

# Halbsandwichkomplexe des Iridiums mit Tetramethylcyclopentadienyl als Ringligand

A. Mahr, O. Nürnberg und H. Werner\*

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juli 2002.

Professor Rüdiger Mews zum 60. Geburtstag gewidmet

**Inhaltsübersicht.** Die Iridium(I)-Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (**2**) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{Ir}(\text{CO})_2]$  (**4**), die aus  $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$  bzw.  $[\text{IrCl}(\text{CO})_3]_n$  und  $\text{LiC}_5\text{HMe}_4$  dargestellt werden können, reagieren sowohl mit Tosylchlorid als auch mit Halogenen  $\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) unter oxidativer Addition zu entsprechenden Iridium(III)-Verbindungen. Bei Einwirkung von CO oder  $\text{PR}_3$  auf die Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrX}_2]_n$  (**7–9**) findet eine Spaltung der Halogeno-Brückenbindungen statt, und es entstehen die einkernigen Produkte  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrX}_2(\text{CO})]$  (**10, 11**) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrX}_2(\text{PR}_3)]$  (**12–20**). Die Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrBr}_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**18**) wurde kristallographisch bestimmt. Bei den Umsetzungen von **8** ( $\text{X} = \text{Br}$ ) und

**9** ( $\text{X} = \text{I}$ ) mit  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$  ( $n = 1$  oder  $2$ ) bilden sich die verbrückten Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrX}_2]_2\{\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}$  (**21–23**). Die Dihalogenokomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrI}_2(\text{PPh}_3)]$  (**16**) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrX}_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**17–19**) reagieren mit Hydridreagenzien zu den Dihydrido- bzw. Monohydrido-Derivaten  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrH}_2(\text{PPh}_3)]$  (**24**) bzw.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrH}(\text{X})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**25–27**). Die ähnlichen Dimethyl- und Monomethyl-Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{Ir}(\text{CH}_3)_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**28**) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrCH}_3(\text{I})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**29**) sind aus den Dihalogeno-Vorstufen **18** bzw. **19** und  $\text{CH}_3\text{MgI}$  im Molverhältnis 1:2 bzw. 1:1 erhältlich.

## Halbsandwich-Type Complexes of Iridium with Tetramethylcyclopentadienyl as Ligand

**Abstract.** The iridium(I) complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (**2**) and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{Ir}(\text{CO})_2]$  (**4**), which have been prepared from  $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$  or  $[\text{IrCl}(\text{CO})_3]_n$  and  $\text{LiC}_5\text{HMe}_4$ , react with tosylchloride as well as with  $\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) by oxidative addition to yield the corresponding iridium(III) compounds. Treating the complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrX}_2]_n$  (**7–9**) with CO or  $\text{PR}_3$  leads to a cleavage of the halide bridges and to the formation of the mononuclear products  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrX}_2(\text{CO})]$  (**10, 11**) and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrX}_2(\text{PR}_3)]$  (**12–20**), respectively. The molecular structure of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrBr}_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**18**) was determined crystallographically. The reactions of **8** ( $\text{X} = \text{Br}$ ) and **9** ( $\text{X} = \text{I}$ ) with  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$

( $n = 1$  or  $2$ ) afford the bridged compounds  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrX}_2]_2\{\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}$  (**21–23**). The dihalide complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrI}_2(\text{PPh}_3)]$  (**16**) and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrX}_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**17–19**) react with hydride sources to give the dihydrido- and monohydrido derivatives  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrH}_2(\text{PPh}_3)]$  (**24**) and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrH}(\text{X})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**25–27**). The related dimethyl and monomethyl compounds  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{Ir}(\text{CH}_3)_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**28**) and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrCH}_3(\text{I})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$  (**29**) have been obtained from the dihalide precursors **18** or **19** and  $\text{CH}_3\text{MgI}$  in the molar ratio of 1:2 or 1:1, respectively.

### Einleitung

Während die Zahl der Übergangsmetallkomplexe mit  $\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$  und  $\text{C}_5\text{Me}_5$  als Ringliganden in die Tausende geht, ist über entsprechende Verbindungen mit  $\text{C}_5\text{H}_3\text{Me}_2$ ,  $\text{C}_5\text{H}_2\text{Me}_3$  und  $\text{C}_5\text{HMe}_4$  nur wenig bekannt [1,2]. Diese Tatsache überrascht insofern, als sich bei dem Vergleich analoger  $\text{C}_5\text{H}_5$ - und  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Komplexe immer wieder gezeigt hat, wie sehr das erhöhte Donorvermögen des permethylierten Fünfrings die Stabilität und auch die Reaktivität der betreffenden Moleküle beeinflussen kann.

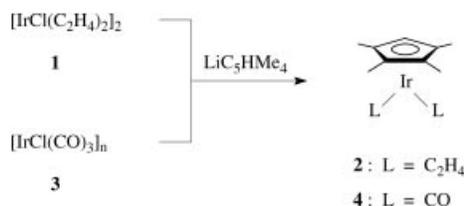
Wir hatten vor einigen Jahren versucht, durch Umsetzung von Dihalogenmethanen mit  $\text{LiC}_5\text{HMe}_4$  die  $\text{CH}_2$ -ver-

brückte Verbindung  $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{HMe}_4)_2$  und daraus das Dilitium-Derivat  $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{HMe}_4\text{Li})_2$  zu erhalten, was jedoch (entgegen einer Aussage in einer Kurzmitteilung [3]) nicht gelang. Daraufhin haben wir uns unter Verwendung von  $\text{LiC}_5\text{HMe}_4$  der Synthese von Halbsandwichkomplexen des Cobalts [4] und Rhodiums [5] mit Tetramethylcyclopentadienyl als Ringligand zugewandt und diese Studien schließlich auch auf das Iridium als Zentralmetall ausgedehnt [6]. Die vorliegende Arbeit berichtet über die erhaltenen Ergebnisse.

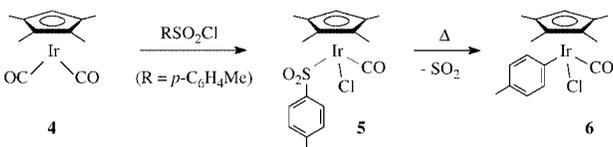
### Darstellung und Eigenschaften von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{Ir}(\text{CO})_2]$

Im Gegensatz zu der Beobachtung, dass bei der Reaktion von  $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$  (**1**) mit  $\text{NaC}_5\text{Me}_5$  nicht der von Maitlis et al. [7] auf anderem Wege dargestellte Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  entsteht, ist die analoge Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (**2**)

\* Prof. Dr. H. Werner  
Inst. für Anorgan. Chemie der Universität  
Am Hubland  
Würzburg



Schema 1



Schema 2

$\text{C}_5\text{HMe}_4\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (**2**) problemlos aus **1** und  $\text{LiC}_5\text{HMe}_4$  in THF als Lösemittel erhältlich (Schema 1). Nach chromatographischer Aufarbeitung und Kristallisation aus Hexan isoliert man **2** als blassgelben, luftempfindlichen Feststoff mit einer Ausbeute von 54 %. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** zeigt zwei Singulets bei  $\delta = 1.41$  und  $1.54$  für die Protonen der paarweise äquivalenten  $\text{CH}_3$ -Gruppen des Rings, eine Resonanz für das  $\text{C}_5\text{H}$ -Proton bei  $\delta = 4.73$ , und zwei Signalgruppen bei  $\delta = 1.03$  und  $1.85$  für die Ethenprotonen, die ein  $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem bilden.

Ähnlich wie die strukturverwandten Olefinkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_3\text{R})_2]$  (R = H, Me) [8] reagiert auch die Verbindung **2** nicht mit  $\text{PMe}_3$  oder  $\text{PiPr}_3$  unter Substitution eines oder beider Ethenliganden. Es gelingt ebenfalls nicht, auf photochemischem Wege durch Bestrahlung einer Benzol-Lösung von **2** und  $\text{PiPr}_3$  mit einer 450-W-Quecksilberdampflampe den Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)]$  zu erhalten. Hierbei findet auch keine intramolekulare C-H-Aktivierung statt, wie es von Perutz und Mitarbeitern im Fall der Bildung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{IrH}(\text{C}_2\text{H}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]$  aus  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  beobachtet wurde [9].

Weitgehend inert gegenüber einem thermisch oder photochemisch induzierten Ligandenaustausch ist nicht nur **2**, sondern auch der analoge Dicarbonylkomplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{Ir}(\text{CO})_2]$  (**4**), der in mäßiger Ausbeute bei der Umsetzung von polymerem  $[\text{IrCl}(\text{CO})_3]_x$  (**3**) mit  $\text{LiC}_5\text{HMe}_4$  entsteht (Schema 2). Die gelbe ölige Verbindung ist in allen gängigen organischen Solvenzien sehr gut löslich und kann auch bei  $-78^\circ\text{C}$  nicht zur Kristallisation gebracht werden. Die chemische Verschiebung der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **4** ist derjenigen von **2** sehr ähnlich. Das IR-Spektrum von **4** zeigt zwei scharfe  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei  $2000$  und  $1950\text{ cm}^{-1}$ , deren Frequenzen mit denen von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$  gut übereinstimmen [9].

Nach dem misslungenen Versuch, durch Bestrahlung von **4** in Benzol den Hydrido(phenyl)-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})]$  zu erhalten, konnte bei einer Folgereaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrCl}(\text{SO}_2\text{-}i{p}\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})]$

(**5**) die Bildung einer Aryliridium(III)-Verbindung nachgewiesen werden. Der Tosylatkomplex **5** ist aus **4** und Tosylchlorid als gelber, luftstabiler Feststoff in nahezu quantitativer Ausbeute zugänglich. Der Strukturvorschlag wird nicht nur von dem  $^1\text{H-NMR}$ - sondern vor allem von dem IR-Spektrum gestützt, in dem neben der intensiven  $\nu(\text{CO})$ -Schwingung bei  $2040\text{ cm}^{-1}$  zwei starke Banden bei  $1215$  und  $1050\text{ cm}^{-1}$  auftreten, die der symmetrischen und der antisymmetrischen  $\nu(\text{SO}_2)$ -Schwingung zuzuordnen sind. Erhitzen einer Lösung von **5** in Toluol am Rückfluss führt zur Abspaltung von  $\text{SO}_2$  und Bildung der Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrCl}(i{p}\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})]$  (**6**), die allerdings auch nach Umkristallisation aus Toluol noch geringe Mengen eines Nebenprodukts enthielt. **6** wurde daher an Hand der IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren charakterisiert.

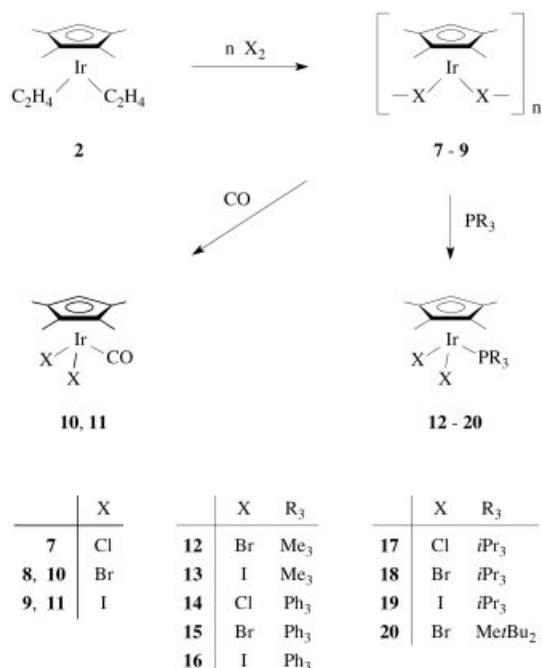
### Dihalogenoiridium(III)-Komplexe mit $\text{C}_5\text{HMe}_4$ als Ringligand

Potentiell interessante Ausgangssubstanzen für die Synthese von Iridium(III)-Komplexen mit  $\text{C}_5\text{HMe}_4$  als Ringligand sollten die Dihalogenverbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrX}_2]_n$  sein, deren Darstellung wir zunächst ausgehend von  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  versuchten. Während jedoch der Rhodium(III)-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{RhCl}_2]_n$  durch Reaktion von  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und Tetramethylcyclopentadien in guter Ausbeute zugänglich ist [5a], scheiterten alle Bemühungen, die entsprechende Iridium(III)-Verbindung auf ähnliche Weise zu erhalten.

Zum Ziel führte schließlich ein von Heinekey et al. [10] vorgezeichneter Weg. Bei Einwirkung einer Lösung von Chlor in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf eine Lösung von **2** in Hexan erfolgt sehr rasch die Bildung eines Niederschlags, dessen Elementaranalyse die Zusammensetzung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrCl}_2]_n$  (**7**) bestätigt. Analog sind die Dibromo- und Diiodo-Komplexe **8** und **9** erhältlich (Schema 3). Die gelben bis roten, luftstabilen Feststoffe lösen sich nicht in Ether oder in Kohlenwasserstoffen, jedoch mäßig in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$ , wobei die Löslichkeit von **7** nach **9** abnimmt. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen erwartungsgemäß zwei Signale für die  $\text{CH}_3$ -Protonen des Rings im Bereich von  $\delta = 1.6$  bis  $1.9$  sowie eine scharfe Singulettresonanz bei  $\delta = 5.2$  bis  $5.7$ , die dem  $\text{C}_5\text{HMe}_4$ -Proton zuzuordnen ist.

Die Dibromo- und Diiodo-Verbindungen **8** und **9** reagieren bei Raumtemperatur in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bereitwillig mit CO. Es bilden sich in kurzer Zeit (ca. 5 min) die einkernigen Komplexe **10** und **11**, die als gelbe bzw. orangerote Feststoffe in guter Ausbeute isoliert werden können. Charakteristisch für die  $\text{Ir}(\text{CO})$ -Gruppierung ist die scharfe Carbonylbande im IR-Spektrum, die für **10** bei  $2020\text{ cm}^{-1}$  und für **11** bei  $2040\text{ cm}^{-1}$  erscheint.

Eine Spaltung der Halogenobrücken erfolgt ebenfalls bei Einwirkung tertiärer Phosphane auf die vermutlich assoziierten Ausgangsmaterialien **7–9**. In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Solvens entstehen in Ausbeuten von 61–88 % die Monophosphan-Komplexe **12–20**, die kurzzeitig luftbeständig und unter Stickstoff lagerbar sind. Die Stabilität nimmt gemäß  $\text{Cl} <$



Schema 3

Br < I und  $\text{PMe}_3 < \text{PPh}_3 < \text{P}i\text{Pr}_3$  zu. Selbst bei Verwendung von überschüssigem Phosphan findet keine Folgereaktion von **12**, **14**–**16** und **17**–**19** unter Bildung der ionischen Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrX}(\text{PR}_3)_2]\text{X}$  statt. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu Beobachtungen von *Bergman* und Mitarbeitern, die durch Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}_2(\text{PMe}_3)]$  und  $\text{PMe}_3$  die Substitutionsprodukte  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_2]\text{Cl}$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{PMe}_3)_3]\text{Cl}_2$  erhielten [11]. In Bezug auf die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe **12**–**20** ist zu bemerken, dass in jedem Fall ein Signal für die Protonen von zwei der vier Ring-Methylgruppen durch P-H-Kopplung zu einem Dublett aufgespalten ist. Die jeweilige Kopplungskonstante beträgt 3.0 bis 3.6 Hz. Für die Bis(triphenylphosphan)-Komplexe **15** und **16** ist auch für die Resonanz der verbleibenden  $\text{CH}_3$ -Protonen eine Dublett-Aufspaltung zu erkennen, wobei der Wert  $J(\text{PH})$  1.1 bzw. 1.4 Hz beträgt. Die chemische Verschiebung für das beobachtete Singulett in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **12**–**20** entspricht der Erwartung und unterscheidet sich nur wenig von derjenigen der homologen Rhodiumverbindungen [5].

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von **18** ist in Abbildung 1 gezeigt. Das Komplexmolekül hat die erwartete quasi-oktaedrische Struktur, wobei der Tetramethylcyclopentadienylring als formal dreizähliger Ligand zu betrachten ist. Lässt man die Isopropylgruppen des koordinierten Phosphans außer acht, so ist das Molekül nahezu spiegelsymmetrisch zu der Ebene, die durch die Atome P, Ir und Cl aufgespannt wird. Der Fünfring orientiert sich somit in der Weise, dass das unsubstituierte Kohlenstoffatom C1 zum sterisch anspruchsvollen Phosphan ausgerichtet ist. Der Raumanpruch der  $\text{P}i\text{Pr}_3$ -Gruppe dürfte auch

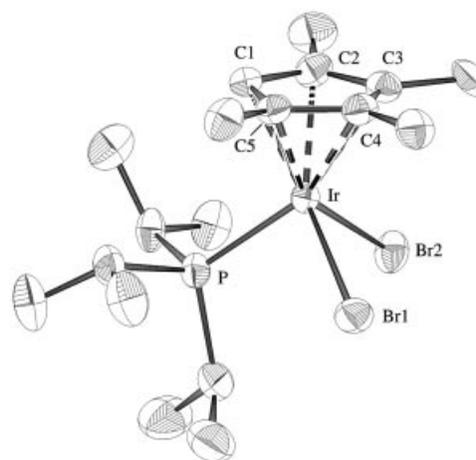
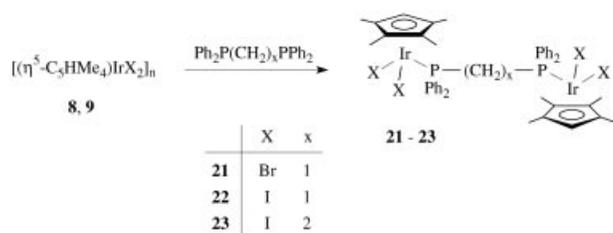


Abb. 1 Molekülstruktur der Verbindung **18** (die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen; thermische Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in Grad):

Ir–P 2.3264(18), Ir–Br1 2.5321(8), Ir–Br2 2.5361(7), Ir–C1 2.157(6), Ir–C2 2.174(7), Ir–C3 2.245(7), Ir–C4 2.272(7), Ir–C5 2.191(6); Br1–Ir–Br2 88.00(3), Br1–Ir–P 92.95(5), Br2–Ir–P 90.46(5).

die Ursache dafür sein, dass die  $\text{CH}_3$ -Substituenten an C2 und C5 aus der Ringebene herausragen, während an C3 und C4 praktisch keine Abwinklung nachweisbar ist. Die Abstände der Ringatome zum Metallatom nehmen von Ir–C1 nach Ir–C3 und Ir–C4 zu, so dass der Mittelpunkt der  $\text{C}_5\text{HMe}_4$ -Liganden nicht genau senkrecht über dem Zentralatom liegt. Eine ähnliche Situation (slight slippage) wurde auch im Fall von  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)_2]$  [12] und eines  $(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{Co}$ -Halbsandwichkomplexes beobachtet [4]. Eine strukturelle Analogie zwischen diesen beiden Verbindungen und dem Iridiumkomplex **18** besteht auch insofern, als der Fünfring von der idealen  $\text{C}_5$ -Symmetrie abweicht, was sich in etwas unterschiedlichen C–C-Abständen und C–C-Bindungswinkeln widerspiegelt.

Die Umsetzungen der Dibromo- und Diiodo-Verbindungen **8** und **9** mit Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) und Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) führen ebenfalls zur Spaltung der Halogenbrücken. Nach Zugabe äquimolarer Mengen von dppm bzw. dppe zu Suspensionen von **8** oder **9** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entstehen sehr rasch klare Reaktionslösungen, aus denen mit Hexan rote feinkristalline Niederschläge ausfallen. Diese enthalten außer den Zweikernverbindungen **21**–**23** (siehe Schema 4) noch geringe Mengen an Nebenprodukten, die chromatographisch abgetrennt werden können. Die NMR-Spektren der Reaktionslösungen geben keinen Hinweis darauf, dass neben den Verbindungen **21**–**23** auch die entsprechenden Chelatkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrX}\{\kappa^2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]\text{X}$  vorliegen. *Maitlis* und Mitarbeiter hatten berichtet [13], dass bei der Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2]_2$  mit dppe die Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}(\text{dppe})]\text{Cl}$  entsteht, während der zu **23** ähnliche Neutralkomplex  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}_2]_2(\mu\text{-dppe})\}$  nicht nachweisbar ist. Die NMR-Spektren der Verbindun-



Schema 4

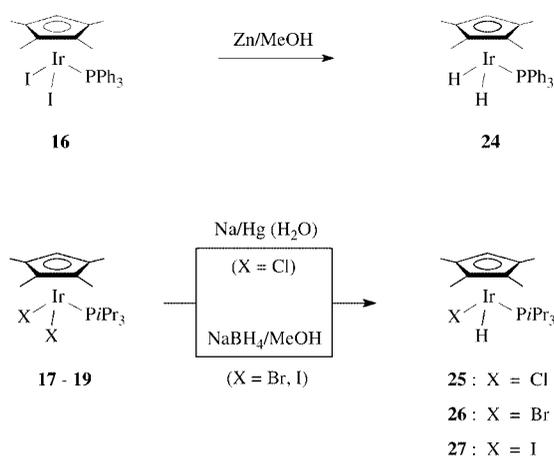
gen **21–23**, deren Zusammensetzung elementaranalytisch bestätigt ist, entsprechen der Erwartung und sollen daher nicht näher kommentiert werden.

### Hydrido- und Methyliridium(III)-Komplexe mit $\text{C}_5\text{HMe}_4$ als Ringligand

Die bemerkenswerte Reaktivität von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrH}_2\text{-(PMe}_3)_2]$ , die sich vor allem in den Arbeiten von *Bergman* et al. dokumentiert [14], veranlasste uns, auch den entsprechenden Tetramethylcyclopentadienyl-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrH}_2\text{-(PMe}_3)_2]$  darzustellen. Diese Versuche führten jedoch nicht zum Erfolg. Bei der Umsetzung von **12** mit  $\text{NaBH}_4$  in Benzol/Methanol entstand zwar die gesuchte Verbindung, doch lag diese im Gemisch mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrH}(\text{Br})(\text{PMe}_3)_2]$  und anderen Nebenprodukten vor, so dass eine Isolierung in analysenreiner Form nicht gelang.

Mehr Erfolg hatten wir mit der Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrH}_2\text{(PPh}_3)_2]$  (**24**) (siehe Schema 5). Anknüpfend an Arbeiten von *Vitulli* [15] und frühere Untersuchungen von uns [16] setzten wir eine Suspension von **16** in Methanol mit überschüssigem Zinkpulver um, was rasch zu einem Farbumschlag von Rot nach Gelb führte. Nach Abziehen des Solvens, Extraktion des Rückstands mit Hexan und Tieftemperatur-Kristallisation isoliert man in mäßiger Ausbeute (30 %) hellgelbe Kristalle von **24**, die eine korrekte Elementaranalyse ergeben. Charakteristische spektroskopische Daten von **24** sind die  $\nu(\text{IrH})$ -Schwingungsbande bei  $2120\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum und das nach hohem Feld verschobene Dublett bei  $\delta = -16.90$  im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das den Hydridprotonen entspricht. Das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von **24** zeigt ein Multiplett bei  $\delta = 18.8$ , das in off-resonance-Messung durch P-H-Kopplung ein Triplett ergibt.

Die Reaktionen der Triisopropylphosphan-Komplexe **18** und **19** mit  $\text{NaBH}_4$  in  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{MeOH}$  liefern Produktgemische, die neben geringen Mengen von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{IrH}_2\text{(P}i\text{Pr}_3)_2]$  (ca. 15–25 %) [17] als Hauptprodukte die Halogeno(hydrido)-Verbindungen **26** und **27** enthalten (Schema 5). Diese können durch Säulenchromatographie abgetrennt und nach Umkristallisation aus Hexan in 50–55%iger Ausbeute analysenrein isoliert werden. Der entsprechende Chloro(hydrido)-Komplex **25** ist am günstigsten durch Umsetzung von **17** mit Natriumamalgam in THF unter Zugabe

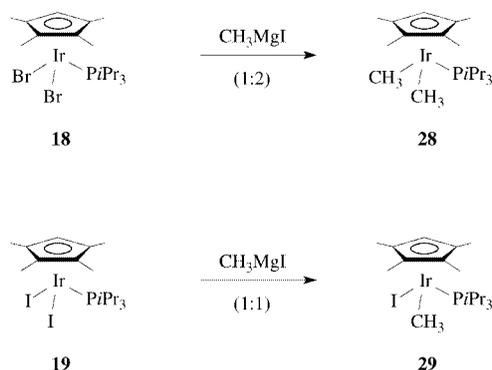


Schema 5

einer geringen Menge Wasser erhältlich. **25–27** sind rote, luftempfindliche Feststoffe, die in den meisten organischen Solventien gut löslich sind. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **25–27** unterscheiden sich von denen der Dihalogeno-Vorstufen **17–19** insofern, als aufgrund der am Metallatom vorhandenen Chiralität für die diastereotopen  $\text{PCHCH}_3$ -Protonen zwei Dubletts-von-Dubletts erscheinen, die sich in ihrer chemischen Verschiebung nur wenig unterscheiden. Die Chiralität der Halogeno(hydrido)-Verbindungen ist ebenfalls an der Zahl der Signale für die Ring-Methylprotonen gut zu erkennen.

Die Angaben zur Synthese der Methyl- und Dimethyliridium(III)-Komplexe **28** und **29** sind in Schema 6 zusammengefasst. Die Einwirkung eines Überschusses von  $\text{CH}_3\text{MgI}$  auf eine Lösung von **18** in Benzol/Ether ergibt nach Abziehen des Solvens und chromatographischer Reinigung ein farbloses Öl, das nach längerem Aufbewahren i. Vak. kristallisiert. Die Zusammensetzung der Dimethylverbindung **28** ist elementaranalytisch und NMR-spektroskopisch belegt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die am Metallatom gebundenen  $\text{CH}_3$ -Protonen ein scharfes Dublett bei  $\delta = 0.69$ , dessen Lage praktisch gleich mit derjenigen des entsprechenden Signals von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{IrMe}_2\text{(P}i\text{Pr}_3)_2]$  ist [18]. Während dieser Cyclopentadienyl-Komplex mit  $[\text{CPh}_3][\text{PF}_6]$  glatt unter Hydridabstraktion und nachfolgender Umlagerung zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{IrH}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)][\text{PF}_6]$  reagiert [19], brachte eine analoge Reaktion von **28** mit  $[\text{CPh}_3][\text{PF}_6]$  kein eindeutiges Resultat.

Die Umsetzung von **19** mit einem geringen Überschuss von  $\text{CH}_3\text{MgI}$  in Benzol/Ether führt nach ca. 10 min zu einer graduellen Farbänderung und liefert nach Zugabe von Wasser, Abtrennung der organischen Phase und chromatographischer Aufarbeitung die Iodo(methyl)-Verbindung **29**, die bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  aus Hexan in Form roter Kristalle ausfällt. Die Ausbeute beträgt 53 %. In dem ursprünglichen Reaktionsgemisch ist auch der Dimethylkomplex **28** in geringen Mengen nachweisbar. Bei Einwirkung einer etherischen Lösung von  $\text{CH}_3\text{MgI}$  auf **29** entsteht **28** nahezu quantitativ. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **29** beobachtet man ähnlich wie



Schema 6

im Fall von **25–27** einen doppelten Signalsatz für die diastereotopen PCHCH<sub>3</sub>-Protonen, was im Einklang mit der Chiralität des Moleküls steht. Die Dublett-Resonanz für die IrCH<sub>3</sub>-Protonen von **29** ist im Vergleich zu derjenigen von **28** deutlich zu tieferem Feld verschoben.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Schlenkrohrtechnik unter nachgereinigtem Argon (Trocknung mit P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> und Silicagel, Beseitigung von Sauerstoffspuren durch PED-Katalysator) durchgeführt. Die verwendeten Lösemittel wurden nach gebräuchlichen Methoden unter Inertgasatmosphäre gereinigt und aufbewahrt. Zur chromatographischen Reinigung wurde als stationäre Phase Aluminiumoxid der Firma Aldrich verwendet. Die Ausgangsverbindungen **1** [20] und **3** [21] wurden nach Literaturangaben synthetisiert. – IR: Perkin-Elmer 1420; NMR: Varian EM 360 L und Jeol FX 90 Q.

**[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)Ir(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (2):** Eine Lösung von 230 mg (0.41 mmol) **1** in 10 ml Hexan/THF (1:1) wird mit 114 mg (0.89 mmol) LiC<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub> versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit je 5 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden filtriert, und das Filtrat wird i. Vak. zur Trockne gebracht. Nach Umkristallisation des Rückstands aus Hexan bei –78 °C erhält man einen hellgelben, mikrokristallinen Feststoff, der von der Mutterlauge getrennt und getrocknet wird. Ausb. 81 mg (54 %).

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.73 (s, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.85 (m, 4 H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 1.54, 1.41 (jeweils s, je 6 H, CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.03 (m, 4 H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).

**[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)Ir(CO)<sub>2</sub>] (4):** Eine Suspension von 398 mg (1.28 mmol für x = 1) **3** in 20 ml THF wird mit 175 mg (1.37 mmol) LiC<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub> versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand dreimal mit je 3 ml Benzol/Hexan (2:1) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden filtriert und das Filtrat wird i. Vak. auf ca. 1 ml eingengt. Danach wird die Lösung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Akt.-Stufe V) chromatographiert. Mit Benzol eluiert man eine gelbe Fraktion, die nach Abziehen des Solvens ein gelbes Öl liefert. Ausb. 151 mg (32 %).

IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): ν(CO) = 2020, 1950 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.78 (s, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.82, 1.75 (jeweils s, je 6 H, CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>).

**[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrCl(SO<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)(CO)] (5):** Eine Lösung von 182 mg (0.49 mmol) **4** in 5 ml Ether wird mit 150 mg (0.79 mmol) p-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>Cl versetzt und 10 min bei 50 °C gerührt. Es fällt ein

gelber, flockiger Niederschlag aus. Nach dem Abkühlen wird die überstehende Lösung abdekantiert, der Rückstand zweimal mit je 3 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Nach Umkristallisation aus 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan (1:4) erhält man einen gelben, mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 245 mg (94 %). Schmp. 146 °C (Zers.). C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>ClIrO<sub>3</sub>S (532.1); C 38.38 (ber. 38.57); H 3.79 (ber. 4.07) %.

IR (KBr): ν(CO) = 2040, ν(OSO) = 1215, 1050 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.41 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.37 (s, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 2.35 (s, 3 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 1.95, 1.87 (jeweils s, je 6 H, CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>).

**[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrCl(p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)(CO)] (6):** Eine Lösung von 200 mg (0.38 mmol) **5** in 20 ml Toluol wird 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Solvens i. Vak. entfernt. Es verbleibt ein gelber, mikrokristalliner Feststoff, der auch nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan noch geringe Mengen eines Nebenprodukts enthält.

IR (KBr): ν(CO) = 2000 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.10 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.17 (s, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 2.25 (s, 3 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 1.73, 1.53 (jeweils s, je 6 H, CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>).

**[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (7):** Eine Lösung von 150 mg (0.41 mmol) **2** in 10 ml Hexan wird tropfenweise mit einer gesättigten Lösung von Cl<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> so lange versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Die Mutterlauge wird dekantiert, der Niederschlag dreimal mit je 5 ml Hexan gewaschen und danach aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan (1:10) umkristallisiert. Man erhält einen gelben, mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 87 mg (69 %), Schmp. 246 °C (Zers.).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>Ir (304.3); C 28.82 (ber. 28.13); H 3.61 (ber. 3.41) %.

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO): δ = 5.73 (s, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.92, 1.87 (jeweils s, je 6 H, CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>).

**[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrBr<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (8):** Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **7**, ausgehend von 150 mg (0.41 mmol) **2** und einer gesättigten Lösung von Br<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Man erhält einen roten, mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 163 mg (84 %), Schmp. 283 °C (Zers.). C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>Ir (473.2); C 23.36 (ber. 22.84); H 2.71 (ber. 2.77) %.

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.23 (s, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.70, 1.65 (jeweils s, je 6 H, CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>).

**[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrI<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (9):** Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **7**, ausgehend von 150 mg (0.41 mmol) **2** und einer gesättigten Lösung von I<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Man erhält einen roten, mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 182 mg (79 %), Schmp. >300 °C (Zers.). C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>I<sub>2</sub>Ir (567.2); C 19.17 (ber. 19.06); H 2.28 (ber. 2.31) %.

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.25 (s, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.67, 1.62 (jeweils s, je 6 H, CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>).

**[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrBr<sub>2</sub>(CO)] (10):** In eine Lösung von 47 mg (0.10 mmol) **8** in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei Raumtemperatur unter Rühren 5 min ein schwacher Strom von CO eingeleitet. Die Lösung wird noch 5 min gerührt, wobei eine Farbaufhellung eintritt. Nach Einengen der Lösung auf ca. 1 ml wird durch Zugabe von 10 ml Hexan ein gelber Feststoff ausgefällt. Die Mutterlauge wird dekantiert, der Rückstand dreimal mit je 5 ml Hexan gewaschen und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan (1:10) umkristallisiert. Man erhält kleine gelbe Kristalle. Ausb. 32 mg (64 %), Schmp. 126 °C. C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>IrO (501.2); C 24.37 (ber. 23.96); H 2.48 (ber. 2.61) %.

IR (KBr): ν(CO) = 2020 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.37 (s, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 2.30, 2.20 (jeweils s, je 6 H, CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>).

**[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrI<sub>2</sub>(CO)] (11):** Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **10**, ausgehend von 57 mg (0.10 mmol) **9** und CO in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Man erhält einen roten, mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 46 mg (77 %), Schmp. 111 °C.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>I<sub>2</sub>IrO (595.2); C 20.43 (ber. 20.18); H 2.02 (ber. 2.20) %.

IR (KBr): ν(CO) = 2040 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.43 (s, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 2.10, 1.97 (jeweils s, je 6 H, CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>).

**[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrBr<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)] (12):** Eine Lösung von 45 mg (0.10 mmol) **8** in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird mit 30  $\mu$ l (0.30 mmol) PMe<sub>3</sub> versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Lösung auf ca. 1 ml i. Vak. eingeengt und durch Zugabe von 10 ml Hexan ein roter, flockiger Feststoff gefällt. Die überstehende Lösung wird dekantiert und der Rückstand zweimal mit je 5 ml Hexan gewaschen. Nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan (1:10) erhält man kleine rote Kristalle. Ausb. 32 mg (61 %), Schmp. 294 °C. C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>IrP (549.3); C 26.40 (ber. 26.24); H 4.19 (ber. 4.04) %.

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.73 (br s, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.79 [d,  $J$ (PH) = 11.3 Hz, 9 H, PMe<sub>3</sub>], 1.86 [d,  $J$ (PH) = 3.3 Hz, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 1.75 (br s, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –31.0 (s).

**[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrI<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)] (13):** Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **12**, ausgehend von 50 mg (0.10 mmol) **9** und 30  $\mu$ l (0.30 mmol) PMe<sub>3</sub>. Man erhält einen roten, mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 40 mg (71 %), Schmp. 212 °C. C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>I<sub>2</sub>IrP (643.3); C 22.89 (ber. 22.41); H 3.59 (ber. 3.45) %.

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.76 (br s, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.91 [d,  $J$ (PH) = 10.7 Hz, 9 H, PMe<sub>3</sub>], 2.06 [d,  $J$ (PH) = 3.2 Hz, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 1.85 (br s, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –40.3 (s).

**[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)] (14):** Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **12**, ausgehend von 35 mg (0.10 mmol) **7** und 50 mg (0.19 mmol) PPh<sub>3</sub>. Man erhält einen gelben, mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 55 mg (74 %), Schmp. 260 °C (Zers.). C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>IrP (646.6); C 50.07 (ber. 50.15); H 4.31 (ber. 4.36) %.

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.70, 7.33 (je m, 15 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.23 (br s, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.63 [d,  $J$ (PH) = 3.2 Hz, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 1.27 (br s, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.3 (s).

**[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)] (15):** Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **12**, ausgehend von 47 mg (0.10 mmol) **8** und 50 mg (0.19 mmol) PPh<sub>3</sub>. Man erhält einen roten, mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 58 mg (79 %), Schmp. 273 °C. C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>2</sub>IrP (735.5); C 44.06 (ber. 44.09); H 4.02 (ber. 3.84) %.

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.66, 7.33 (je m, 15 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.25 (br s, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.77 [d,  $J$ (PH) = 3.2 Hz, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 1.33 [d,  $J$ (PH) = 1.6 Hz, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>]. – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –2.9 (s).

**[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrI<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)] (16):** Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **12**, ausgehend von 57 mg (0.10 mmol) **9** und 50 mg (0.19 mmol) PPh<sub>3</sub>. Man erhält einen roten, mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 64 mg (77 %), Schmp. 259 °C. C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>I<sub>2</sub>IrP (829.5); C 39.19 (ber. 39.10); H 3.11 (ber. 3.40) %.

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.63, 7.33 (je m, 15 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.20 (br s, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.97 [d,  $J$ (PH) = 3.0 Hz, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 1.53 [d,  $J$ (PH) = 1.4 Hz, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>]. – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –8.2 (s).

**[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrCl<sub>2</sub>(PiPr<sub>3</sub>)] (17):** Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **12**, ausgehend von 30 mg (0.10 mmol) **7** und 60  $\mu$ l (0.30 mmol) PiPr<sub>3</sub>. Man erhält einen gelben, mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 43 mg (79 %), Schmp. 218 °C (Zers.). C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>IrP (544.6); C 39.79 (ber. 39.70); H 6.05 (ber. 6.29) %.

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.10 (br s, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 2.74 (m, 3 H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.62 (br s, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.57 [d,  $J$ (PH) = 3.0 Hz, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 1.30 [dd,  $J$ (PH) = 14.0,  $J$ (HH) = 6.8 Hz, 18 H, PCHCH<sub>3</sub>]. – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.0 (s).

**[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrBr<sub>2</sub>(PiPr<sub>3</sub>)] (18):** Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **12**, ausgehend von 49 mg (0.10 mmol) **8** und 60  $\mu$ l (0.30 mmol) PiPr<sub>3</sub>. Man erhält einen roten, mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 56 mg (88 %), Schmp. 205 °C. C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>Br<sub>2</sub>IrP (633.5); C 34.25 (ber. 34.13); H 5.51 (ber. 5.41) %.

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.12 (br s, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 2.83 (m, 3 H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.78 [d,  $J$ (PH) = 3.6 Hz, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 1.73 (s, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.37 [dd,  $J$ (PH) = 14.0,  $J$ (HH) = 6.8 Hz, 18 H, PCHCH<sub>3</sub>]. – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.5 (s).

**[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrI<sub>2</sub>(PiPr<sub>3</sub>)] (19):** Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **10**, ausgehend von 60 mg (0.10 mmol) **9** und 60  $\mu$ l (0.30 mmol) PiPr<sub>3</sub>. Man erhält einen roten, mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 63 mg (83 %), Schmp. 203 °C.

C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>I<sub>2</sub>IrP (727.5); C 29.74 (ber. 29.72); H 5.03 (ber. 4.71) %.

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.13 (br s, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 2.88 (m, 3 H, PCHCH<sub>3</sub>), 2.10 [d,  $J$ (PH) = 3.2 Hz, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 1.83 (s, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.44 [dd,  $J$ (PH) = 13.6,  $J$ (HH) = 7.2 Hz, 18 H, PCHCH<sub>3</sub>]. – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.4 (s).

**[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrBr<sub>2</sub>(PMe<sub>t</sub>Bu<sub>2</sub>)] (20):** Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **10**, ausgehend von 47 mg (0.10 mmol) **8** und 50  $\mu$ l (0.30 mmol) PMe<sub>t</sub>Bu<sub>2</sub>. Man erhält einen gelben, mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 50 mg (79 %), Schmp. 165 °C.

C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>Br<sub>2</sub>IrP (633.5); C 34.38 (ber. 34.13); H 5.26 (ber. 5.41) %.

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.43 (br s, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.94 [d,  $J$ (PH) = 9.7 Hz, 18 H, PCH<sub>3</sub>], 1.73 [d,  $J$ (PH) = 3.2 Hz, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 1.63 (s, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.29 [d,  $J$ (PH) = 13.2 Hz, 3 H, PCH<sub>3</sub>]. – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.9 (s).

**[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrBr<sub>2</sub>]<sub>2</sub>( $\mu$ -dppm) (21):** Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **10**, ausgehend von 49 mg (0.10 mmol) **8** und 70 mg (0.18 mmol) dppm. Man erhält einen roten, mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 50 mg (75 %).

C<sub>43</sub>H<sub>48</sub>Br<sub>4</sub>Ir<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (1330.8); C 38.41 (ber. 38.81); H 3.67 (ber. 3.63) %.

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.80 (m, 20 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.10 (m, 2 H, PCH<sub>2</sub>P), 4.10 (s, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.70 [t,  $J$ (PH) = 1.8 Hz, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 1.26 (s, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –11.0 (s).

**[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrI<sub>2</sub>]<sub>2</sub>( $\mu$ -dppm) (22):** Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **10**, ausgehend von 57 mg (0.10 mmol) **9** und 70 mg (0.18 mmol) dppm. Man erhält einen roten, mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 57 mg (75 %), Schmp. 242 °C (Zers.).

C<sub>43</sub>H<sub>48</sub>I<sub>4</sub>Ir<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (1518.8); C 33.96 (ber. 34.01); H 3.03 (ber. 3.19) %.

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.55 (m, 20 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.32 (m, 2 H, PCH<sub>2</sub>P), 4.11 (s, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.97 [t,  $J$ (PH) = 1.9 Hz, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 1.39 (s, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –16.5 (s).

**[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrI<sub>2</sub>]<sub>2</sub>( $\mu$ -dppe) (23):** Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **10**, ausgehend von 59 mg (0.10 mmol) **9** und 65 mg (0.16 mmol) dppe. Man erhält einen roten, mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 63 mg (82 %), Schmp. 273 °C (Zers.).

C<sub>44</sub>H<sub>50</sub>I<sub>4</sub>Ir<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (1532.8); C 34.65 (ber. 34.48); H 3.26 (ber. 3.29) %.

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.45 (m, 20 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.39 (s, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 3.04 (m, 4 H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P), 1.95 [t,  $J$ (PH) = 1.7 Hz, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 1.24 (s, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –10.1 (s).

**[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)] (24):** Eine Suspension von 66 mg (0.08 mmol) **16** in 10 ml Methanol wird mit einer Spatelspitze Zinkpulver versetzt, wobei ein Farbumschlag nach gelb zu beobachten ist. Die Reaktionsmischung wird 90 min bei Raumtemperatur gerührt und danach das Solvens i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird zweimal mit je 5 ml Hexan extrahiert und die vereinigten Extrakte i. Vak. zur Trockne gebracht. Nach Umkristallisation aus Hexan bei –78 °C erhält man hellgelbe, luftempfindliche Kristalle. Ausb. 14 mg (30 %), Schmp. 96 °C (Zers.). C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>IrP (577.7); C 56.02 (ber. 56.14); H 5.11 (ber. 5.23) %.

IR (KBr):  $\nu$ (IrH) = 2120 cm<sup>–1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.70, 7.06 (jeweils m, 15 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.90 (m, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.92 [d,  $J$ (PH) = 2.0 Hz, 6 H, zwei CH<sub>2</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 1.86 [d,  $J$ (PH) = 2.0 Hz, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], –16.90 [d,  $J$ (PH) = 31.3 Hz, 2 H, IrH<sub>2</sub>]. – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 18.8 (m, t in off-resonance).

**[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrH(Cl)(PiPr<sub>3</sub>)] (25):** Eine Suspension von 27 g Natriumamalgame (0.09 % Na) in 5 ml THF wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 52 mg (0.10 mmol) **17** in 10 ml THF versetzt und unter Zugabe von 0.3 ml Wasser 30 min gerührt. Die Lösung wird filtriert, das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit je 3 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden i. Vak. zur Trockne gebracht, der ölige Rückstand wird in 3 ml Hexan gelöst und die Lösung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Akt.-Stufe V) chromatographiert. Mit Hexan eluiert man eine farblose Fraktion und danach mit Benzol eine rote Fraktion, die vom Lösungsmittel befreit wird. Es verbleibt ein roter Feststoff, der aus Hexan umkristallisiert wird. Ausb. 25 mg (49 %).

C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>ClIrP (510.1); C 42.63 (ber. 42.38); H 7.10 (ber. 6.92) %.

IR (KBr):  $\nu(\text{IrH}) = 2150 \text{ cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 4.65$  (m, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 2.30 [dsept,  $J(\text{PH}) = 10.7$ ,  $J(\text{HH}) = 7.3$  Hz, 3 H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.90 [d,  $J(\text{PH}) = 2.7$  Hz, 3 H, ein CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 1.88 [d,  $J(\text{PH}) = 2.7$  Hz, 3 H, ein CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 1.83 [d,  $J(\text{PH}) = 3.1$  Hz, 3 H, ein CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 1.82 (m, 3 H, ein CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.11 [dd,  $J(\text{PH}) = 13.6$ ,  $J(\text{HH}) = 7.3$  Hz, 9 H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.08 [dd,  $J(\text{PH}) = 13.6$ ,  $J(\text{HH}) = 7.3$  Hz, 9 H, PCHCH<sub>3</sub>], –14.13 [d,  $J(\text{PH}) = 34.9$  Hz, 1 H, IrH]. – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 33.9$  (m, d in off-resonance).

**[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrH(Br)(PiPr<sub>3</sub>)] (26):** Eine Lösung von 64 mg (0.10 mmol) **18** in 10 ml C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/CH<sub>3</sub>OH (6:4) wird bei 0 °C mit 12 mg (0.33 mmol) NaBH<sub>4</sub> versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemperatur so lange gerührt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit je 3 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden i. Vak. zur Trockne gebracht, der ölige Rückstand wird in 3 ml Hexan gelöst und die Lösung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Akt.-Stufe V) chromatographiert. Mit Hexan eluiert man eine farblose Fraktion und danach mit Benzol eine rote Fraktion, die vom Lösungsmittel befreit wird. Es verbleibt ein roter Feststoff, der aus Hexan umkristallisiert wird. Ausb. 30 mg (54 %). Schmp. 88 °C (Zers.).

C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>BrIrP (554.6); C 39.33 (ber. 38.99); H 6.71 (ber. 6.36) %.

IR (KBr):  $\nu(\text{IrH}) = 2160 \text{ cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 4.65$  (m, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 2.28 [dsept,  $J(\text{PH}) = 10.7$ ,  $J(\text{HH}) = 7.3$  Hz, 3 H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.92 [d,  $J(\text{PH}) = 2.3$  Hz, 3 H, ein CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 1.90 (br s, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.41 (s, 3 H, ein CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.09 [dd,  $J(\text{PH}) = 12.7$ ,  $J(\text{HH}) = 7.3$  Hz, 9 H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.08 [dd,  $J(\text{PH}) = 12.7$ ,  $J(\text{HH}) = 7.3$  Hz, 9 H, PCHCH<sub>3</sub>], –14.63 [d,  $J(\text{PH}) = 35.2$  Hz, 1 H, IrH]. – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 32.5$  (m, d in off-resonance).

**[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrH(I)(PiPr<sub>3</sub>)] (27):** Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **26**, ausgehend von 73 mg (0.10 mmol) **19** und 12 mg (0.33 mmol) NaBH<sub>4</sub>. Man erhält einen roten, mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 32 mg (53 %), Schmp. 95 °C (Zers.).

C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>IIrP (601.6); C 36.34 (ber. 35.94); H 5.93 (ber. 5.87) %.

IR (KBr):  $\nu(\text{IrH}) = 2140 \text{ cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 4.67$  (m, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 2.31 (m, 3 H, PCHCH<sub>3</sub>), 2.13 [d,  $J(\text{PH}) = 3.3$  Hz, 3 H, ein CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 2.07 (br s, 6 H, ein CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.90 [d,  $J(\text{PH}) = 2.3$  Hz, 3 H, ein CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 1.46 (s, 3 H, ein CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.09 [dd,  $J(\text{PH}) = 13.6$ ,  $J(\text{HH}) = 7.2$  Hz, 9 H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.08 [dd,  $J(\text{PH}) = 13.6$ ,  $J(\text{HH}) = 7.2$  Hz, 9 H, PCHCH<sub>3</sub>], –15.70 [d,  $J(\text{PH}) = 34.0$  Hz, 1 H, IrH]. – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 31.0$  (m, d in off-resonance).

**[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrMe<sub>2</sub>(PiPr<sub>3</sub>)] (28):** Eine Lösung von 116 mg (0.18 mmol) **18** in 20 ml C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Ether (1:1) wird bei Raumtemperatur mit 1.8 ml einer 2 M Lösung von MeMgI in Ether (0.35 mmol) tropfenweise versetzt und 1 h gerührt. Dabei tritt eine Entfärbung der Lösung ein. Nach Zugabe von 5 ml Wasser wird die organische Phase abgetrennt und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Solvens wird i. Vak. entfernt, der ölige Rückstand in 3 ml Hexan gelöst und die Lösung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Akt.-Stufe V) chromatographiert. Mit Hexan eluiert man eine farblose Fraktion, die vom Lösungsmittel befreit wird. Es verbleibt ein farbloses Öl, das nach längerem Aufbewahren i. Vak. kristallisiert. Ausb. 57 mg (63 %), Schmp. 63 °C. C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>IrP (503.7); C 48.73 (ber. 47.89); H 8.30 (ber. 8.01) %.

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 4.87$  (m, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 2.29 (m, 3 H, PCHCH<sub>3</sub>), 1.80 (s, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.50 [d,  $J(\text{PH}) = 2.6$  Hz, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 1.41 (s, 3 H, ein CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.12 [dd,  $J(\text{PH}) = 12.4$ ,  $J(\text{HH}) = 7.2$  Hz, 18 H, PCHCH<sub>3</sub>], 0.67 [d,  $J(\text{PH}) = 3.6$  Hz, 6 H, IrCH<sub>3</sub>]. – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 10.7$  (s).

**[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>)IrMe(I)(PiPr<sub>3</sub>)] (29):** Eine Lösung von 50 mg (0.07 mmol) **19** in 10 ml C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Ether (1:1) wird bei Raumtemperatur mit 0.4 ml einer 2 M Lösung von MeMgI in Ether (0.08 mmol) tropfenweise versetzt. Die Lösung wird so lange gerührt (ca. 10 min), bis eine erkennbare Farbaufhellung eintritt. Nach Zugabe von 2 ml Wasser wird die organische Phase abgetrennt und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Solvens wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in 3 ml C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Hexan (1:1) gelöst und die Lösung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Akt.-Stufe V) chromatographiert. Mit C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Hexan eluiert man eine rote Fraktion, die vom Lösungsmittel befreit wird. Nach Umkristallisation des öligen Rückstands aus Hexan bei –78 °C erhält man rote Kristalle. Ausb. 23 mg (53 %).

C<sub>19</sub>H<sub>37</sub>IIrP (615.6); C 36.95 (ber. 37.07); H 6.31 (ber. 6.06) %.

<sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 4.50$  (m, 1 H, C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 2.50 [dsept,  $J(\text{PH}) = 10.1$ ,  $J(\text{HH}) = 7.2$  Hz, 3 H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.96 [d,  $J(\text{PH}) = 1.5$  Hz, 6 H, zwei CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 1.62 [d,  $J(\text{PH}) = 4.2$  Hz, 3 H, IrCH<sub>3</sub>], 1.36 [d,  $J(\text{PH}) = 2.9$  Hz, 3 H, ein CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>], 1.23 (s, 3 H, ein CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>), 1.11 [dd,  $J(\text{PH}) = 13.3$ ,  $J(\text{HH}) = 7.2$  Hz, 9 H, PCHCH<sub>3</sub>], 1.00 [dd,  $J(\text{PH}) = 13.3$ ,  $J(\text{HH}) = 7.2$  Hz, 9 H, PCHCH<sub>3</sub>]. – <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 7.2$  (s).

**Daten zur Kristallstrukturanalyse von 18:** Kristalle durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>Br<sub>2</sub>IrP (633.45); Kristallabmessungen 0.6 x 0.4 x 0.2 mm; monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14),  $a = 9.4150(10)$  Å,  $b = 12.896(2)$  Å,  $c = 17.181(2)$  Å,  $\beta = 92.490(9)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 2084.1(5)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber}} = 2.019 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $T = 293 \text{ K}$ ;  $2\theta_{\text{max}} = 45.94^\circ$ ; 2895 gemessene Reflexe; davon 2894 unabhängig [R(int) = 0.0000], 2359 beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ]; Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å), Graphitmonochromator, Zirkoniumfilter (Faktor 15.2), Lp-Korrektur; Lösung mit Patterson Methode, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren, 209 Parameter (SHELXL-97);  $R_1 = 0.0241$ ,  $wR_2 = 0.0657$ ; Reflex-Parameter-Verhältnis 13.8; max./min. Restelektrodenichte 0.756/–1.193 eÅ<sup>–3</sup>. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der Verbindung **18** wurden als supplementary publication no. CCDC-190112 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 12 23-3 36-0 33; E-mail deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung, dem Fonds vor allem für ein Doktorandenstipendium (für O. N.). Unser Dank gilt außerdem Frau R. Schedl und Herrn C. P. Kneis (Elementaranalysen und DTA-Messungen), Frau Dr. K. Ilg und Herrn C. D. Brandt für die Hilfe bei der Ermittlung der Strukturdaten sowie Herrn Dr. J. Wolf für wertvolle Ratschläge.

## Literatur

- [1] Sandwichkomplexe mit C<sub>5</sub>HMe<sub>4</sub>: (a) A. N. Nesmeyanov, R. B. Materikova, I. R. Lyatifov, T. Kh. Kurbanov, E. V. Leonova, N. S. Kochetkova, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *136*, C55-C56; (b) F. H. Köhler, K. H. Doll, E. Fladerer, W. A. Geike, *Trans. Met. Chem.* **1981**, *6*, 126–132; (d) F. H. Köhler, K. H. Doll, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 144–150; (e) G. Morán, J. R. Masaguer, V. Fernández, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 311–319.

- [2] Halbsandwichkomplexe mit  $C_5HMe_4$ : (a) R. C. Hemond, R. P. Hughes, H. B. Locker, *Organometallics* **1986**, *5*, 2391–2392; (b) J. R. Lyatifov, G. I. Gulieva, E. I. Mysov, V. N. Babin, R. B. Materikova, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 83–88 und 89–92.
- [3] H. J. Scholz, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, C8–C12.
- [4] H. Werner, F. Lippert, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 347–352.
- [5] (a) H. Fuchs, Dissertation, Univ. Würzburg **1989**; (b) M. Treiber, Dissertation, Univ. Würzburg **1989**.
- [6] A. Nessel, Dissertation, Univ. Würzburg **1991**.
- [7] K. Moseley, J. W. Kang, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 2875–2883.
- [8] M. Dziallas, A. Höhn, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 207–219.
- [9] (a) D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1734–1736; (b) S. T. Belt, D. M. Haddleton, R. N. Perutz, B. P. H. Smith, A. J. Dixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1347–1349.
- [10] D. M. Heinekey, J. M. Millar, T. F. Koetzle, N. G. Payne, K. W. Zilm, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 909–919.
- [11] T. M. Gilbert, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3502–3507.
- [12] D. Schmitz, J. Fleischhauer, U. Meier, W. Schleker, G. Schmitt, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 381–394.
- [13] J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970–5977.
- [14] (a) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154–162; (b) T. H. Peterson, J. T. Golden, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 455–462.
- [15] P. Pertici, G. Vitulli, M. Paci, L. Porri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1961–1964.
- [16] A. Höhn, Dissertation, Univ. Würzburg **1986**.
- [17] Charakteristische spektroskopische Daten:  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 4.86 (m, 1 H,  $C_5HMe_4$ ), 2.37 (m, 3 H,  $PCHCH_3$ ), 2.17 [d,  $J(PH)$  = 2.4 Hz, 6 H, zwei  $CH_3$  von  $C_5HMe_4$ ], 2.13 (s, 6 H, zwei  $CH_3$  von  $C_5HMe_4$ ), 1.02 [dd,  $J(PH)$  = 13.7,  $J(HH)$  = 6.8 Hz, 18 H,  $PCHCH_3$ ], –18.46 [d,  $J(PH)$  = 30.3 Hz, 2 H,  $IrH_2$ ]. –  $^{31}P$ -NMR (36.2 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 46.9 (m, t in off-resonance).
- [18] H. Werner, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 105–113.
- [19] H. Werner, H. Kletzin, A. Höhn, W. Paul, W. Knaup, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 227–239.
- [20] A. L. Onderdelinden, A. van der Ent, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 420–426.
- [21] W. Hieber, H. Lagally, A. Mayr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, *246*, 138–148.