschriebenen weitgehend analog sein [17].

6. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten müssen unter Schutzgas durchgeführt werden.

6.1. Protonierung der Komplexe **1**–**3**

In einem typischen Experiment werden 10 mg der jeweiligen Neutralverbindung in 10 ml CD_2Cl_2 gelöst und mit 0.01 ml $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt. Unmittelbar anschließend erfolgt die Aufnahme der NMR-Spektren der in Form gelblicher bis kräftig gelber Lösungen vorliegenden Komplexe **4**–**6**.

6.2. $(\eta^4\text{-Cyclohexa-1,3-dien})(2\text{-furyl})\text{bis}(\text{trimethylphosphan})\text{iridium(I)}$ (**7**)

Eine Lösung von 87 mg (0.21 mmol) **1** in 25 ml Ether wird mit 0.2 ml (1.93 mmol) PMe_3 versetzt und

2.5 h auf 55°C erwärmt. Anschließend entfernt man das Solvens und überschüssiges Phosphan im Vakuum. Die Reinigung des resultierenden Feststoffes erfolgt durch Kristallisation aus Ether bei -78°C. Man erhält 73 mg (0.15 mmol; 71%) **7** in Form farbloser Nadeln, Fp. 89°C. Gef.: C, 39.57; H, 5.84; Mol.-Masse, 492 (MS, bezogen auf ¹⁹³Ir). C₁₆H₂₉IrOP₂ ber.: C, 39.09; H, 5.95%; Mol.-Masse, 491.57.

6.3. (η^4 -Cyclohexa-1,3-dien)(2-thienyl)bis(trimethylphosphan)iridium(I) (**8**)

Zu einer Lösung von 44 mg (0.1 mmol) **2** in 10 ml Ether gibt man 0.1 ml (0.96 mmol) PMe₃ und erwärmt 2.5 h auf 50°C. Nach Aufarbeitung wie unter 6.2. erhält man 46 mg (0.09 mmol; 91%) farblose Kristalle von **8**, Fp. 92°C. Gef.: C, 37.53; H, 5.30; Molmasse (MS, bezogen auf ¹⁹³Ir), 508. C₁₆H₂₉IrP₂S ber.: C, 37.86; H, 5.76%; Mol.-Masse, 507.63.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung, der Firma Degussa AG für wertvolle Sachspenden.

Literatur und Bemerkungen

- 1 J. Müller, C. Friedrich, P. Escarpa Gaede, S. Sodemann und K. Qiao, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; dort weitere Zitate.
- 2 J. Müller und H. Menig, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 303.
- 3 J. Müller und C. Friedrich, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) C27.
- 4 T.P.E. auf der Heyde und H.-B. Bürgi, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 3960, 3970, 3982.
- 5 J. Müller, C. Hänsch und J. Pickardt, *Z. Naturforsch.*, 44b (1989) 278.
- 6 T.C. van Soest, A. van der Ent und E.C. Roeyers, *Cryst. Struct. Comm.*, 3 (1973) 527.
- 7 * Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57816, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 8 A.R. Rossi und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 365.
- 9 H.E. Selnau und J.S. Merola, *Organometallics*, 12 (1993) 1583.
- 10 R. Fourme, *Acta Cryst. B*, 28 (1972) 2984.
- 11 Li Xing-Fu, Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing.
- 12 D.R. Lide (Hrsg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd Edn., CRC Press, Boca Raton, 1992, pp. 9–19.
- 13 K. Miki, H. Taniguchi, Y. Kai, N. Kasai, K. Nishiwaki und M. Wada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1178.
- 14 N. Lugan, C. Kelley, M.R. Terry, G.L. Geoffroy und A.L. Rheingold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 112 (1990) 3220.
- 15 J. Chiang und E.B. Whipple, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2763.
- 16 P.J. Fraser, W.R. Roper und F.G.A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, 50 (1973) C54.
- 17 J.R. Shapley und J.A. Osborn, *Acc. Chem. Res.*, 6 (1973) 305.