

Koordinationschemie funktioneller Phosphane. III [1]**Rhodium- und Iridiumkomplexe mit 2-(Diphenylphosphanyl)phenolato- und 2-(Diphenylphosphanyl)thiophenolato-Liganden¹⁾**

Lutz Dahlenburg*, Konrad Herbst und Michael Kühnlein

Erlangen, Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 12. August 1996.

Professor Klaus Brodersen zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Umsetzungen von *trans*-MCl(CO)(PPh₃)₂ (M = Rh, Ir) mit den Natrium-Derivaten der *ortho*-substituierten zweizähligen Hybridliganden 2-Ph₂PC₆H₄XH (PXH⁻; X = O, S) ergaben in glatter Reaktion die Chelatkomplexe M(CO)(PPh₃)₂(η^2 -PX⁻), M/X = Rh/O (**1a**), Ir/O (**2a**), Rh/S (**1b**), Ir/S (**2b**), von denen die Rhodiumverbindung **1a** durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert wurde. Die Komplexe **1** und **2** reagierten mit SO₂ in reversibler Weise unter Bildung der Addukte M(SO₂)(CO)(PPh₃)₂(η^2 -PX⁻), M/X = Rh/O (**3a**), Ir/O (**4a**), Rh/S (**3b**), Ir/S (**4b**). Die gleichfalls reversibel verlaufende oxidative Addition von H₂ an die Iridiumkomplexe **2a** und **2b** führte zu den *cis*-Dihydriden IrH₂(CO)(PPh₃)₂(η^2 -PX⁻), X = O (**5a**), S (**5b**). Das am Chelating geöffnete Derivat IrHCl₂(CO)(PPh₃)₂(η^1 -POH⁻) (**6a**) wurde bei Einwirkung

von HCl auf CDCl₃-Lösungen von **2a** zwischen -60 und +20 °C erhalten. In Lösung erwies sich **6a** nur in Gegenwart überschüssigen Chlorwasserstoffs als stabil; ansonsten erfolgte unter HCl-Abspaltung langsamer Ringschluß zu IrH(Cl)(CO)(PPh₃)₂(η^2 -PO⁻) (**7a**). NMR-spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch ließ sich zeigen, daß **6a** in Form von Ir-POH⁻-Rotameren vorliegt, in denen die OH-Gruppe über Wasserstoffbrücken entweder nur an den Chloroliganden *trans* zu Ir-H oder sowohl an den Chloro- als auch an den Hydridoliganden des *cis*-H-Ir-Cl-Fragments gebunden ist. Reaktionen des Iridiumkomplexes **2b** mit HCl oder CF₃CO₂H führten nicht zu einer ringöffnenden Protonierung der Thiolat-Funktion, sondern ergaben die Verbindungen IrH(Y)(CO)(PPh₃)₂(η^2 -PS⁻) mit Y = Cl (**7b**) und OC(O)CF₃ (**8b**).

Coordination Chemistry of Functional Phosphanes. III [1]**Rhodium and Iridium Complexes with 2-(Diphenylphosphanyl)phenolato and 2-(Diphenylphosphanyl)thiophenolato Ligands**

Abstract. Treatment of *trans*-MCl(CO)(PPh₃)₂ (M = Rh, Ir) with the sodium derivatives of the *ortho*-substituted bidentate hybrid ligands 2-Ph₂PC₆H₄XH (PXH⁻; X = O, S) smoothly produced the chelate complexes M(CO)(PPh₃)₂(η^2 -PX⁻), M/X = Rh/O (**1a**), Ir/O (**2a**), Rh/S (**1b**), Ir/S (**2b**), of which the rhodium compound **1a** was fully characterized by

single-crystal X-ray analysis. Complexes **1** and **2** reacted with SO₂ to give adducts containing reversibly bound SO₂ ligands, M(SO₂)(CO)(PPh₃)₂(η^2 -PX⁻), M/X = Rh/O (**3a**), Ir/O (**4a**), Rh/S (**3b**), Ir/S (**4b**). Oxidative addition of H₂ to iridium complexes **2a** and **2b** reversibly formed *cis*-dihydrides, IrH₂(CO)(PPh₃)₂(η^2 -PO⁻) (**5a**) and IrH₂(CO)(PPh₃)₂(η^2 -PS⁻) (**5b**), respectively. The ring-opened derivative IrHCl₂(CO)(PPh₃)₂(η^1 -POH⁻) (**6a**) was formed on combination of **2a** with HCl, in CDCl₃, between -60 and +20 °C. In solution, **6a** proved to be stable only in the presence of excess HCl and otherwise slowly transformed by elimination of

* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. L. Dahlenburg
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1
D-91058 Erlangen

¹⁾ Die Ergebnisse wurden den Arbeiten zur Dissertation von K. Herbst und M. Kühnlein entnommen.

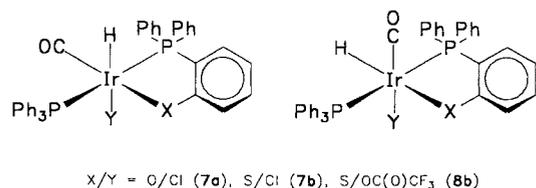
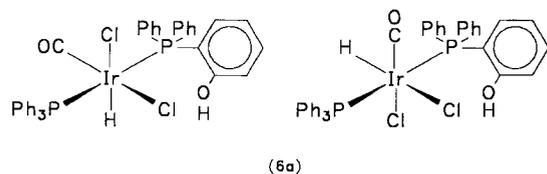
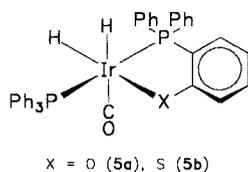
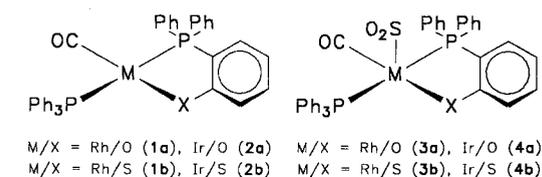
HCl and ring-closure into $\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-PO}^{\prime})$ (**7a**). NMR spectroscopy and X-ray crystallography showed **6a** to exist as Ir-POH^{\prime} rotamers in which the OH group is hydrogen-bonded to either the chloro ligand *trans* to Ir-H or both the chloro and the hydrido ligand of the *cis*-H-Ir-Cl moiety. Ring-opening protonation of the thiolate function did not occur in reactions of iridium complex **2b** with HCl or

$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, giving $\text{IrH}(\text{Y})(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-PS}^{\prime})$ with $\text{Y} = \text{Cl}$ (**7b**) or $\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ (**8b**).

Keywords: P,O Ligands; P,S Ligands; Rhodium Complexes; Iridium Complexes; X-ray Structure Analysis; Hydrogen Bonding

Einleitung

Unsere vorausgegangenen Untersuchungen zur Koordinationschemie einbasiger P,N- und P,O-Hybridliganden $2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{XH}$ ($\text{X} = \text{NH}, \text{O}, \text{CO}_2$) haben gezeigt, daß diese in Wolframkomplexen in überaus flexibler Weise als anionische Chelatbildner ($\eta^2\text{-PX}^{\prime}$), als zwei-zählige, noch protonierte, Liganden ($\eta^2\text{-PXH}^{\prime}$) sowie als einzählige Phosphane ($\eta^1\text{-PXH}^{\prime}$) auftreten können [1, 2]. In Fortführung dieser Arbeiten haben wir nunmehr mit Hilfe von 2-(Diphenylphosphanyl)phenol, 2- $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{OH}$ (POH^{\prime}) [3–5], und 2-(Diphenylphosphanyl)thiophenol, 2- $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SH}$ (PSH^{\prime}) [6], Rhodium- und Iridiumkomplexe des VASKA-Typs, $\text{M}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-PO}^{\prime})$ und $\text{M}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-PS}^{\prime})$, synthetisiert. An ihnen interessiert vor allem ihr Verhalten gegenüber Brønsted- und Lewis-Säuren sowie gegenüber heterolytisch spaltbaren Molekülen, da sie jeweils zwei ausgeprägt basische Metall- und Nichtmetall-Zentren besitzen, die durch die Chelatringe in unmittelbarer Nachbarschaft gehalten werden.



Schema 1

Ergebnisse und Diskussion

Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe.

Die d^8 -Komplexe *trans*-MCl(CO)(PPh₃)₂ (M = Rh, Ir) ergeben mit den in Form ihrer Natriumsalze in THF bei Raumtemperatur äquimolar vorgelegten P,O- und P,S-Liganden in glatt verlaufenden Substitutionsreaktionen gelb bis orange gefärbte Chelatderivate, $\text{M}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-PO}^{\prime})$ (**1a**: M = Rh; **2a**: M = Ir) und $\text{M}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-PS}^{\prime})$ (**1b**: M = Rh; **2b**: M = Ir). In **1** und **2** stehen die Phosphanliganden in *trans*-Positionen, wie den ³¹P-NMR-Spektren anhand der dafür charakteristischen hohen Beträge der Kopplungskonstanten ²J_{PP} (ca. 300 Hz [7]) zu entnehmen ist. Die ³¹P-Resonanzen der Chelatliganden, $40 < \delta(\eta^2\text{-PO}^{\prime}) < 45$ bzw. $55 < \delta(\eta^2\text{-PS}^{\prime}) < 61$, erfahren in der für fünfgliedrige Ringe typischen Weise [8] gegenüber den Signalen der freien Phosphane, $\delta(\text{POH}^{\prime}) = -28,2$ [5] und $\delta(\text{PSH}^{\prime}) = -13,1$ [6], mit ca. 70 ppm sehr viel stärkere hochfrequente Koordinationsverschiebungen Δ_{koord} als die der Triphenylphosphan-Liganden von **1** und **2** ($\Delta_{\text{koord}} \leq 35$). Die aus den NMR-Daten abgeleitete Koordinationsgeometrie wird durch eine exemplarische Röntgenstrukturanalyse des Rhodiumkomplexes **1a** bestätigt (Abb. 1, Tab. 1 und 2). Die vier Donoratome bauen um das Zentralatom herum die erwartete planare Koordinationssphäre auf, in welcher

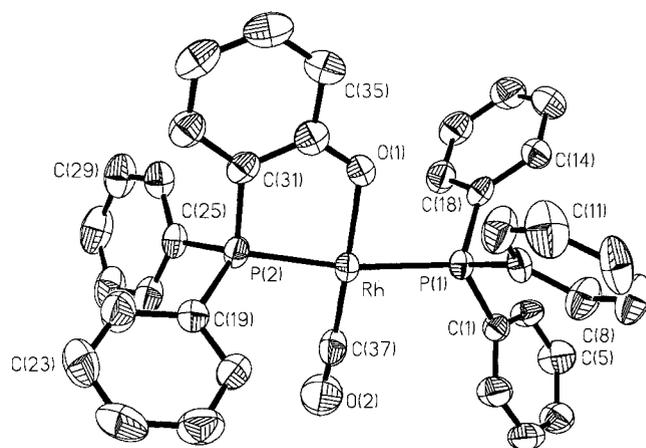


Abb. 1 Molekülstruktur von **1a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Rh–P(1), 2,338(2); Rh–P(2), 2,286(2); Rh–O(1), 2,045(4); Rh–C(37), 1,819(8). P(1)–Rh–P(2), 168,04(6); O(1)–Rh–P(1), 85,69(13); O(1)–Rh–P(2), 82,98(13); C(37)–Rh–P(1), 95,3(2); C(37)–Rh–P(2), 96,1(2); C(37)–Rh–O(1), 178,2(3)

Tabelle 1 Gang und Ergebnisse der Strukturanalysen von **1a** und **6a**^{a)}

	1a	6a
Emp. Formel; Molmasse (a. u.)	C ₃₇ H ₂₉ O ₂ P ₂ Rh; 670,45	C ₃₇ H ₃₁ Cl ₂ IrO ₂ P ₂ ; 832,66
Herkunft der Kristalle	aus CH ₂ Cl ₂ /Pentan	aus CDCl ₃ /Pentan
Kristallfarbe und -größe (mm ³)	orange; 0,3 × 0,3 × 0,2	farblos; 0,2 × 0,15 × 0,1
Kristallsystem und Raumgruppe	monoklin P2 ₁ /n	monoklin C2/c
Zellparameter <i>a</i> (Å)	9,982(1)	23,703(5)
<i>b</i>	14,8149(7)	9,765(8)
<i>c</i>	20,9412(7)	15,770(3)
β (°)	94,703(6)	115,73(1)
<i>V</i> (Å ³)	3086,4(4)	3288(3)
Zellinhalt <i>Z</i>	4	4
Dichte <i>d</i> _{ber} (g cm ⁻³)	1,443	1,682
linearer Absorptionskoeffizient μ (MoK α) (mm ⁻¹)	0,689	4,353
Datensammlung ($\omega/2\theta$ -Abtastung) in den Bereichen	5° ≤ 2 θ ≤ 45° (-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22)	5° ≤ 2 θ ≤ 52° (-29 ≤ <i>h</i> ≤ 26, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 19)
gesamelte Reflexe	8011	6477 (mit <i>h</i> + <i>k</i> = 2 <i>n</i>)
davon symmetrieunabhängig	4009 (<i>R</i> _{int} = 0,029)	3224 (<i>R</i> _{int} = 0,088)
Absorptionskorrektur	keine	empirisch mit ψ -scans (<i>T</i> _{max} = 0,994, <i>T</i> _{min} = 0,846)
Lösung der Strukturen	Direkte Methoden (SIR 92 [9])	
Verfeinerung der Strukturen	Vollmatrix-LSQ-Verfahren mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-H-Atome (CO von 6a isotrop); Wasserstoffatome in geometrisch idealisierten Positionen („riding model“; SHELXL 93 [10])	
Zahl der verfeinerten Parameter	379	221
minimierte Funktion	$\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$ ($w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$)	
wRF^2 (<i>R</i> _F) für alle Daten	0,127 (0,063)	0,151 (0,094)
wRF^2 (<i>R</i> _F) für $n F_o > 4\sigma(F_o)$	0,105 (0,042); <i>n</i> = 3151	0,136 (0,059); <i>n</i> = 2353
<i>GoodF</i>	1,151	1,023
Restelektronendichten (e Å ⁻³)	max.: +1,01; min.: -0,38	max.: +1,43; min.: -1,79

^{a)} T = 20 ± 2 °C; Diffraktometer: Enraf-Nonius CAD 4 (MoK α -Strahlung, $\lambda = 0,71073$ Å); Gitterkonstanten aus den Diffraktometermeßwerten 25 zentrierter Reflexe (**1a**: 20° < 2 θ < 30°; **6a**: 13° < 2 θ < 26°). Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405617 (**1a**) und CSD-405618 (**6a**), der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

die Summe der Interligand-*cis*-Winkel mit 360,07° praktisch beim dafür charakteristischen Idealwert liegt und die durch die Atome Rh, P(1) und C(37) sowie Rh, P(2) und O(1) festgelegten Ebenen nur um 4° gegeneinander geneigt sind. Die mittlere Abweichung des Zentralmetalls und der vier Donoratome von ihrer LSQ-Ebene beträgt nur 0,044 Å. Eine mit 0,042 Å ebenfalls nur geringe mittlere Abweichung von ihrer „besten“ Ebene wird für die Ringatome des fünfgliedrigen Chelatsystems gefunden, das mit dem daran anellierten aromatischen Ring weitgehend coplanar ist (Winkel zwischen den Normalen beider Ebenen: 3°; mittlere Abweichung der Atomlagen von der LSQ-Ebene durch Fünf- und Sechsring: 0,034 Å). Ähnlich wie in C₅Me₅Ru(η^2 -PO⁺)(η^1 -POH⁺) [11] ist in **1a** die in den Chelatring eingebundene Metall-Phosphor-Bindung (*d* = 2,286(2) Å) gegenüber der des einzähnig ko-

ordinierenden P-Liganden (*d* = 2,338(2) Å) deutlich verkürzt. Die Länge der Rh-O-Bindung, 2,045(4) Å, entspricht weitgehend den Metall-Sauerstoff-Abständen, die an anderen Komplexen mit 2-(Diphenylphosphanyl)phenolato-Liganden [11, 12] bestimmt wurden; sie ist auch praktisch identisch mit der zu 2,044(2) Å ermittelten Bindungslänge Rh-O im Komplex *trans*-Rh(OPh)(CO)(PPh₃)₂, der einen einzähnig gebundenen Phenolato-Liganden enthält [13].

Additionsprodukte mit SO₂, H₂ und Brønsted-Säuren

Metallbasische Komplexe von Rh^I und Ir^I mit η^1 -koordinierten Alkoxo- und Phenoxo-Liganden reagieren mit Schwefeldioxid unter SO₂-Insertion in die Metall-O-Bindung. Dabei können Sulfito-Derivate, L₃M-OS(O)OR, oder Sulfonato-Komplexe, L₃M-SO₂OR, entstehen, die noch ein weiteres Molekül Schwefeldi-

Tabelle 2 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq}^a ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **1a**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Rh	6366(1)	1760(1)	3205(1)	34(1)
O(1)	8019(4)	2181(3)	3768(2)	48(1)
O(2)	3918(6)	1232(5)	2418(3)	86(2)
P(1)	7889(2)	1324(1)	2473(1)	32(1)
P(2)	5262(2)	2183(1)	4072(1)	35(1)
C(1)	7318(6)	929(4)	1666(3)	34(2)
C(2)	6479(7)	192(5)	1600(3)	54(2)
C(3)	6159(8)	-185(5)	1010(4)	61(2)
C(4)	6647(7)	163(5)	473(3)	54(2)
C(5)	7461(8)	907(5)	524(3)	58(2)
C(6)	7788(7)	1289(5)	1124(3)	43(2)
C(7)	8937(6)	390(4)	2787(3)	35(2)
C(8)	9374(8)	-287(5)	2406(3)	55(2)
C(9)	10168(9)	-997(5)	2668(4)	68(2)
C(10)	10506(8)	-1025(6)	3296(4)	67(2)
C(11)	10067(8)	-367(7)	3684(4)	76(3)
C(12)	9300(8)	343(6)	3438(4)	62(2)
C(13)	9042(6)	2229(4)	2319(3)	35(2)
C(14)	10415(6)	2101(5)	2309(3)	44(2)
C(15)	11246(7)	2810(5)	2157(3)	53(2)
C(16)	10696(8)	3631(5)	1994(3)	56(2)
C(17)	9339(8)	3774(5)	1993(3)	54(2)
C(18)	8512(7)	3070(4)	2165(3)	47(2)
C(19)	4202(6)	1371(4)	4447(3)	40(2)
C(20)	4180(7)	486(5)	4247(3)	47(2)
C(21)	3421(8)	-152(5)	4544(4)	63(2)
C(22)	2677(8)	106(6)	5042(4)	66(2)
C(23)	2697(8)	982(6)	5246(4)	68(2)
C(24)	3447(7)	1613(5)	4946(4)	57(2)
C(25)	4206(6)	3189(5)	3995(3)	37(2)
C(26)	2897(7)	3101(5)	3731(3)	52(2)
C(27)	2094(8)	3855(6)	3622(4)	64(2)
C(28)	2599(10)	4695(6)	3781(4)	67(2)
C(29)	3906(9)	4786(5)	4051(4)	60(2)
C(30)	4701(7)	4033(5)	4152(3)	46(2)
C(31)	6666(7)	2458(4)	4635(3)	36(2)
C(32)	6610(7)	2711(4)	5272(3)	46(2)
C(33)	7749(9)	2909(5)	5654(3)	56(2)
C(34)	8974(8)	2840(5)	5402(4)	58(2)
C(35)	9098(7)	2602(5)	4776(4)	53(2)
C(36)	7919(7)	2401(4)	4370(3)	42(2)
C(37)	4873(8)	1422(5)	2706(4)	48(2)

^a) U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

oxid unter Bildung der Addukte $L_3(O_2S)M-OS(O)OR$ und $L_3(O_2S)M-SO_2OR$ zu koordinieren vermögen [14, 15]. Bei **1a** und **2a** steht der Einschubreaktion von SO_2 in die Metall-Sauerstoff-Bindung die Stabilität ihrer fünfgliedrigen Chelatringe entgegen. Daher setzen sich diese beiden Verbindungen mit Schwefeldioxid nur zu den fünffach koordinierten Komplexen $M(SO_2)(CO)(PPh_3)(\eta^2-PO^')$ (**3a**: $M = Rh$; **4a**: $M = Ir$) um, welche ihre SO_2 -Liganden im Vakuum schon bei Raumtemperatur unter Rückbildung von **1a** und **2a** wieder abgeben. In Verbindung mit den schwingungsspektro-

skopischen Eigenschaften von **3a** ($\nu_s(SO_2) = 1071$, $\nu_{as}(SO_2) = 1250 \text{ cm}^{-1}$) und **4a** ($\nu_s(SO_2) = 1061$, $\nu_{as}(SO_2) = 1233 \text{ cm}^{-1}$) ist diese vollständige Reversibilität der Schwefeldioxid-Addition als Kriterium für eine „pyramidale“ $M-SO_2$ -Koordination in den beiden Addukten zu werten, in der das SO_2 -Molekül lediglich seine Lewis-sauren Eigenschaften entfaltet [16, 17]. Darüber hinaus ist ein etwaiger SO_2 -Einschub in die $M-O$ -Fragmente der Fünfringe von **1a** und **2a** auch aufgrund der ^{31}P -NMR-Spektren von **3a** und **4a** auszuschließen, in denen die Lagen der $PO^'$ -Resonanzen mit den entsprechenden ^{31}P -Verschiebungen der Ausgangskomplexe (s. o.) vergleichbar sind und somit unverändert vorliegende fünfgliedrige Chelatsysteme anzeigen. Auch die Thiophenolato-Verbindungen **1b** und **2b** reagieren mit Schwefeldioxid reversibel zu den **3a** und **4a** entsprechenden SO_2 -Addukten $M(SO_2)(CO)(PPh_3)(\eta^2-PS^')$ (**3b**: $M = Rh$; **4b**: $M = Ir$).

Die Iridiumkomplexe **2a** und **2b** bilden in $CDCl_3$ unter einem Druck von 50 bar H_2 die *cis*-Dihydrido-Derivate $IrH_2(CO)(PPh_3)(\eta^2-PO^')$ (**5a**) und $IrH_2(CO)(PPh_3)(\eta^2-PS^')$ (**5b**). Diese gaben bei Versuchen, sie in kristalliner Form rein zu isolieren, das oxidativ addierte Diwasserstoff-Molekül reversibel wieder ab und konnten daher nur in den unmittelbar nach Öffnen des Autoklaven erhaltenen Reaktionsansätzen charakterisiert werden. Das Infrarotspektrum von **5a** ($\nu(CO) = 1989$, $\nu(IrH) = 2089$ und 2255 cm^{-1}) ließ die für die Fragmente *trans*- $H-Ir-CO$ ($1940 < \nu(CO) < 1990 \text{ cm}^{-1}$, $2050 < \nu(IrH) < 2100 \text{ cm}^{-1}$) und *trans*- $H-Ir-X$ ($X = \text{Acido-Ligand}$; $2180 < \nu(IrH) < 2270 \text{ cm}^{-1}$) von Verbindungen des Typs (*H,H*)-*cis*-(*L,L*)-*trans*- $IrH_2X(CO)L_2$ charakteristischen Bandenlagen erkennen. Ebenso führten die Verschiebungen und Multiplizitäten der IrH -Resonanzen, $\delta = -20,09$ (ddd, $cis\text{-}^2J_{PH} = 11,0$ und $16,5 \text{ Hz}$, $cis\text{-}^2J_{HH} = 5,5 \text{ Hz}$; $H \text{ trans } O$) und $\delta = -7,15$ (dt, $cis\text{-}^2J_{PH} = 17,5 \text{ Hz}$; $H \text{ trans } CO$) eindeutig zu der im Formelbild wiedergegebenen Koordinationsgeometrie [18–22]. Eine analoge Struktur wurde **5b** durch Vergleich der IR- und NMR-spektroskopischen Daten dieses Komplexes mit denen von $IrH_2(SC_6F_5)(CO)(PPh_3)_2$ [23] zugewiesen.

In seinem Verhalten gegenüber molekularem Wasserstoff unterscheidet sich der Chelatkomplex **2a** deutlich von vergleichbaren Iridium(I)-Verbindungen mit η^1 -koordinierten O-Liganden, *trans*- $Ir(OR)(CO)(PR'_3)_2$ ($R = H, CH_3, n\text{-}C_3H_7, t\text{-}C_4H_9, C_6H_5$; $R' = C_6H_5, C_6H_4CH_3\text{-}4, \text{cyclo-}C_6H_{11}$). Diese reagieren mit H_2 im Sinne langsam verlaufender Hydrogenolysen der $Ir-O$ -Bindungen, setzen dabei Wasser bzw. die betreffenden Alkohole sowie ggf. β -Eliminierungsprodukte frei und liefern als metallorganische Folgeverbindungen die *mer*- und *fac*-Isomere von $IrH_3(CO)(PR'_3)_2$. Nicht nachgewiesene Intermediate solcher Reaktionen sollen die **5a** formal entsprechenden H_2 -Addukte $IrH_2(OR)(CO)(PR'_3)_2$ sein [24–26]. Eine solche Additionsverbindung ist im Falle

des hier beschriebenen Iridium(III)-Komplexes $\text{IrH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ ($\eta^2\text{-POH}$) durch die Einbindung der Ir–O-Funktion in das fünfgliedrige Chelatsystem gegenüber reduktiver HO-Eliminierung und erneuter oxidativer Addition von H_2 ersichtlich stabil, da sich keinerlei Hinweise auf die Bildung von Folgeprodukten wie z. B. $\text{IrH}_3(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ ($\eta^1\text{-POH}$) ergaben.

Die Dekoordination der Phenoxo-Funktion wird aber bei der Reaktion des Ir(I)-Komplexes **2a** mit Chlorwasserstoff beobachtet, die in CDCl_3 zwischen -60 und $+20^\circ\text{C}$ zu $\text{IrHCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ ($\eta^1\text{-POH}$) (**6a**) führt. Der am Chelating geöffnete Komplex **6a** entsteht bei -60°C isomerenrein, wobei die unter diesen Bedingungen bevorzugte Form der Verbindung durch folgende spektroskopische Parameter gekennzeichnet ist: $\nu(\text{CO}) = 2028$, $\nu(\text{IrH}) = 2240\text{ cm}^{-1}$; $\delta(^1\text{H}) = -15,39$ (t, $\text{cis-}^2J_{\text{PH}} = 10,8\text{ Hz}$; IrH); $\delta(^{31}\text{P}) = -2,8, -0,4$ (AB-System, $\text{trans-}^2J_{\text{PP}} = 384\text{ Hz}$). Die nur geringen Koordinationsverschiebungen der ^{31}P -Signale ($\Delta_{\text{koord}}(\text{POH}) \cong 29\text{--}31$ und $\Delta_{\text{koord}}(\text{PPh}_3) \cong 8\text{--}10$, je nach Zuordnung der AB-Resonanzen) belegen eindeutig die einzählige Koordination des POH -Liganden [8]. Der Wert der chemischen Verschiebung des Hydridsignals sowie die Wellenzahlen der IrH- und CO-Valenzschwingungen sind allein mit der Gegenwart von *trans*-H–Ir–Cl- und *trans*-Cl–Ir–CO-Struktureinheiten in der Koordinationssphäre von **6a** vereinbar (s. o.). Erwärmt man CDCl_3 -Lösungen von **6a** in Gegenwart überschüssigen Chlorwasserstoffs auf Raumtemperatur, so beobachtet man in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren die Ausbildung zusätzlicher Signale, die aufgrund ihrer Ähnlichkeit mit den bei tiefer Temperatur zutage getretenen Resonanzen wiederum nur mit der Existenz von **6a** in der (H, Cl)-(Cl, CO)-(P, P)-*trans*-Geometrie in Einklang gebracht werden können: $\delta(^1\text{H}) = -15,32$ (t, $\text{cis-}^2J_{\text{PH}} = 11,4\text{ Hz}$; IrH); $\delta(^{31}\text{P}) = -1,2$ (scheinbar einfaches AB-Singulett ($J \gg \Delta\nu$); $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -Zuordnung anhand zweidimensionaler (H, P)-korrelierter Spektren). Die NMR-spektroskopischen Daten der beiden identisch konfigurierten Diastereomere von **6a** können Ir– POH -Rotationsisomeren zugeordnet werden, wenn die freie Drehbarkeit um die betreffende Ir–P-Bindung so stark eingeschränkt ist, daß die rotameren Formen sich bei der gewählten Meßtemperatur (27°C) nur langsam ineinander umwandeln. Eine dafür denkbare Möglichkeit besteht im Aufbau intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der phenolischen Hydroxyl-Gruppe und den im Koordinationspolyeder „äquatorial“ angeordneten Chloro- und/oder Hydridoliganden. Solche Ir–Y...H–X- und Ir–H...H–X-Wechselwirkungen können beträchtliche Stärken erreichen; sie führen, wie erst kürzlich bekannt wurde, auch bei den 2-Hydroxy- und 2-Aminopyridin-Komplexen (H, H)-*cis*-(P, P)-*trans*- $\text{IrH}_2\text{Y}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{XH-2})(\text{PPh}_3)_2$ (Y = Halogenid; X = O, NH, NPh) zum Auftreten spektroskopisch beobachtbarer Ir– $\text{NC}_5\text{H}_4\text{XH}$ -Rotamere [27].

Die Interpretation von **6a** als Gemisch zweier durch intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen stabilisierte Rotationsisomere ließ sich röntgenstrukturanalytisch erhärten. Aus $\text{CDCl}_3/\text{Pentan}$ kristallisierte der Komplex monoklin mit vier Formeleinheiten in einer C-zentrierten Elementarzelle. Zonale und serielle Auslöschungen in den Reflexklassen $h0l$ ($h, l \neq 2n$) und $0k0$ ($k \neq 2n$) führten zu einer der beiden Raumgruppen $C2/c$ oder Cc . Bei der Modellfindung und -verfeinerung in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe ergaben sich Schweratom-Lagen mit unverhältnismäßig hohen Standardabweichungen sowie Lageparameter einzelner C-Atome, die mit einer sinnvollen Geometrie der Carbonyl- und Aryl-Fragmente nicht im Einklang waren. Die dadurch nahegelegte und mit derartigen Komplikationen nicht behaftete Beschreibung der Struktur in der alternativen zentrosymmetrischen Raumgruppe (Tab. 1) erzwang die Positionierung des Zentralmetalls und des Chloratoms Cl(1) (*trans* H) auf den speziellen Lagen $4e$ mit 2-Symmetrie (Tab. 3). Die damit verbundene

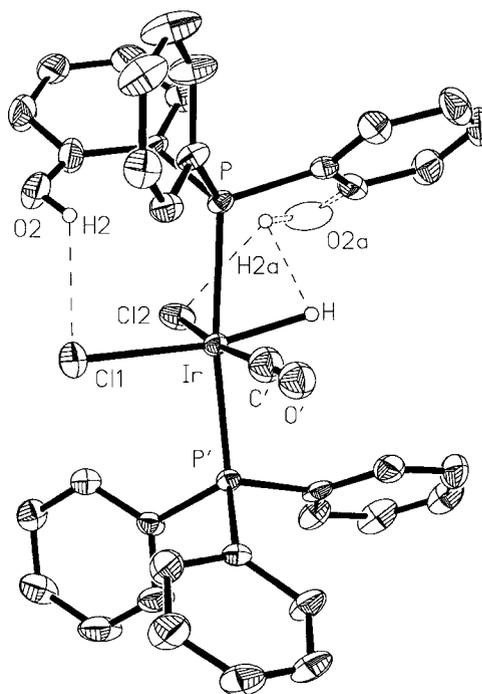


Abb. 2 Molekülmodell von **6a** ohne Wiedergabe der zu Cl(2), C'(1)O(1) und H sowie zu den lagefehlgeordneten Substituenten HO(2) und HO(2a) äquivalenten Atome und Gruppen Cl(2'), C(1)O(1), H', HO(2') und HO(2a'). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Ir–P, 2,365(2); Ir–P', 2,365(2); Ir–Cl(1), 2,491(4); Ir–Cl(2), 2,312(9); Ir–C', 1,87(4); Ir–H, 1,7(2); C'–O', 1,07(4). P–Ir–P', 172,1(1); P–Ir–Cl(1), 93,97(6); P–Ir–Cl(2), 88,0(2); P–Ir–C', 89,8(1); P–Ir–H, 74(7); P'–Ir–Cl(1), 93,97(6); P'–Ir–Cl(2), 91,2(2); P'–Ir–C', 89,9(1); P'–Ir–H, 98(7); Cl(1)–Ir–Cl(2), 96,1(2); Cl(1)–Ir–C', 92,1(1); Cl(1)–Ir–H, 167(7); Cl(2)–Ir–C', 171,7(1); Cl(2)–Ir–H, 88(8); Ir–C'–O', 177(4). Zur Erzeugung äquivalenter Atomlagen benutzte Symmetrioperationen: $1 - x, y, \frac{1}{2} - z$

Tabelle 3 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope bzw. isotrope Auslenkungsparameter $U^{eq\ a)}$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **6a**

Atom	x	y	z	$U(eq)$
Ir	5000	1921(1)	2500	29(1)
P	4053(1)	1753(3)	2651(2)	29(1)
Cl(1)	5000	4473(4)	2500	47(1)
Cl(2) ^{b)}	5528(3)	1669(9)	4115(7)	48(2)
C(1) ^{b)}	5452(18)	1852(42)	3812(26)	54(11)
O(1) ^{b)}	5690(10)	1811(23)	4565(17)	57(6)
O(2) ^{c)}	4239(20)	4581(31)	3511(26)	68(11)
O(2a) ^{c)}	4672(16)	-593(45)	3706(30)	96(16)
C(2)	4098(5)	2307(11)	3779(7)	36(2)
C(3)	4220(7)	3695(13)	4018(10)	58(3)
C(4)	4240(7)	4144(15)	4868(10)	71(4)
C(5)	4167(6)	3269(14)	5479(9)	58(3)
C(6)	4042(6)	1941(16)	5251(8)	60(3)
C(7)	4003(6)	1438(14)	4402(8)	53(3)
C(8)	3802(5)	-43(12)	2506(7)	39(2)
C(9)	4202(6)	-1005(13)	3079(10)	52(3)
C(10)	4060(8)	-2378(14)	2981(12)	67(4)
C(11)	3492(9)	-2794(14)	2276(11)	70(4)
C(12)	3092(7)	-1854(16)	1687(9)	66(4)
C(13)	3255(6)	-469(13)	1824(8)	48(3)
C(14)	3377(5)	2740(11)	1848(7)	36(2)
C(15)	3416(5)	3592(12)	1173(8)	41(2)
C(16)	2896(5)	4318(13)	573(7)	47(3)
C(17)	2346(6)	4256(16)	660(8)	64(4)
C(18)	2316(7)	3427(18)	1317(10)	80(5)
C(19)	2829(6)	2697(16)	1932(9)	61(4)
H ^{b)}	4818(56)	197(135)	2425(89)	39(35)

^{a)} U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

^{b)} Besetzungsfaktoren: 0,5.

^{c)} Besetzungsfaktoren: 0,25.

Orientierungsfehlordnung der Carbonylgruppe und des zu ihr *trans*-ständigen Atoms Cl(2) ließ sich durch alternierende Verfeinerung der beiden Liganden befriedigend auflösen. Sie wird im übrigen an Ir^I- und Ir^{III}-Komplexen für *trans*-X–Ir–CO-Fragmente häufig beobachtet: X = Cl [28–30], OH [31], CH₃ [32, 33]. Die im Molekül **6a** symmetriebedingt ebenfalls orientierungsfehlgeordnete Hydroxygruppe des P-gebundenen 2-(Diphenylphosphanyl)phenols zeigt zusätzlich innerhalb dieses Liganden eine Lagefehlordnung (Besetzungsverhältnis 1:1), die auf die Ausbildung der bereits spektroskopisch beobachteten rotameren Konformationen des Komplexes zurückzuführen ist. Die beiden Rotamere sind, wie vermutet, durch die Ausbildung von O–H...Cl-Wasserstoffbrücken-Bindungen eingefroren, in denen die H...Cl-Kontaktabstände zu Cl(1) 2,33 Å und zu Cl(2) 2,30 Å messen. Überdies ist das phenolische O-Atom und den Chloroliganden Cl(2) verbrückende Hydroxylproton auch dem Hydridoliganden des Komplexmoleküls nahe benachbart. Allerdings ist es bei der Unsicherheit

der den abschließenden ΔF -Synthesen entnommenen Hydridposition (Ir–H, 1,7(2) Å) schwierig, anhand des 2,1(2) Å langen Abstands IrH...HO das tatsächliche Ausmaß dieser $H^{\delta+} \cdots H^{\delta-}$ -Wechselwirkung abzuschätzen. Gleichwohl weisen die strukturellen Parameter von **6a** (vgl. Abb. 2) auf eine ähnliche „gegabelte“ Ir–H...H(O)...Cl-Mehrzentrenbeziehung hin, wie sie unlängst am Fragment Ir–H...H(N)...F von $[\text{IrH}(\eta^1\text{-SC}_5\text{H}_4\text{NH})(\eta^2\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})\text{-}(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ ($\text{HSC}_5\text{H}_4\text{N} = 2\text{-Mercaptopyrindin}$; $d(\text{Ir}-\text{H})$, 1,7(1) Å; IrH...HN, 2,0(1) Å) beobachtet wurde [34].

Komplex **6a** ist in Lösung nur in Gegenwart überschüssigen Chlorwasserstoffs dauerhaft haltbar. Entfernt man diesen durch gründliches Abpumpen eingedampfter Ansätze im Hochvakuum und löst derart erhaltene Proben in HCl-freiem CDCl_3 wieder auf, so beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum am Auftreten eines breiten Signals bei $\delta \approx 1,7$ die Freisetzung von Chlorwasserstoff. Parallel dazu wird an einem mit fortschreitender Zeit an Intensität gewinnenden IrH-Triplett (*cis*-²J_{PH} = 11,1 Hz) bei $\delta = -14,70$ die Ausbildung einer neuen Hydrid-Spezies, **7a**, deutlich, die durch ihre ³¹P-Daten, $\delta(\text{POH}^{\cdot}) = 31,6$ (d, *trans*-²J_{PP} = 338 Hz; $\Delta_{\text{koord}} \approx 60$) und $\delta(\text{PPh}_3) = 9,6$ (d; $\Delta_{\text{koord}} \approx 17$), als der Chelatkomplex IrH(Cl)(CO)(PPh₃)($\eta^2\text{-PO}^{\cdot}$) ausgewiesen wird. Die chemische Verschiebung der Hydridresonanz und die Lagen der IrCO- und IrH-Valenzschwingungen, $\nu(\text{CO}) = 2029$, $\nu(\text{IrH}) = 2236 \text{ cm}^{-1}$, von **7a** sind sowohl mit *trans*-H–Ir–O- als auch mit *trans*-H–Ir–Cl-Strukturen vereinbar [35–38], so daß zwischen den im Formelbild wiedergegebenen Isomeren nicht sicher unterschieden werden kann. Ein Komplex der Zusammensetzung IrH(Cl)(CO)(PPh₃)($\eta^2\text{-PO}^{\cdot}$) wurde schon früher als eines der aus *trans*-IrCl(CO)(PPh₃)₂ und 2-(Diphenylphosphanyl)phenol in CH_2Cl_2 gebildeten Reaktionsprodukte erhalten [39]. Aufgrund seiner NMR-spektroskopischen Eigenschaften, die in der Protonenresonanz mit den IrH-Parametern von **7a** praktisch identisch sind – $\delta(^1\text{H}) = -14,7$ (t, *cis*-²J_{PH} = 8,8 Hz) –, bezüglich des ³¹P-Spektrums aber abweichen – $\delta(\text{POH}^{\cdot}) = 23,1$ (d, *trans*-²J_{PP} = 402 Hz) und $\delta(\text{PPh}_3) = -5,5$ (d) – handelt es sich bei der damals beschriebenen Verbindung vermutlich um das zweite der im Formelschema dargestellten Diastereomere.

Reaktionen des Iridiumkomplexes **2b** mit HCl oder CF₃CO₂H in CDCl_3 verlaufen nur bis zur Stufe der **7a** entsprechenden oxidativen Additionsprodukte IrH(Y)(CO)(PPh₃)($\eta^2\text{-PS}^{\cdot}$) (**7b**: Y = Cl; **8b**: Y = OC(O)CF₃), deren intakter fünfgliedriger Chelatring erneut an den stark hochfrequent verschobenen ³¹P-Signalen der $\eta^2\text{-PS}^{\cdot}$ -Liganden ($\Delta_{\text{koord}} \geq 50$) deutlich wird. Ähnlich wie bei **7a** ist aufgrund der spektroskopischen Befunde eine sichere Zuweisung von *trans*-H–Ir–S- oder *trans*-H–Ir–Y-Strukturen nicht möglich. Das Ausbleiben der ringöffnenden Protonierung der

Thiophenolat-Funktion von **2b** dürfte auf die im Vergleich mit der O–H-Bindung größere Acidität der S–H-Bindung zurückzuführen sein. Aus der Koordinationschemie des Iridiums mit Benzoldithiolen läßt sich nämlich belegen, daß die S–H-Acidität von Thiophenol-Derivaten einen deutlichen Einfluß auf die im umgekehrten Sinne verlaufende „Thiol → Thiolat“-Ringschlußreaktion nehmen kann: Während der durch oxidative Addition des stark S–H-aciden 3,4,5,6-Tetrafluorbenzol-1,2-dithiols an *trans*-IrCl(CO)(PPh₃)₂ erhaltene Komplex IrH(Cl)(η^1 -SC₆F₄SH)(CO)(PPh₃)₂ unter Übertragung des Protons von der freien Mercaptofunktion auf den Chloroliganden langsam in IrH(η^2 -S₂C₆F₄)(CO)(PPh₃)₂ übergeht [23], ist das mit dem weit weniger aciden Toluol-3,4-dithiol gebildete analoge Addukt, IrH(Cl)(η^1 -SC₆H₃(CH₃)SH)(CO)(PPh₃)₂, in Bezug auf die Eliminierung von HCl inert [40].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit. – IR-Spektren (in KBr, wenn nicht anders vermerkt): Mattson Polaris tm. – NMR-Spektren (in CDCl₃, soweit nicht anders angegeben): Jeol FT-JNM-GX 270, Jeol FT-JNM-EX 270 (269,6 MHz für ¹H, 67,6 MHz für ¹³C, 109,4 MHz für ³¹P) und Bruker DPX 300 (300,1 MHz für ¹H, 75,5 MHz für ¹³C, 121,5 MHz für ³¹P); ¹H- und ¹³C-Verschiebungen relativ zu einem internen Si(CH₃)₄-Standard; Referenzierung der ³¹P-Spektren gegen H₃PO₄ ext.; Verschiebungen zu tiefem Feld mit positivem Vorzeichen. – Darstellung der Ausgangsverbindungen 2-Ph₂PC₆H₄OH [5], 2-Ph₂PC₆H₄SH [6], *trans*-RhCl(CO)(PPh₃)₂ [41] und *trans*-IrCl(CO)(PPh₃)₂ [42] nach den zitierten Vorschriften.

Rh(CO)(PPh₃)(η^2 -2-Ph₂PC₆H₄O), 1a. Eine Lösung von 278 mg (1,0 mmol) 2-Ph₂PC₆H₄OH in 20 ml THF wurde mit überschüssigem Natrium (ca. 100 mg) bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Entwicklung von Wasserstoff mehr zu beobachten war. Danach wurde filtriert und das Filtrat zu einer Lösung von 691 mg (1,0 mmol) *trans*-RhCl(CO)(PPh₃)₂ in 20 ml THF getropft. Das nach 3 h Rühren und anschließendem Eindampfen der filtrierten Reaktionsmischung erhaltene gelbe Öl wurde in 15 ml heißem DMF aufgenommen. Durch Zugabe von 40 ml Methanol in der Wärme ließ sich **1a** als gelber mikrokristalliner Niederschlag fällen, der im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 590 mg (88%). IR: $\nu = 1956$ vs [$\nu(\text{CO})$] cm⁻¹. ¹H-NMR: $\delta = 6,59$ (t, J = 7,4 Hz; 1 H, C₆H₄), 6,65 (dd, J = 8,4 u. 2,1 Hz; 1 H, C₆H₄), 7,19 (ddd, J = 8,4, 6,8 u. 1,8 Hz; 1 H, C₆H₄), 7,24 (t, J = 7,9 Hz; 1 H, C₆H₄), 7,46 (m; 15 H, C₆H₅), 7,78 (m; 10 H, C₆H₅). ¹³C-{¹H}-NMR: $\delta = 115,3$ (d, J_{PC} = 6,6 Hz), 115,4 (d, J_{PC} = 47,9 Hz), 119,8 (dd, J_{PC} = 10,7 u. 1,6 Hz), 128,3 (d, J_{PC} = 9,9 Hz), 128,6 (d, J_{PC} = 9,9 Hz), 130,1 (s), 130,2 (s), 132,4 (s), 132,9 (d, J_{PC} = 39,7 Hz), 133,2 (s), 133,3 (d, J_{PC} = 12,4 Hz), 133,6 (dd, J_{PC} = 48,7 u. 1,6 Hz), 134,6 (d, J_{PC} = 12,4 Hz) (jeweils C₆H₅ und C₆H₄), 178,2 (d, J_{PC} = 26,4 Hz; C_{ar}-O), 191,8 (dt, J_{RhC} = 67,3, J_{PC} = 13,7 Hz; RhCO). ³¹P-{¹H}-NMR: $\delta = 25,4$ (dd, ¹J_{RhP} = 139, *trans*-²J_{PP} = 307 Hz; PPh₃), 45,0 (dd, ¹J_{RhP} = 133 Hz; ,PO'). C₃₇H₂₉O₂P₂Rh (670,50): ber. C, 66,28 (gef. 65,99); H, 4,36 (4,30)%.

Rh(CO)(PPh₃)(η^2 -2-Ph₂PC₆H₄S), 1b. Die Darstellung erfolgte wie für **1a** beschrieben aus 294 mg (1,0 mmol) mit elementarem Natrium metallierten 2-Ph₂PC₆H₄SH und 691 mg (1,0 mmol) *trans*-RhCl(CO)(PPh₃)₂ in THF. Ausbeute: 585 mg (85%) gelbes **1b**. IR: $\nu = 1962$ vs [$\nu(\text{CO})$] cm⁻¹. ¹H-NMR: $\delta = 6,80$ (t, J = 7,2 Hz; 1 H, C₆H₄), 7,06 (m, 2 H, C₆H₄), 7,33 (m, 16 H, C₆H₄ u. C₆H₅), 7,59 (m, 10 H, C₆H₅). ¹³C-{¹H}-NMR: $\delta = 116,2$ (s), 122,8 (d, J_{PC} = 6,7 Hz), 128,9 (d, J_{PC} = 10,8 Hz), 129,2 (d, J_{PC} = 9,4 Hz), 130,8 (s), 131,0 (s), 131,3 (d, J_{PC} = 16,2 Hz), 131,9 (s), 133,0 (s), 133,9 (d, J_{PC} = 12,1 Hz), 134,4 (d, J_{PC} = 2,7 Hz), 135,1 (d, J_{PC} = 12,1 Hz); jeweils C₆H₅ und C₆H₄ (RhCO nicht beobachtet). ³¹P-{¹H}-NMR: $\delta = 30,8$ (dd, ¹J_{RhP} = 132, *trans*-²J_{PP} = 297 Hz; PPh₃), 61,0 (dd, ¹J_{RhP} = 128 Hz; ,PS'). C₃₇H₂₉O₂P₂RhS (686,56): ber. C, 64,73 (gef. 64,88); H, 4,26 (4,37); S, 4,67 (4,30)%.

Ir(CO)(PPh₃)(η^2 -2-Ph₂PC₆H₄O), 2a. Reaktionsführung und Aufarbeitung entsprechend **1a**. Ansatz: 278 mg (1,0 mmol) 2-Ph₂PC₆H₄OH (mit 100 mg Na in 20 ml THF metalliert) und 780 mg (1,0 mmol) *trans*-IrCl(CO)(PPh₃)₂ in gleichfalls 20 ml THF. Ausbeute: 684 mg (90%) gelber Komplex **2a**. IR: $\nu = 1952$ vs [$\nu(\text{CO})$] cm⁻¹. ¹H-NMR: $\delta = 6,62$ (t, J = 7,2 Hz; 1 H, C₆H₄), 6,84 (d, J = 8,5 Hz; 1 H, C₆H₄), 7,24 (m; 17 H, C₆H₄ u. C₆H₅), 7,87 (m; 10 H, C₆H₅). ¹³C-{¹H}-NMR: $\delta = 115,7$ (br, s), 116,7 (s), 117,5 (s), 120,1 (d, J_{PC} = 7,2 Hz), 128,1 (d, J_{PC} = 7,9 Hz), 128,2 (d, J_{PC} = 10,7 Hz), 129,2 (s), 129,7 (s), 132,3 (s), 132,5 (s), 132,9 (d, J_{PC} = 11,3 Hz), 134,0 (d, J_{PC} = 13,5 Hz), 135,2 (d, J_{PC} = 26,2 Hz) (jeweils C₆H₅ und C₆H₄), 177,0 (d, J_{PC} = 8,1 Hz; IrCO), 179,1 (d, J_{PC} = 26,7 Hz; C_{ar}-O). ³¹P-{¹H}-NMR: $\delta = 25,1$ (d, *trans*-²J_{PP} = 304 Hz; PPh₃), 40,4 (d; ,PO'). C₃₇H₂₉IrO₂P₂ (759,79): ber. C, 58,49 (gef. 58,83); H, 3,84 (3,94)%.

Ir(CO)(PPh₃)(η^2 -2-Ph₂PC₆H₄S), 2b. Der Komplex wurde in Analogie zu **1a** durch Metallierung von 380 mg (1,3 mmol) 2-Ph₂PC₆H₄SH-2 mit Natrium und nachfolgende Umsetzung mit 990 mg (1,3 mmol) *trans*-IrCl(CO)(PPh₃)₂ in 40 ml THF dargestellt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und danach über Seesand filtriert. Durch Zugabe von Pentan (ca. 60 ml) ließen sich 780 mg (78%) gelbes **2b** isolieren. IR: $\nu = 1949$ vs [$\nu(\text{CO})$] cm⁻¹. ¹H-NMR: $\delta = 6,84$ (t, J = 7,6 Hz; 1 H, C₆H₄), 7,12 (d, J = 7,2 Hz; 1 H, C₆H₄), 7,2–7,8 (m; 27 H, C₆H₄ u. C₆H₅). ³¹P-{¹H}-NMR: $\delta = 25,6$ (d, *trans*-²J_{PP} = 294 Hz; PPh₃), 54,9 (d; ,PS'). C₃₇H₂₉IrOP₂S (775,85): ber. C, 57,28 (gef. 57,56); H, 3,76 (3,84)%.

Rh(SO₂)(CO)(PPh₃)(η^2 -2-Ph₂PC₆H₄O), 3a. Eine Lösung von 135 mg (0,2 mmol) **1a** in 10 ml Toluol wurde mit SO₂-Gas gesättigt und 30 min unter einer Atmosphäre von Schwefeldioxid gerührt. Das dabei gebildete goldgelbe Addukt **3a** wurde durch Zugabe von 40 ml Pentan gefällt und im N₂-Strom getrocknet. Ausbeute: 140 mg (96%). IR: $\nu = 1071$ s [$\nu_s(\text{SO}_2)$], 1250 s [$\nu_{as}(\text{SO}_2)$], 1993 vs [$\nu(\text{CO})$] cm⁻¹. ¹H-NMR: $\delta = 6,60$ (t, J = 7,1 Hz; 1 H, C₆H₄), 6,71 (dd, J = 8,3 u. 5,1 Hz; 1 H, C₆H₄), 7,19 (m; 2 H, C₆H₄), 7,41 (m; 15 H, C₆H₅), 7,69 (m; 10 H, C₆H₅). ¹³C-{¹H}-NMR: $\delta = 114,1$ (s), 114,8 (s), 116,7 (d, J_{PC} = 7,4 Hz), 120,9 (dd, J_{PC} = 11,8 u. 1,9 Hz), 129,0 (d, J_{PC} = 10,4 Hz), 129,2 (d, J_{PC} = 18,6 Hz), 131,2 (d, J_{PC} = 2,2 Hz), 131,4 (d, J_{PC} = 2,5 Hz), 132,0 (d, J_{PC} = 51,3 Hz), 132,3 (d, J_{PC} = 35,9 Hz), 133,6 (d, J_{PC} = 11,8 Hz), 134,1 (d, J_{PC} = 1,7 Hz), 134,7 (d, J_{PC} = 11,8 Hz)

(jeweils C_6H_5 und C_6H_4), 177,8 (dd, $J_{PC} = 23,9$ u. 5,7 Hz; C_{ar-O}), 188,4 (dt, $J_{RhC} = 67,8$, $J_{PC} = 13,7$ Hz; RhCO). $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR: $\delta = 24,5$ (dd, $^1J_{RhP} = 130$, $trans\text{-}^2J_{PP} = 295$ Hz; PPh_3), 52,3 (dd, $^1J_{RhP} = 126$ Hz; ,PO'). $C_{37}H_{29}O_4P_2RhS$ (734,55): ber. C, 60,50 (gef. 60,48); H, 3,98 (4,03); S, 4,36 (3,51)%.

Rh(SO₂)(CO)(PPh₃)(η^2 -2-Ph₂PC₆H₄S), 3b. Darstellung wie für **3a** beschrieben aus 134 mg (0,2 mmol) **1b**. Ausbeute: 141 mg (94%) goldgelber Komplex **3b**. IR: $\nu = 1055$ s [$\nu_s(SO_2)$], 1217 s [$\nu_{as}(SO_2)$], 2020 vs [$\nu(CO)$] cm^{-1} . 1H -NMR: $\delta = 6,91$ (dt, $J = 7,1$ u. 1,5 Hz; 1H, C_6H_4), 7,19 (m; 3H, C_6H_4), 7,40 (m; 15H, C_6H_5), 7,62 (m; 10H, C_6H_5). $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR: $\delta = 27,9$ (dd, $^1J_{RhP} = 129$, $trans\text{-}^2J_{PP} = 295$ Hz; PPh_3), 61,7 (dd, $^1J_{RhP} = 126$ Hz; ,PS').

Ir(SO₂)(CO)(PPh₃)(η^2 -2-Ph₂PC₆H₄O), 4a. Darstellung entsprechend **3a** aus 152 mg (0,2 mmol) **2a**. Ausbeute: 153 mg (93%) hellgrüner Komplex **4a**. IR: $\nu = 1061$ vs [$\nu_s(SO_2)$], 1233 s [$\nu_{as}(SO_2)$], 1983 vs [$\nu(CO)$] cm^{-1} . 1H -NMR: $\delta = 6,68$ (t, $J = 7,2$ Hz; 1H, C_6H_4), 6,78 (dd, $J = 8,2$ u. 5,3 Hz; 1H, C_6H_4), 7,22 (t, $J = 7,5$ Hz; 1H, C_6H_4), 7,33 (t, $J = 8,9$ Hz; 1H, C_6H_4), 7,45 (m; 15H, C_6H_5), 7,70 (m; 10H, C_6H_5). $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR: $\delta = 14,3$ (d, $trans\text{-}^2J_{PP} = 290$ Hz; PPh_3), 35,8 (d; ,PO'). $C_{37}H_{29}IrO_4P_2S$ (823,85): ber. C, 53,94 (gef. 54,21); H, 3,55 (3,64); S, 3,89 (3,68)%.

Ir(SO₂)(CO)(PPh₃)(η^2 -2-Ph₂PC₆H₄S), 4b. Analog **3a** aus 120 mg (0,16 mmol) **2b**. Ausbeute: 90 mg (67%) goldgelbes **4b**. IR: $\nu = 1047$ s [$\nu_s(SO_2)$], 1247 s [$\nu_{as}(SO_2)$], 2002 vs [$\nu(CO)$] cm^{-1} . 1H -NMR: $\delta = 6,93$ (t, $J = 7,3$ Hz; 1H, C_6H_4), 7,21 (dd, $J = 8,2$ u. 5,5 Hz; 1H, C_6H_4), 7,3–7,7 (m; 27H, C_6H_4 u. C_6H_5). $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR: $\delta = 13,7$ (d, $trans\text{-}^2J_{PP} = 283$ Hz; PPh_3), 46,8 (d; ,PS'). $C_{37}H_{29}IrO_3P_2S_2$ (839,92): ber. C, 52,91 (gef. 53,82); H, 3,48 (3,61); S, 7,64 (7,54)%.

IrH₂(CO)(PPh₃)(η^2 -2-Ph₂PC₆H₄O), 5a, und IrH₂(CO)(PPh₃)(η^2 -2-Ph₂PC₆H₄S), 5b. Lösungen von 38 mg (0,05 mmol) **2a** bzw. 120 mg (0,16 mmol) **2b** in 1–2 ml $CDCl_3$ wurden unter 50 bar H_2 65 h bei Raumtemperatur gerührt, dann in NMR-Röhrchen überführt und sofort spektroskopisch charakterisiert. **5a**; IR ($CDCl_3$): $\nu = 1989$ s [$\nu(CO)$], 2089 m [$\nu(IrH)$], 2255 s [$\nu(IrH)$] cm^{-1} . 1H -NMR: $\delta = -20,09$ (ddd, $cis\text{-}^2J_{PH} = 16,5$ u. 11,0, $cis\text{-}^2J_{HH} = 5,5$ Hz; 1H, IrH *trans* O), -7,15 (dt, $cis\text{-}^2J_{PH} = 17,5$ Hz; 1H, IrH *trans* CO). $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR: $\delta = 9,5$ (d, $trans\text{-}^2J_{PP} = 305$ Hz; PPh_3), 21,0 (d; ,PO'). **5b**; IR: $\nu = 1985$ s [$\nu(CO)$], 2033 m [$\nu(IrH)$], 2085 s [$\nu(IrH)$] cm^{-1} . 1H -NMR: $\delta = -13,16$ (ddd, $cis\text{-}^2J_{PH} = 16,3$ u. 11,5 $cis\text{-}^2J_{HH} = 4,1$ Hz; 1H, IrH *trans* S), -9,25 (ddd, $cis\text{-}^2J_{PH} = 18,7$ u. 13,8 Hz; 1H, IrH *trans* CO). $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR: $\delta = 9,8$ (d, $trans\text{-}^2J_{PP} = 303$ Hz; PPh_3), 31,2 (d; ,PS').

IrHCl₂(CO)(PPh₃)(η^1 -2-Ph₂PC₆H₄OH), 6a. Eine Lösung von 38 mg (0,05 mmol) **2a** in 1 ml $CDCl_3$ wurde bei $-60^\circ C$ mit trockenem Chlorwasserstoff (zuvor aus NaCl durch langsames Zutropfen konzentrierter Schwefelsäure entwickelt) umgesetzt, bis die Mischung sich völlig entfärbt hatte. Komplex **6a** wurde nach eingehender spektroskopischer Charakterisierung in Lösung (vgl. Text) durch Eindampfen und Abpumpen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum als farbloses Kristallpulver erhalten. $C_{37}H_{31}Cl_2IrO_2P_2$ (832,66): ber. C, 53,37 (gef. 53,49); H, 3,75 (3,72)%.

IrH(Cl)(CO)(PPh₃)(η^2 -2-Ph₂PC₆H₄S), 7b. Zu 110 mg (0,15 mmol) **2b**, gelöst in 15 ml THF, wurde bei $-50^\circ C$ eine

Lösung von HCl in $CHCl_3$ in großem Überschuß gegeben. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wurden 110 mg (90%) **7b** durch Abziehen des Lösemittels als hellgelbes Pulver isoliert. IR: $\nu = 2028$ vs [$\nu(CO)$], 2199 m [$\nu(IrH)$] cm^{-1} . 1H -NMR: $\delta = -16,46$ (dd, $cis\text{-}^2J_{PH} = 13,8$ u. 10,3 Hz; 1H, IrH). $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR: $\delta = -2,8$ (d, $trans\text{-}^2J_{PP} = 335$ Hz; PPh_3), 36,2 (d; ,PS'). $C_{37}H_{30}ClIrOP_2S$ (812,32): ber. C, 54,71 (gef. 54,67); H, 3,72 (3,97), S, 3,95 (3,80)%.

IrH[OC(O)CF₃](CO)(PPh₃)(η^2 -2-Ph₂PC₆H₄S), 8b. 140 mg (0,18 mmol) **2b** und 0,2 ml Trifluoressigsäure wurden in 12 ml Benzol 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen auf 5 ml wurden durch Zugabe von 50 ml Pentan 120 mg (75%) **8b** als farbloses Pulver gefällt. IR: $\nu = 1673$ vs [$\nu(C=O)$], 2039 vs [$\nu(CO)$], 2206 s [$\nu(IrH)$] cm^{-1} . 1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -19,96$ (t, $cis\text{-}^2J_{PH} = 11,4$ Hz; 1H, IrH). $^{13}C\{-^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): 114,4 (q, $^1J_{FC} = 291,6$ Hz; OC(O)CF₃), 161,7 (q, $^2J_{FC} = 36,3$ Hz; OC(O)CF₃), 169,4 (t, $cis\text{-}^2J_{PC} = 8,0$ Hz; IrCO). $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 6,6$ (d, $trans\text{-}^2J_{PP} = 317$ Hz; PPh_3), 42,4 (d; ,PS'). $C_{39}H_{30}F_3IrO_3P_2S$ (889,88): ber. C, 52,64 (gef. 52,48); H, 3,40 (3,36), S, 3,60 (3,43)%.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt/Main) und der DEGUSSA AG (Hannau) in großzügiger Weise unterstützt. Herrn Dr. G. Liehr danken wir für die Mithilfe bei den Röntgenstrukturanalysen, den Herren Dr. M. Moll und Dr. A. Zahl für die NMR-spektroskopischen Arbeiten.

Literatur

- [1] Teil II: J. Pietsch, L. Dahlenburg, A. Wolski, H. Berke, I. L. Eremenko, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 495, 113.
- [2] J. Pietsch, A. Wolski, L. Dahlenburg, M. Moll, H. Berke, D. Veghini, I. L. Eremenko, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 55.
- [3] H. D. Empsall, B. L. Shaw, B. L. Turtle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1500.
- [4] T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2966.
- [5] M. K. Cooper, J. M. Downes, P. A. Duckworth, E. R. T. Tiekink, *Aust. J. Chem.* **1992**, 45, 595.
- [6] E. Block, G. Ofori-Okai, J. Zubieta, *J. Am Chem. Soc.* **1989**, 111, 2327.
- [7] P. S. Pregosin, R. W. Kunz, in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.), *NMR – Basic Principles and Progress, Vol. 16: ^{31}P and ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes*, Springer, Berlin – Heidelberg – New York 1979.
- [8] P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 229.
- [9] A. Altomare, G. Cascaroni, C. Giacobozzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, SIR 92 – Program Package for Solving Crystal Structures by Direct Methods; Bari, Perugia & Rom (1992).
- [10] G. M. Sheldrick, SHELX 93 – Program for the Refinement of Crystal Structures from Diffraction Data, Göttingen (1993).
- [11] M. Canestrari, B. Chaudret, F. Dahan, Y.-S. Huang, R. Poilblanc, T.-C. Kim, M. Sanchez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1179.
- [12] H.-Y. Luo, I. Setyawati, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2287.

- [13] K. A. Bernard, M. R. Churchill, T. S. Janik, J. D. Atwood, *Organometallics* **1990**, *9*, 12.
- [14] L. M. Green, D. W. Meek, *Organometallics* **1989**, *8*, 659.
- [15] S. L. Randall, C. A. Miller, T. S. Janik, M. R. Churchill, J. D. Atwood, *Organometallics* **1994**, *13*, 141.
- [16] D. M. P. Mingos, *Transition Met. Chem.* **1978**, *3*, 1.
- [17] G. J. Kubas, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 182.
- [18] L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4100.
- [19] R. C. Taylor, J. F. Young, G. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 20.
- [20] A. J. Deeming, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1128.
- [21] F. Glockling, M. D. Wilbey, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1675.
- [22] B. L. Shaw, R. E. Stainbank, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 223.
- [23] M. H. B. Stiddard, R. E. Townsend, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2719.
- [24] J. S. Thompson, K. A. Bernard, B. J. Rappoli, J. D. Atwood, *Organometallics* **1990**, *9*, 2727.
- [25] J. S. Thompson, S. L. Randall, J. D. Atwood, *Organometallics* **1991**, *10*, 3906.
- [26] C. A. Miller, C. H. Lake, M. R. Churchill, J. D. Atwood, *Organometallics* **1995**, *14*, 5442.
- [27] E. Peris, J. C. Lee, Jr., J. R. Rambo, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3485.
- [28] R. Brady, W. H. de Camp, B. R. Flynn, M. L. Schneider, J. D. Scott, L. Vaska, M. F. Werneke, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2669.
- [29] M. R. Churchill, J. C. Fettinger, L. A. Buttrey, M. D. Barkan, J. S. Thompson, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 257.
- [30] M. R. Churchill, C. H. Lake, C. A. Miller, J. D. Atwood, *J. Chem. Crystallogr.* **1994**, *24*, 557.
- [31] C. A. Miller, T. S. Janik, C. H. Lake, L. M. Toomey, M. R. Churchill, J. D. Atwood, *Organometallics* **1994**, *13*, 5080.
- [32] W. M. Rees, M. R. Churchill, J. Y. Li, J. D. Atwood, *Organometallics* **1985**, *4*, 1162.
- [33] S. L. Randall, C. A. Miller, R. F. See, M. R. Churchill, T. S. Janik, C. H. Lake, J. D. Atwood, *Organometallics* **1994**, *13*, 5088.
- [34] S. Park, A. J. Lough, R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3001.
- [35] B. L. Shaw, R. E. Stainbank, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1971**, 3716.
- [36] G. K. N. Reddy, E. G. Leelamani, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 295.
- [37] J. A. van Doorn, C. Masters, C. van der Woude, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1213.
- [38] E. Arpac, F. Mirzaei, A. Yardimcioglu, L. Dahlenburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *519*, 148.
- [39] E. F. Landvatter, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **1982**, *1*, 506.
- [40] H. Singer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2516.
- [41] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1968**, *11*, 99.
- [42] J. P. Collman, C. T. Sears, Jr., M. Kubota, *Inorg. Synth.* **1991**, *28*, 92.