

Synthese, Molekülstruktur und Reaktivität neutraler und kationischer Iridium-Zweikernkomplexe mit verbrückenden Azavinylidenliganden

H. Werner*, M. Müller und P. Steinert

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Februar 2003

Professor Heinrich Nöth zum 75. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die einkernigen Iminoiridiumkomplexe $[\text{IrCl}\{\kappa^1\text{-NH}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}\}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ (**2-4**) entstehen aus $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2]$ und $\text{HN}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}, \text{H}$) durch Spaltung der Chloro-Brücken. Die Umsetzung von **2** ($\text{R} = \text{Ph}$) mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ liefert den Zweikernkomplex $[\text{Ir}(\mu\text{-N}=\text{CPh}_2)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2]$ (**5**), der mit den Haloformen HCX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) unter oxidativer Addition von X_2 zu den $\text{Ir}^{\text{II}}\text{-Ir}^{\text{II}}$ -Verbindungen $[\text{IrX}(\mu\text{-N}=\text{CPh}_2)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2]$ (**6-8**) reagiert. Die Kristallstrukturanalyse von **6** ($\text{X} = \text{Cl}$) weist auf das Vorliegen einer Metall-Metall-Bindung in dem Molekül hin. Die Reaktionen von **5** mit CH_3Br und CH_3I ergeben die Neutralkomplexe $[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ir}(\text{CH}_3)(\mu\text{-N}=\text{CPh}_2)_2\text{Ir}(\text{X})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ (**9, 10**), die in Chloroform unter Dissoziation der Ir-X-Bindungen die

ionischen Verbindungen $[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ir}(\text{CH}_3)(\mu\text{-N}=\text{CPh}_2)_2\text{Ir}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]\text{X}$ (**12, 13**) bilden. Der entsprechende Komplex **11** mit CF_3SO_3^- als Anion entsteht aus **5** und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$. Durch Zugabe von $t\text{BuNC}$ zu **11** und **13** erhält man die Verbindungen $[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ir}(\text{CH}_3)(\mu\text{-N}=\text{CPh}_2)_2\text{Ir}(\text{CN}t\text{Bu})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]\text{X}$ (**14, 15**). Die Umsetzungen von **5** mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, HBF_4 , $[\text{Au}(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ und $[\text{NO}][\text{PF}_6]$ führen unter Addition von H^+ , $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ und NO^+ an eines der Metallatome zu den unsymmetrischen Zweikernkomplexen **17-20**, während sich aus **5** und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ unter Spaltung der Azavinyliden-Brückenbindungen die einkernige Imino-Verbindung $[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ir}\{\kappa^1\text{-OC}(\text{O})\text{CF}_3\}(\kappa^1\text{-NH}=\text{CPh}_2)]$ (**16**) bildet.

Synthesis, Molecular Structure and Reactivity of Neutral and Cationic Dinuclear Iridium Complexes with Bridging Azavinylidene Ligands

Abstract. The mononuclear iminoiridium complexes $[\text{IrCl}\{\kappa^1\text{-NH}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}\}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ (**2-4**) are obtained from $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2]$ and $\text{HN}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}, \text{H}$) by cleavage of the chloro bridges. The reaction of **2** ($\text{R} = \text{Ph}$) with $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ affords the dinuclear complex $[\text{Ir}(\mu\text{-N}=\text{CPh}_2)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2]$ (**5**), which reacts with the haloforms HCX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) via oxidative addition of X_2 to give the $\text{Ir}^{\text{II}}\text{-Ir}^{\text{II}}$ compounds $[\text{IrX}(\mu\text{-N}=\text{CPh}_2)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2]$ (**6-8**). The X-ray crystal structure analysis of **6** ($\text{X} = \text{Cl}$) reveals the presence of a metal-metal bond in this molecule. The reaction of **5** with CH_3Br and CH_3I yields the neutral complexes $[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ir}(\text{CH}_3)(\mu\text{-N}=\text{CPh}_2)_2\text{Ir}(\text{X})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ (**9, 10**), which in chloroform solution generate the ionic compounds $[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ir}(\text{CH}_3)(\mu\text{-N}=\text{CPh}_2)_2\text{Ir}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]\text{X}$ (**12, 13**) by dis-

sociation of the Ir-X bonds. The corresponding complex **11** with CF_3SO_3^- as the anion is formed from **5** and $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$. Treatment of **11** and **13** with $t\text{BuNC}$ leads to the formation of the compounds $[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ir}(\text{CH}_3)(\mu\text{-N}=\text{CPh}_2)_2\text{Ir}(\text{CN}t\text{Bu})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]\text{X}$ (**14, 15**). While the reactions of **5** with $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, HBF_4 , $[\text{Au}(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ and $[\text{NO}][\text{PF}_6]$ afford the unsymmetrical dinuclear complexes **17-20** via addition of H^+ , $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ and NO^+ at one of the metal centres, treatment of **5** with $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ yields the mononuclear imino compound $[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ir}\{\kappa^1\text{-OC}(\text{O})\text{CF}_3\}(\kappa^1\text{-NH}=\text{CPh}_2)]$ (**16**) by cleavage of the bridging azavinylidene-metal bonds.

Keywords: Iridium; Azavinylidene ligands; Crystal structures

Einleitung

Im Gegensatz zu den in jüngster Zeit erfolgten umfangreichen Untersuchungen über Vinyliden-Metallverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[(\text{L})_n\text{M}(\text{C}=\text{CRR}')]$ [1] ist über die Chemie der isoelektronischen Azavinylidenkomplexe $[(\text{L})_n\text{M}(\text{N}=\text{CRR}')]$ relativ wenig bekannt. Als Vorstufen für den Aufbau der Moleküleinheit $\text{M}=\text{N}=\text{CRR}'$ wurden bisher vor allem Ketimine oder deren Deri-

vate wie z. B. $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CRR}'$ [2], Alkylimido-Metallverbindungen $[(\text{L})_n\text{M}(\text{N}=\text{NR})]$ [3], substituierte Amine und Aziridine [4], Nitrile [5] und auch Oxime verwendet [6], wobei es im Hinblick auf den Erfolg dieser Umwandlungen sehr oft entscheidend war, ob das Metall ein elektronenarmes oder ein elektronenreiches Zentrum darstellte.

Unsere eigenen Arbeiten zu dieser Thematik hatten sich zunächst auf Azavinyliden-Komplexe des Halbsandwichtyps $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{N}=\text{CRR}')(\text{L})]\text{X}$, $[(\eta^6\text{-aren})\text{Ru}(\text{N}=\text{CRR}')(\text{L})]\text{X}$ und $[(\eta^6\text{-aren})\text{Os}(\text{N}=\text{CRR}')(\text{L})]\text{X}$ mit $\text{L} = \text{P}i\text{Pr}_3$, $\text{PMe}t\text{Bu}_2$ und $\text{X} = \text{BF}_4$, PF_6 konzentriert [7]. Wir konnten zeigen, dass sich in Abhängigkeit von den Resten R und R' entweder Ketimine oder Ketoxime als Vorstufen für den Azavinylidenliganden gut eignen und in den strukturell charakterisierten Verbindungen ein lineares (oder zu-

* Prof. Dr. H. Werner
Institut Für Anorgan. Chemie der Universität
Am Hubland
D-97074 Würzburg
E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

mindest fast lineares) $M=N=C$ -Fragment vorliegt. Einen Nicht-Aren-haltigen Osmiumkomplex der Zusammensetzung $[\text{OsH}(=N=C\text{Ph}_2)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ hatten wir ebenfalls erhalten und gezeigt, dass eine der Phenylgruppen der $\text{Os}=N=C\text{Ph}_2$ -Einheit sehr bereitwillig eine Orthometallierungsreaktion eingeht [8]. Über eine analoge Umsetzung, ausgehend von einer Osmiumverbindung mit $\text{HN}=\text{CPh}_2$ als Liganden, haben kürzlich *Esteruelas* et al. berichtet [9].

Im Zusammenhang mit den von uns durchgeführten Studien haben wir auch versucht, Azavinylideniridiumkomplexe *ohne* C_5Me_5 als Stützliganden darzustellen und ihre Reaktivität zu untersuchen. Dabei fanden wir, dass die als Vorstufen gewählten Keteniminverbindungen zwar leicht deprotoniert werden können, sich dabei aber nicht einkernige sondern zweikernige Azavinylidenkomplexe bilden. Die vorliegende Arbeit berichtet über die Synthese und Eigenschaften dieser Verbindungen und macht deutlich, dass dank der Stabilität der $\text{Ir}(\mu\text{-N}=\text{CR}_2)\text{Ir}$ -Brücken sehr leicht eine Überführung der Ir(I)-Ir(I) - in entsprechende Ir(II)-Ir(II) -Systeme möglich ist.

Darstellung und Struktur von $[\text{Ir}(\mu\text{-N}=\text{CPh}_2)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2]$

Der für die Synthese von 1,5-Cyclooctadien-Iridiumverbindungen schon häufig verwendete Zweikernkomplex **1** reagiert sowohl mit den Ketiminen $\text{HN}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}$) als auch mit dem silylierten Aldimin $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CHPh}$ in Aceton unter Spaltung der Chlorbrücken und Bildung der einkernigen Produkte **2-4**. Die in sehr guter Ausbeute als gelbe Feststoffe isolierten Verbindungen sind wenig luftempfindlich und in den meisten organischen Solvenzien gut löslich. Von den spektroskopischen Daten von **2-4** sind das Auftreten einer $\nu(\text{NH})$ -Valenzschwingung bei $3200\text{--}3220\text{ cm}^{-1}$ im IR- und eines Singulets bei δ ca. $9.1\text{--}9.9$ im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hervorzuheben, die beide das Vorliegen eines Ketiminliganden bestätigen. Die Beobachtung von jeweils zwei Signalen für die olefinischen $=\text{CH}$ -Protonen im $^1\text{H-NMR}$ - und für die entsprechenden $=\text{CH}$ -Kohlenstoffatome im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum weist auf die stereochemische Inäquivalenz der $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen des Diolefins hin und stützt den in Schema 1 gemachten Strukturvorschlag.

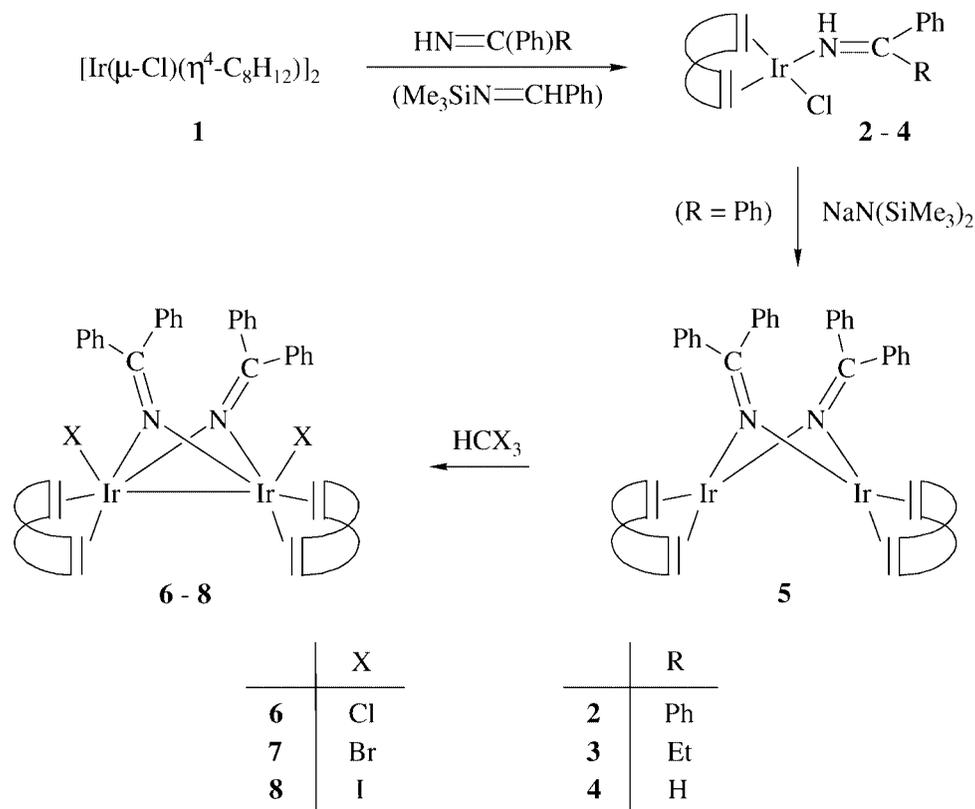
Der Versuch, durch Abspaltung von HCl aus **2** eine einkernige Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Ir}(=\text{N}=\text{CPh}_2)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ zu erhalten, führte zu dem Zweikernkomplex **5**. Da nach Zugabe von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ zu einer Lösung von **2** in Toluol zunächst ein Farbumschlag von gelb nach dunkelrot eintritt, bevor eine grüne Lösung entsteht, aus der nach Einengen und Übersichten mit Pentan grüne Kristalle ausfallen, nehmen wir an, dass sich tatsächlich zuerst das Monomer $[\text{Ir}(=\text{N}=\text{CPh}_2)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ bildet, das danach dimerisiert. Der Komplex **5** kann an Luft gehandhabt werden und ist auch gegenüber Wasser stabil. Wie die Kristallstrukturanalyse zeigte [10], hat das Molekül C_2 -Symmetrie und enthält die Iridiumatome in quadratisch-planarer Umgebung. Die beiden Quadrate, die aufgrund

der unterschiedlichen Ir-N-Bindungslängen von 1.95 und 2.17 \AA leicht verzerrt sind, werden durch die zwei CPh_2 -Einheiten dachförmig überbrückt. Der Abstand Ir-Ir ist mit $2.76(1)\text{ \AA}$ im Vergleich zu anderen Ir^I-Ir^I-Verbindungen des Typs $[\text{Ir}(\mu\text{-X})(\text{L})_2]_2$ [11] ungewöhnlich kurz und eher demjenigen in Ir^{II}-Ir^{II}-Komplexen mit Pyrazolyl-Brückenliganden ähnlich [12]. Der Raumbedarf der vier Phenylgruppen und die dadurch hervorgerufene sterische Abstoßung dürften im Fall von **5** eine wichtige Rolle spielen. In der mit **5** sehr gut vergleichbaren Verbindung $[\text{Rh}(=\text{N}=\text{CPh}_2)(\eta^4\text{-TFB})]_2$ (TFB = Tetrafluoro-benzobarrelen) beträgt der Rh-Rh-Abstand $2.827(1)$ bzw. $2.835(1)\text{ \AA}$ (es sind zwei separate Moleküle in der Elementarzelle) [13]. Es sei noch erwähnt, dass der Zweikernkomplex **5** unabhängig von uns [14] auch von *Esteruelas, Oro* et al. durch Umsetzung von $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]_2$ mit $\text{HN}=\text{CPh}_2$ dargestellt und spektroskopisch charakterisiert worden ist [13].

Halogenierungsreaktionen von $[\text{Ir}(\mu\text{-N}=\text{CPh}_2)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2]$

Während die einkernigen Verbindungen **2-4** in Chloroform-Lösung stabil sind, findet zwischen dem Zweikernkomplex **5** und CHCl_3 eine, wenn auch langsame, Reaktion statt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur, Einengen der Lösung und Zugabe von Pentan isoliert man in 81 %-iger Ausbeute einen orangebraunen Feststoff, der relativ luftbeständig und in Benzol sowie in polaren organischen Solvenzien gut löslich ist. Wie die Elementaranalyse zeigt und die Kristallstrukturanalyse bestätigt hat, findet bei der Einwirkung von Chloroform auf **5** formal eine Addition von Cl_2 an das Zweikerngerüst statt und es bildet sich die Verbindung **6** (siehe Schema 1). Bromoform und Iodoform verhalten sich analog und liefern die Zweikernkomplexe **7** und **8**, deren Eigenschaften denen von **6** sehr ähnlich sind. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **6-8** unterscheiden sich nur marginal von denen der Startsubstanz **5** und deuten damit an, dass durch die Addition des Halogens vermutlich nur eine geringfügige Änderung der Molekülstruktur eingetreten ist.

Diese Annahme wird durch eine kristallographische Untersuchung von **6** bestätigt. Wie in Abbildung 1 zu erkennen ist, hat jedes Metallzentrum zusätzlich zu den bereits in **5** vorhandenen Liganden eine Ir-Cl-Bindung, deren Bindungslänge mit $2.439(3)$ bzw. $2.413(3)\text{ \AA}$ der Erwartung entspricht [15]. Die Liganden ordnen sich in verzerrt-oktaedrischer Koordination um die Zentralatome, wobei eine Koordinationsstelle jeweils durch das andere Metallatom besetzt ist. Der Aufbau der beiden $[\text{Ir}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ -Fragmente stimmt auch hinsichtlich der Ir-C- und der C-C-Abstände gut mit demjenigen anderer 1,5-Cyclooctadien-Iridiumverbindungen überein [12, 16]. Dies gilt ebenfalls für die $\text{N}=\text{CPh}_2$ -Brücken, in denen die N-C-Bindungslänge mit $1.278(11)$ bzw. $1.265(11)\text{ \AA}$ der einer N-C-Doppelbindung entspricht [17]. Der Abstand Ir-Ir liegt mit $2.6829(7)\text{ \AA}$ am unteren Ende der Skala der Bindungsabstände, die man für Iridium-Iridium-Einfachbindungen findet [18], ist jedoch demjenigen in Thiolato- und Imido-verbrückten Ir(II)-



Scheme 1 (die 1.5-Cyclooctadienliganden sind vereinfacht gezeichnet)

Ir(II)-Komplexen ähnlich [19]. Im Gegensatz zu **5** ist im Fall von **6** vom Vorliegen einer Metall-Metall-Bindung auszugehen, da jedes Iridium eine d^7 -Elektronenkonfiguration hat und das Molekül diamagnetisch ist.

Erwartungsgemäss sind die Zweikernverbindungen **6** und **7** auch durch Einwirkung der freien Halogene auf **5** erhältlich. Beim Einleiten eines schwachen Chlorgasstroms in eine Benzollösung von **5** oder beim Zutropfen von Brom zu einer Lösung von **5** in Benzol findet sehr rasch ein Farbumschlag von grün nach rot bzw. rotbraun statt und man isoliert nach Einengen und Umkristallisation aus Benzol/Pentan die Komplexe **6** und **7** mit einer Ausbeute von ca. 90%. Erstaunlicherweise verläuft die analoge Reaktion von **5** mit Iod (ebenfalls in Benzol bei Raumtemperatur) recht unselektiv und ergibt ein Produktgemisch, in dem die Verbindung **8** nur in Spuren nachweisbar ist. Eine Variation der Reaktionsbedingungen änderte an dem Ergebnis nichts.

Reaktionen von $[\text{Ir}(\mu\text{-N=CPh}_2)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]_2$ mit Elektrophilen

Bei dem Studium oxidativer Additionsreaktionen an ein- und mehrkernigen Metallkomplexen wurden schon mehrfach Methyljodid und Methyltriflat als Elektrophile eingesetzt [20], so dass auch wir das Verhalten der Verbindung **5** gegenüber diesen Substraten untersuchten. Bei der Einwirkung von CH_3I oder CH_3Br auf Lösungen von **5** in Benzol oder Toluol bilden sich in guter bis sehr guter Ausbeute

die 1:1-Addukte **9** und **10**, die in Form gelbbrauner, wenig luftempfindlicher Feststoffe isoliert werden. Mit Bezug auf die Struktur der aus **5** und den Halogenen erhaltenen Verbindungen **6-8** und der durch oxidative Addition von Methyljodid an Pyrazolyl-verbrückte Ir-Ir-Zweikernkomplexe gebildeten Produkte [21] nehmen wir an, dass in **9** und **10** die Methylgruppe und das Halogenid nicht am gleichen Metallatom gebunden sind. *Stobart* und Mitarbeiter haben aus kinetischen Daten den Schluss gezogen, dass die Addition von CH_3I an $[\text{Ir}(\mu\text{-pz})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]_2$ (pz = pyrazolyl) nach einem konzertierten Mechanismus verläuft [22], was auch für die Bildung von **9** und **10** zutreffen könnte. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **9** und **10** zeigen nicht wie diejenigen von **6-8** zwei sondern vier Signalsätze für die olefinischen CH-Protonen und die entsprechenden Kohlenstoffatome, womit die Inäquivalenz der beiden Cyclooctadienliganden bestätigt wird. Die Protonen der am Metallatom gebundenen Methylgruppe ergeben ein Signal bei δ 1.42 (**9**) bzw. 1.38 (**10**) und damit bei ähnlicher chemischer Verschiebung, wie schon in anderen Methyliridiumkomplexen gefunden [21–23].

Im Gegensatz zu den Umsetzungen von **5** mit CH_3I und CH_3Br findet bei Zugabe von Methyltriflat zu einer Lösung von **5** in Benzol nicht nur ein Farbumschlag statt, sondern es fällt bereits nach wenigen Sekunden auch ein roter Niederschlag aus, der die für ein 1:1-Addukt berechnete Zusammensetzung hat. Der rote, mikrokristalline Feststoff **11** ist thermisch wesentlich stabiler als die Verbindungen **9** und

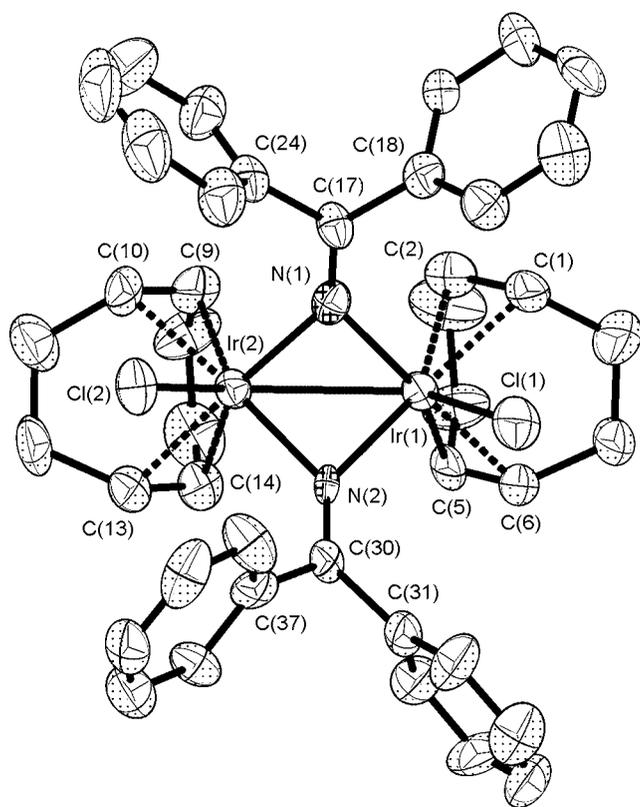


Abb. 1 Molekülstruktur der Verbindung **6** (die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit weg gelassen; thermische Schwingungselipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und –winkel (in Grad):

Ir(1)–Ir(2) 2.6829(7), Ir(1)–N(1) 2.067(8), Ir(1)–N(2) 2.062(7), Ir(2)–N(1) 2.051(9), Ir(2)–N(2) 2.024(7), Ir(1)–Cl(1) 2.439(3), Ir(2)–Cl(2) 2.413(3), Ir(1)–C(1) 2.160(10), Ir(1)–C(2) 2.185(10), Ir(1)–C(5) 2.201(11), Ir(1)–C(6) 2.184(11), Ir(2)–C(9) 2.191(10), Ir(2)–C(10) 2.210(10), Ir(2)–C(13) 2.188(10), Ir(2)–C(14) 2.189(11), N(1)–C(17) 1.278(11), N(2)–C(30) 1.265(11), C(1)–C(2) 1.405(16), C(5)–C(6) 1.369(15), C(9)–C(10) 1.360(15), C(13)–C(14) 1.356(14); Ir(1)–Ir(2)–Cl(2) 128.89(8), Ir(2)–Ir(1)–Cl(1) 120.91(8), Ir(1)–N(1)–Ir(2) 81.3(3), Ir(1)–N(2)–Ir(2) 82.1(3), N(1)–Ir(1)–N(2) 78.3(3), N(1)–Ir(2)–N(2) 79.6(3), Ir(1)–N(1)–C(17) 138.8(7), Ir(1)–N(2)–C(30) 139.5(7), Ir(2)–N(1)–C(17) 139.1(7), Ir(2)–N(2)–C(30) 138.3(7), Cl(1)–Ir(1)–N(1) 93.7(2), Cl(1)–Ir(1)–N(2) 85.5(2), Cl(2)–Ir(2)–N(1) 92.7(2), Cl(2)–Ir(2)–N(2) 97.2(2).

10 und zeigt in Nitromethan eine Leitfähigkeit, die derjenigen eines monokationischen Komplexes entspricht. Wir nehmen daher für **11** eine salzartige Struktur an, wie sie in Schema 2 skizziert ist. Die Bindung der Methylgruppe an das Metallatom wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch ein Signal bei δ 1.58 und im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum durch eine Resonanz im Hochfeldbereich bei δ –18.4 belegt.

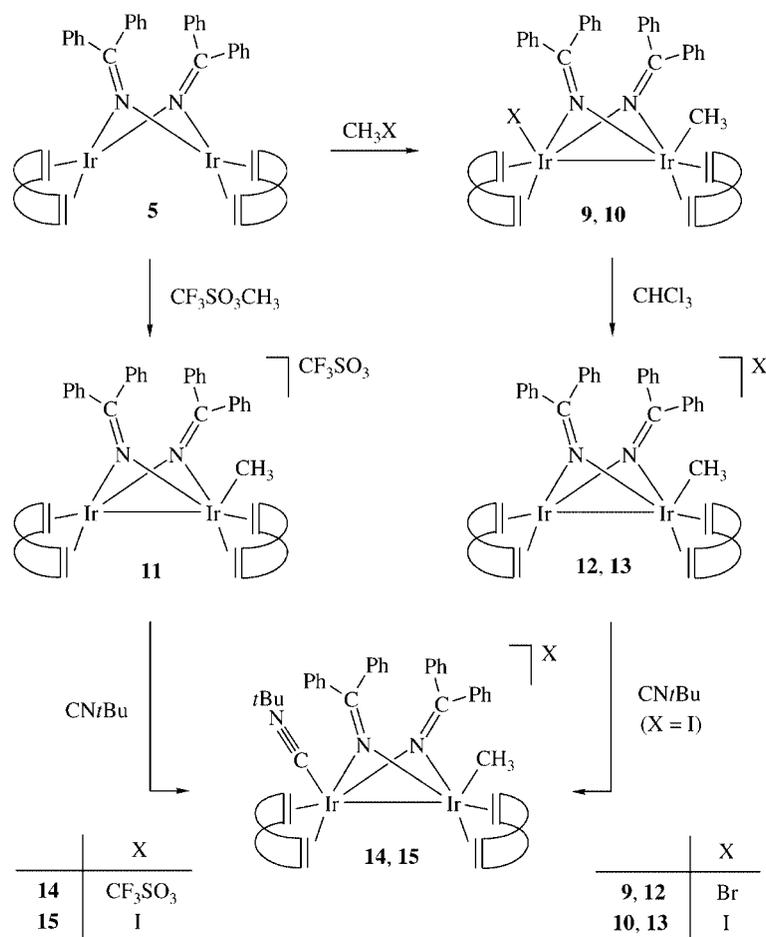
Überraschenderweise entstehen Salze des in **11** vorliegenden Kations mit Bromid und Iodid als Anion, wenn die Verbindungen **9** und **10** in polaren Solvenzien wie Aceton oder Chloroform gelöst werden. Die Dissoziation der entsprechenden Ir–X-Bindung ist sehr gut an der Farbänderung von gelbbraun nach dunkelrot zu erkennen. Die entstehenden Komplexe **12** und **13**, die in 66–73 %iger Ausbeute isoliert wurden, sind ähnlich wie **11** thermisch sehr stabil und in ihren NMR-Daten von **11** kaum zu unterscheiden. Löst man die Verbindung **10** nicht in Aceton oder

Chloroform sondern in Toluol und erwärmt zum Sieden, so findet sowohl eine Spaltung der Ir–Br- als auch der Ir–CH₃-Bindung statt. Der Neutralkomplex **5** wird nahezu quantitativ zurückgebildet.

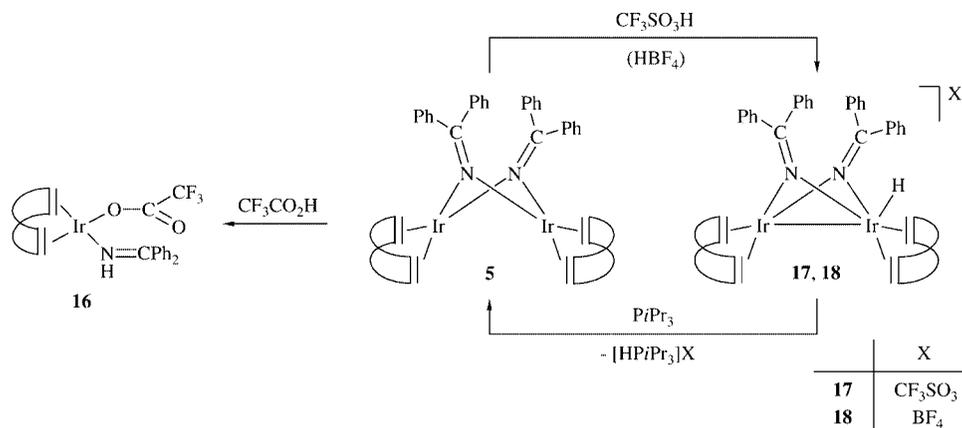
Versuche, CO oder PMe₃ an die freie Koordinationsstelle des Kations von **11** zu addieren, führten zu Produktgemischen, die nicht näher aufgetrennt werden konnten. Dagegen verlaufen die Umsetzungen von **11** und **13** mit CN*t*Bu in Dichlormethan sehr eindeutig und liefern die entsprechenden kationischen Zweikernverbindungen **14** und **15** in einer Ausbeute von 83–85 %. Es handelt sich bei ihnen um hellgelbe, mikrokristalline und nur wenig luftempfindliche Feststoffe, für die korrekte Elementaranalysen und Leitfähigkeitswerte vorliegen. Charakteristische Daten sind die intensive $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingung bei 2179 (**14**) bzw. 2172 (**15**) cm^{-1} im IR- sowie die Resonanz für das CN*t*Bu-Kohlenstoffatom bei δ 145.2 (**14**) im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum, was die Koordination des Isonitrils bestätigt.

Die Reaktionen von **5** mit Brønsted-Säuren verlaufen unterschiedlich. Mit CF₃CO₂H, d. h. einer Säure mit einem gut koordinierenden Anion, bildet sich unter Spaltung der Azavinyliden-Brückenbindungen der einkernige Komplex **16** (Schema 3), der der aus **1** und HN=CPh₂ erhaltenen Verbindung **2** an die Seite gestellt werden kann. Strukturbelegend sind die zwei intensiven IR-Banden bei 3205 und 1683 cm^{-1} , die den N–H- und N=C-Valenzschwingungen zuzuordnen sind, und das verbreiterte Singulett bei δ 10.04 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das dem NH-Proton entspricht. Die NMR-Daten für den 1,5-Cyclooctadien-Liganden von **16** stimmen gut mit denen der Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ir}\{\kappa^1\text{-OC(O)R}\}(\text{L})]$ überein [24].

Mit Säuren wie CF₃SO₃H (erzeugt in situ aus Trimethylsilyltriflat und Wasser) oder HBF₄ findet keine Brückenspaltung sondern die Addition eines Protons an einem der Metallatome statt, so dass die unsymmetrischen zweikernigen Hydridodiridium-Verbindungen **17** und **18** entstehen. Bei Durchführung der Reaktionen in Benzol bzw. Benzol/Ether fallen die Produkte als rote, mikrokristalline Feststoffe aus und werden in fast quantitativer Ausbeute isoliert. Während sie in fester Form unter Argon mehrere Tage gelagert werden können, sind die Verbindungen **17** und **18** in Lösung (z. B. in Aceton, CH₂Cl₂ oder Nitromethan) ziemlich luftempfindlich und zersetzen sich im Verlauf mehrerer Stunden unter teilweiser Rückbildung von **5**. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **17** und **18** zeigen im Hochfeldbereich ein Signal bei δ –24.20 (**17**) bzw. –24.30 (**18**), was aufgrund seiner Lage für das Vorliegen eines terminalen Hydridliganden spricht [25]. Wir nehmen aufgrund der Kenntnis der Molekülstruktur von **5** [10], dass der Angriff der Säure wegen der Abschirmung der Iridiumatome durch die Diolefine aus exo-Position senkrecht zu der Koordinationsebene und nicht von der gegenüberliegenden Seite der Brücken erfolgt. Beim Versuch, P*t*Pr₃ an die freie Koordinationsstelle am nicht-protonierten Iridiumatom zu addieren, beobachteten wir eine rasche Deprotonierung und die nahezu quantitative Rückbildung von **5**.



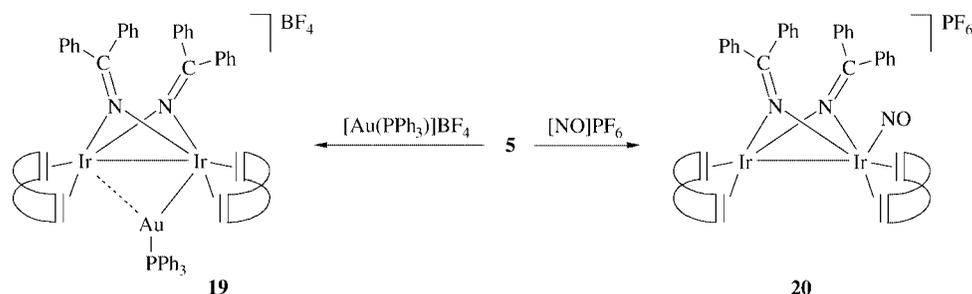
Schema 2 (die 1.5-Cyclooctadienliganden sind vereinfacht gezeichnet)



Schema 3 (die 1.5-Cyclooctadienliganden sind vereinfacht gezeichnet)

Nicht nur mit HBF₄ sondern auch mit dem isolobalen "Gold-Pendant" [Au(PPh₃)] [BF₄] [26] findet eine Addition an den Zweikernkomplex **5** statt (Schema 4). Es bildet sich ein violetter, mäßig luftempfindlicher Feststoff der analytischen Zusammensetzung **19**, der nach Umkristallisation

aus THF/Ether in 64%iger Ausbeute isoliert wird. Aufgrund der NMR-spektroskopisch bestätigten Inäquivalenz der Diolefinliganden vermuten wir, dass die Au(PPh₃)-Einheit nicht eine symmetrische Brückenposition zwischen den beiden Zentralatomen einnimmt, sondern wie auch in zahl-



Schema 4 (die 1,5-Cyclooctadienliganden sind vereinfacht gezeichnet)

reichen anderen Fällen beobachtet [27] stärker an eines der Iridiumatome gebunden ist. Leider gelang es uns nicht, Einkristalle von **19** zu erhalten, da in Lösung (z. B. in Aceton oder Dichlormethan) eine relativ rasche Zersetzung der Verbindung eintritt.

Sehr ähnlich wie HBF_4 oder $[\text{Au}(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ verhält sich auch $[\text{NO}][\text{PF}_6]$ gegenüber dem Zweikernkomplex **5**. Bei Zugabe einer Lösung von **5** zu einer Suspension von $[\text{NO}][\text{PF}_6]$ findet spontan ein Farbumschlag von grün nach violett statt und es bildet sich in sehr guter Ausbeute der Nitrosyl-Komplex **20** (Schema 4). Der violette Feststoff ist völlig luftstabil und in polaren organischen Solvenzien gut löslich. Die Leitfähigkeit in Nitromethan entspricht der eines 1:1-Elektrolyten. Im Hinblick auf die Koordination des NO-Liganden ist das IR-Spektrum aussagekräftig, das eine intensive Bande bei 1668 cm^{-1} zeigt. Dieser Wert liegt in einem Bereich, in dem man die NO-Valenzschwingung für eine gewinkelte M-N-O-Gruppierung findet [28]. Im Fall einer linearen Anordnung Ir-N-O sollte die $\nu(\text{NO})$ -Schwingung bei Wellenzahlen von grösser als 1730 cm^{-1} zu beobachten sein [29]. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **20** belegen die Inäquivalenz der 1,5-Cyclooctadienliganden und stimmen mit dem Strukturvorschlag überein.

Als Fazit der vorliegenden Arbeit ist festzuhalten, dass Azavinylideneinheiten offensichtlich in der Lage sind, sehr stabile Brückenbindungen zwischen zwei Metallzentren zu bilden. Am Beispiel des Komplexes **5** wurde gezeigt, dass weder bei der Einwirkung von Halogenen oder Halogenquellen wie z. B. CHX_3 noch bei der Umsetzung mit starken Säuren oder starken Elektrophilen wie z. B. HBF_4 oder $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ eine Spaltung der $\text{Ir}(\mu\text{-N}=\text{CPh}_2)\text{Ir}$ -Brücken eintritt und dadurch auf unterschiedliche Weise eine Oxidation von $\text{Ir}^{\text{I}}\text{-Ir}^{\text{I}}$ - zu $\text{Ir}^{\text{II}}\text{-Ir}^{\text{II}}$ -Verbindungen ohne Beeinträchtigung des zentralen Molekülgerüsts möglich ist. Die Frage, ob eine Kooperativität der beiden Metallzentren genutzt werden kann, um in den Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{IrX}(\mu\text{-N}=\text{CPh}_2)_2\text{Ir}(\text{Y})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ eine Verknüpfung von X und Y (z. B. von CN und CH_3) zu erreichen, müssen zukünftige Studien klären.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Schlenkrohrtechnik unter nachgereinigtem Argon (Trocknung mit P_4O_{10} und Silicagel, Beseitigung von Sauerstoffspuren durch PED-Katalysator) durchgeführt. Die verwendeten

Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden unter Inertatmosphäre gereinigt und aufbewahrt. Die Ausgangsverbindungen $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2]$ (**1**) [30] und $[\text{Au}(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]$ [31] wurden nach Literaturangaben synthetisiert. – IR: Perkin-Elmer 1420; NMR: Bruker AC 200 und Bruker AMX 400.

[IrCl($\kappa^1\text{-NH}=\text{CPh}_2$)($\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$)] (**2**): Eine Lösung von 60 mg (0.09 mmol) **1** in 5 ml Aceton wird mit 31 μl (0.18 mmol) $\text{HN}=\text{CPh}_2$ versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird im Vakuum auf ca. 1 ml eingedunstet und dann mit 10 ml Pentan überschichtet. Es bildet sich ein gelber, mikrokristalliner Niederschlag, der von der Mutterlauge abgetrennt, zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausb. 81 mg (85 %), Schmp. $158\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.). $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{ClIrN}$ (517.1); C 48.78 (ber. 48.78); H 4.50 (4.48); N 2.71 (2.99) %

IR (KBr): $\nu(\text{NH}) = 3218\text{ cm}^{-1}$. – ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 9.12 (s, 1H, NH), 7.22 (br m, 10H, C_6H_5), 3.91, 2.50 (jeweils m, je 2H, $=\text{CH}$ von C_8H_{12}), 1.31 (m, 8H, CH_2 von C_8H_{12}). – ^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3): δ 179.8 (s, N=C), 138.7 (s, *ipso*-C von C_6H_5), 131.9, 129.4, 128.6 (jeweils s, C_6H_5), 70.2, 69.4 (jeweils s, $=\text{CH}$ von C_8H_{12}), 31.3, 29.9 (jeweils s, CH_2 von C_8H_{12}).

[IrCl($\kappa^1\text{-NH}=\text{C}(\text{Ph})\text{Et}$)($\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$)] (**3**): Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **2**, ausgehend von 60 mg (0.09 mmol) **1** und 24 μl (0.18 mmol) $\text{HN}=\text{C}(\text{Ph})\text{Et}$. Gelber Feststoff. Ausb. 66 mg (79 %), Schmp. $80\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.). $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{ClIrN}$ (469.1); C 43.68 (ber. 43.53); H 5.06 (4.94); N 2.97 (2.82) %

IR (KBr): $\nu(\text{NH}) = 3196\text{ cm}^{-1}$. – ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 9.37 (s, 1H, NH), 7.34 (br m, 5H, C_6H_5), 4.34, 2.83 (jeweils m, je 2H, $=\text{CH}$ von C_8H_{12}), 3.31 [q, $J(\text{HH}) = 7.2\text{ Hz}$, 2H, CH_2CH_3], 1.87 (m, 8H, CH_2 von C_8H_{12}), 1.23 [t, $J(\text{HH}) = 7.2\text{ Hz}$, 3H, CH_2CH_3].

[IrCl($\kappa^1\text{-NH}=\text{CHPh}$)($\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$)] (**4**): Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **2**, ausgehend von 60 mg (0.09 mmol) **1** und 29 μl (0.18 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CHPh}$. Gelber Feststoff. Ausb. 60 mg (76 %), Schmp. $116\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.). $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ClIrN}$ (441.0); C 40.98 (ber. 40.84); H 4.44 (4.34); N 3.28 (3.18) %

IR (KBr): $\nu(\text{NH}) = 3216\text{ cm}^{-1}$. – ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 9.87 [d, $J(\text{HH}) = 21.0\text{ Hz}$, 1H, NH], 8.72 [d, $J(\text{HH}) = 21.0\text{ Hz}$, 1H, N=CH], 7.53 (br m, 5H, C_6H_5), 4.51, 3.51 (jeweils m, je 2H, $=\text{CH}$ von C_8H_{12}), 1.92 (m, 8H, CH_2 von C_8H_{12}).

[Ir($\mu\text{-N}=\text{CPh}_2$)($\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$)]₂ (**5**): Eine Lösung von 44 mg (0.09 mmol) **2** in 5 ml Toluol wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit 753 μl einer 0.11 M Lösung (0.09 mmol) von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt und 10 min gerührt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung im Vakuum auf ca. 1 ml eingedunstet und dann mit 10 ml Pentan überschichtet. Es bildet sich ein grüner, mikrokristalliner Niederschlag, der von der Mutterlauge abgetrennt, zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausb. 54 mg (66 %), Schmp. $152\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.).

$C_{42}H_{44}Ir_2N_2$ (961.3); C 52.31 (ber. 52.48); H 4.55 (4.61); N 2.81 (2.91) %

¹H-NMR (200 MHz, C_6D_6): δ 7.37 (br m, 20H, C_6H_5), 3.91, 2.74 (jeweils m, je 4H, =CH von C_8H_{12}), 2.31, 1.65 (jeweils m, je 8H, CH_2 von C_8H_{12}). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, C_6D_6): δ 169.8 (s, N=C), 144.5 (s, *ipso*-C von C_6H_5), 128.2, 127.8, 127.3 (jeweils s, C_6H_5), 64.3, 63.5 (jeweils s, =CH von C_8H_{12}), 32.8, 30.0 (jeweils s, CH_2 von C_8H_{12}).

[IrCl(μ -N=CPh₂)(η^4 -C₈H₁₂)₂] (6): (a) Eine Lösung von 40 mg (0.04 mmol) **5** in 5 ml Benzol wird mit 30 μ l (0.40 mmol) $CHCl_3$ versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird im Vakuum auf ca. 1 ml eingengt und dann mit 10 ml Pentan überschichtet. Es bildet sich ein orange-brauner, mikrokristalliner Niederschlag, der von der Mutterlauge abgetrennt, zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausb. 35 mg (81 %). – (b) Ein schwacher Strom von Chlorgas wird bei Raumtemperatur 30 s durch eine Lösung von 50 mg (0.05 mmol) **5** in 5 ml Benzol geleitet. Dabei tritt sehr rasch ein Farbumschlag von grün nach rotbraun ein. Die Aufarbeitung der Lösung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausb. 48 mg (93 %), Schmp. 138 °C (Zers.). $C_{42}H_{44}Cl_2Ir_2N_2$ (1032.2); C 48.51 (ber. 48.87); H 4.18 (4.30); N 2.66 (2.71) %

¹H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ 7.22 (br m, 20H, C_6H_5), 4.67 (m, 8H, =CH von C_8H_{12}), 2.25 (m, 16H, CH_2 von C_8H_{12}). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$): δ 181.5 (s, N=C), 140.6 (s, *ipso*-C von C_6H_5), 128.0, 127.6, 126.5 (jeweils s, C_6H_5), 81.9, 79.7 (jeweils s, =CH von C_8H_{12}), 34.2, 29.8 (jeweils s, CH_2 von C_8H_{12}).

[IrBr(μ -N=CPh₂)(η^4 -C₈H₁₂)₂] (7): Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **6**, ausgehend von (a) 42 mg (0.04 mmol) **5** und 35 μ l (0.40 mmol) $CHBr_3$ oder (b) von 49 mg (0.05 mmol) **5** und 3 μ l (0.05 mmol) Br_2 . Ockerfarbener Feststoff. Ausb. 38 mg (77 %) bzw. 47 mg (89 %), Schmp. 165 °C (Zers.).

$C_{42}H_{44}Br_2Ir_2N_2$ (1121.1); C 44.87 (ber. 45.00); H 3.89 (3.96); N 2.46 (2.50) %

¹H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ 7.31 (br m, 20H, C_6H_5), 4.74, 4.00 (jeweils m, je 4H, =CH von C_8H_{12}), 2.42 (m, 16H, CH_2 von C_8H_{12}). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$): δ 182.8 (s, N=C), 140.9 (s, *ipso*-C von C_6H_5), 128.8, 127.6, 126.4 (jeweils s, C_6H_5), 80.8, 79.0 (jeweils s, =CH von C_8H_{12}), 33.7, 30.7 (jeweils s, CH_2 von C_8H_{12}).

[IrI(μ -N=CPh₂)(η^4 -C₈H₁₂)₂] (8): Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **6**, Methode (a), ausgehend von 49 mg (0.05 mmol) **5** und 47 mg (0.12 mmol) CHI_3 . Hellbrauner Feststoff. Ausb. 60 mg (82 %), Schmp. 171 °C (Zers.).

$C_{42}H_{44}I_2Ir_2N_2$ (1215.1); C 41.53 (ber. 41.38); H 3.65 (3.52); N 2.31 (2.40) %

¹H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ 7.31 (br m, 20H, C_6H_5), 4.61, 4.10 (jeweils m, je 4H, =CH von C_8H_{12}), 2.51 (m, 16H, CH_2 von C_8H_{12}).

[(η^4 -C₈H₁₂)Ir(CH₃)(μ -N=CPh₂)₂Ir(Br)(η^4 -C₈H₁₂)] (9): Eine Lösung von 38 mg (0.04 mmol) **5** in 5 ml Toluol wird bei –30 °C mit 21 mg (0.24 mmol) CH_3Br versetzt und 30 min gerührt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung im Vakuum auf ca. 1 ml eingengt und dann mit 10 ml Pentan überschichtet. Es bildet sich ein hellbrauner, mikrokristalliner Niederschlag, der von der Mutterlauge abgetrennt, zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausb. 32 mg (65 %), Schmp. 77 °C (Zers.).

$C_{43}H_{47}BrIr_2N_2$ (1056.2); C 49.21 (ber. 48.90); H 4.79 (4.48); N 2.71 (2.65) %

¹H-NMR (200 MHz, C_6D_6): δ 6.74 (br m, 20H, C_6H_5), 4.45, 4.11, 3.46, 3.26 (jeweils m, je 2H, =CH von C_8H_{12}), 2.40 (m, 4H, CH_2 von C_8H_{12}), 1.65 (m, 12H, CH_2 von C_8H_{12}), 1.42 (s, 3H, $IrCH_3$). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, C_6D_6): δ 175.6 (s, N=C), 140.5, 138.2 (jeweils s, *ipso*-C von C_6H_5), 129.3, 128.9, 128.6, 128.3, 127.8, 127.7 (jeweils s, C_6H_5), 79.7, 77.5, 70.9, 69.9 (jeweils s, =CH von C_8H_{12}), 35.4, 34.5, 31.3, 30.9 (jeweils s, CH_2 von C_8H_{12}), –11.0 (s, $IrCH_3$).

[(η^4 -C₈H₁₂)Ir(CH₃)(μ -N=CPh₂)₂Ir(I)(η^4 -C₈H₁₂)] (10): Eine Lösung von 44 mg (0.05 mmol) **5** in 5 ml Benzol wird mit 6 μ l (0.09 mmol) CH_3I versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgt analog wie für **9** beschrieben. Gelbbrauner Feststoff. Ausb. 41 mg (81 %), Schmp. 140 °C (Zers.).

$C_{43}H_{47}Ir_2N_2$ (1103.2); C 46.53 (ber. 46.82); H 4.16 (4.29); N 2.43 (2.54) %

¹H-NMR (200 MHz, C_6D_6): δ 6.94 (br m, 20H, C_6H_5), 4.29, 4.11, 3.57, 3.38 (jeweils m, je 2H, =CH von C_8H_{12}), 2.51, 1.82 (jeweils m, je 8H, CH_2 von C_8H_{12}), 1.38 (s, 3H, $IrCH_3$).

[(η^4 -C₈H₁₂)Ir(CH₃)(μ -N=CPh₂)₂Ir(η^4 -C₈H₁₂)] [CF₃SO₃] (11): Eine Lösung von 79 mg (0.08 mmol) **5** in 10 ml Benzol wird mit 10 μ l (0.09 mmol) $CF_3SO_3CH_3$ versetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Es scheidet sich sehr rasch ein roter, mikrokristalliner Feststoff ab, der von der Lösung getrennt, mit jeweils 10 ml Ether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausb. 85 mg (92 %), Schmp. 210 °C (Zers.), $\Lambda = 105 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

$C_{44}H_{47}F_3Ir_2N_2O_3S$ (1123.4); C 46.73 (ber. 46.96); H 3.96 (4.03); N 2.41 (2.49) %

¹H-NMR (200 MHz, CD_3NO_2): δ 7.46 (br m, 20H, C_6H_5), 5.01, 3.92 (jeweils m, je 4H, =CH von C_8H_{12}), 2.25 (m, 16H, CH_2 von C_8H_{12}), 1.58 (s, 3H, $IrCH_3$). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CD_3NO_2): δ 173.8 (s, N=C), 139.2, 136.5 (jeweils s, *ipso*-C von C_6H_5), 126.8, 125.0, 124.7, 124.4, 123.7, 123.0 (jeweils s, C_6H_5), 83.1, 82.2, 80.2, 76.1 (jeweils s, =CH von C_8H_{12}), 28.0, 26.8, 25.6, 25.3 (jeweils s, CH_2 von C_8H_{12}), –18.4 (s, $IrCH_3$).

[(η^4 -C₈H₁₂)Ir(CH₃)(μ -N=CPh₂)₂Ir(η^4 -C₈H₁₂)]Br (12): Eine Lösung von 32 mg (0.03 mmol) **9** in 5 ml Benzol wird mit 5 ml Chloroform versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Es findet ein Farbumschlag von gelb nach rot statt. Nach Zugabe von 20 ml Ether scheidet sich ein roter, mikrokristalliner Feststoff ab, der von der Lösung getrennt, mit jeweils 5 ml Ether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausb. 21 mg (66 %), Schmp. 195 °C (Zers.).

$C_{43}H_{47}BrIr_2N_2$ (1056.2); C 49.22 (ber. 48.90); H 4.61 (4.48); N 2.71 (2.65) %

¹H-NMR (200 MHz, CD_3NO_2): δ 7.40 (br m, 20H, C_6H_5), 5.05, 3.97 (jeweils m, je 4H, =CH von C_8H_{12}), 2.26 (m, 16H, CH_2 von C_8H_{12}), 1.48 (s, 3H, $IrCH_3$). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CD_3NO_2): δ 172.8 (s, N=C), 139.2, 136.5 (jeweils s, *ipso*-C von C_6H_5), 126.8, 125.0, 124.7, 124.4, 123.7, 123.0 (jeweils s, C_6H_5), 83.1, 82.8, 80.3, 75.2 (jeweils s, =CH von C_8H_{12}), 28.9, 27.8, 25.7, 24.3 (jeweils s, CH_2 von C_8H_{12}), –18.9 (s, $IrCH_3$).

[(η^4 -C₈H₁₂)Ir(CH₃)(μ -N=CPh₂)₂Ir(η^4 -C₈H₁₂)]I (13): Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **12**, ausgehend von 30 mg (0.03 mmol) **10** und 5 ml Chloroform. Roter Feststoff. Ausb. 20 mg (73 %), Schmp. 188 °C (Zers.).

$C_{43}H_{47}Ir_2N_2$ (1103.2); C 47.00 (ber. 46.82); H 4.32 (4.29); N 2.56 (2.54) %

¹H-NMR (200 MHz, CD_3NO_2): δ 7.49 (br m, 20H, C_6H_5), 5.10, 3.96 (jeweils m, je 4H, =CH von C_8H_{12}), 2.15 (m, 16H, CH_2 von C_8H_{12}), 1.54 (s, 3H, $IrCH_3$). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CD_3NO_2): δ 173.1 (s, N=C), 139.2, 136.5 (jeweils s, *ipso*-C von C_6H_5), 126.8, 125.0, 124.7, 124.4, 123.7, 123.0 (jeweils s, C_6H_5), 83.1, 82.4, 80.2, 77.1 (jeweils s, =CH von C_8H_{12}), 28.4, 26.8, 26.0, 25.5 (jeweils s, CH_2 von C_8H_{12}), –18.4 (s, $IrCH_3$).

[(η^4 -C₈H₁₂)Ir(CH₃)(μ -N=CPh₂)₂Ir(CN*t*Bu)(η^4 -C₈H₁₂)] [CF₃SO₃] (14): Eine Lösung von 35 mg (0.03 mmol) **11** in 5 ml CH_2Cl_2 wird mit 3 μ l (0.04 mmol) $CN*t*Bu$ versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird auf ca. 1 ml im Vakuum eingengt und mit 10 ml Pentan überschichtet. Es scheidet sich ein hellgelber, mikrokristalliner Feststoff ab, der von der Lösung getrennt, zweimal mit 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausb. 32 mg (85 %), Schmp. 133 °C (Zers.), $\Lambda = 110 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

$C_{49}H_{56}F_3Ir_2N_3O_3S$ (1208.5); C 48.69 (ber. 48.57); H 4.67 (4.86); N 3.48 (3.71) %

IR (KBr): $\nu(\text{N}=\text{C})$ 2179 cm^{-1} . – **¹H-NMR** (200 MHz, CDCl_3): δ 7.15 (br m, 20H, C_6H_5), 4.41, 4.25, 3.22, 2.97 (jeweils m, je 2H, =CH von C_8H_{12}), 1.96 (m, 16H, CH_2 von C_8H_{12}), 1.31 (s, 9H, CCH_3), 1.19 (s, 3H, IrCH_3). – **¹³C-NMR** (50.3 MHz, CDCl_3): δ 179.8 (s, $\text{N}=\text{C}$), 145.2 (s, CNrBu), 140.1, 139.1 (jeweils s, *ipso*-C von C_6H_5), 128.9, 128.2, 128.1, 127.3, 126.9, 125.4 (jeweils s, C_6H_5), 87.2, 86.5, 81.2, 77.0 (jeweils s, =CH von C_8H_{12}), 67.9 (s, CCH_3), 33.3, 33.1, 30.8, 29.5 (jeweils s, CH_2 von C_8H_{12}), 22.2 (s, CCH_3), –8.2 (s, IrCH_3).

$[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ir}(\text{CH}_3)(\mu\text{-N}=\text{CPh}_2)_2\text{Ir}(\text{CNrBu})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{I}]$ (15): Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **14**, ausgehend von 33 mg (0.03 mmol) **13** und 3 μl (0.04 mmol) CNrBu in 5 ml CH_2Cl_2 . Hellgelber Feststoff. Ausb. 30 mg (83 %), Schmp. 124 °C (Zers.), $\Lambda = 110 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

$\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{Ir}_2\text{N}_3$ (1186.3); C 49.01 (ber. 48.60); H 4.31 (4.76); N 3.28 (3.54) %

IR (KBr): $\nu(\text{N}=\text{C})$ 2172 cm^{-1} . – **¹H-NMR** (200 MHz, CDCl_3): δ 7.11 (br m, 20H, C_6H_5), 4.45, 4.15, 3.29, 3.01 (jeweils m, je 2H, =CH von C_8H_{12}), 1.97 (m, 16H, CH_2 von C_8H_{12}), 1.26 (s, 9H, CCH_3), 1.17 (s, 3H, IrCH_3).

$[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ir}\{\kappa^1\text{-OC}(\text{O})\text{CF}_3\}\{\kappa^1\text{-NH}=\text{CPh}_2\}]$ (16): Eine Lösung von 40 mg (0.04 mmol) **5** in 5 ml Benzol wird mit 5 μl (0.04 mmol) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Es findet ein rascher Farbumschlag von grün nach gelb statt. Die Lösung wird auf ca. 1 ml im Vakuum eingengt und mit 5 ml Pentan überschichtet. Es scheidet sich ein hellgelber, mikrokristalliner Feststoff ab, der von der Lösung getrennt, zweimal mit 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausb. 37 mg (75 %), Schmp. 117 °C (Zers.).

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{IrNO}_2$ (594.6); C 46.01 (ber. 46.44); H 4.04 (3.90); N 2.40 (2.35) %

IR (KBr): $\nu(\text{NH})$ 3205, $\nu(\text{OCO})$ 1683, 1456 cm^{-1} . – **¹H-NMR** (200 MHz, CDCl_3): δ 10.04 (s, 1H, NH), 7.69 (br m, 10H, C_6H_5), 4.20, 2.99 (jeweils m, je 2H, =CH von C_8H_{12}), 1.76 (m, 8H, CH_2 von C_8H_{12}).

$[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ir}(\text{H})(\mu\text{-N}=\text{CPh}_2)_2\text{Ir}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (17): Eine Lösung von 40 mg (0.04 mmol) **5** in 5 ml Benzol wird mit 18 μl (0.04 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ und 200 μl Wasser versetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Es scheidet sich sehr rasch ein roter, mikrokristalliner Feststoff ab, der von der Lösung getrennt, zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausb. 40 mg (87 %), Schmp. 106 °C (Zers.).

$\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{F}_3\text{Ir}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (1111.3); C 46.36 (ber. 46.47); H 3.99 (4.08); N 2.49 (2.52) %

IR (KBr): $\nu(\text{IrH})$ 2176 cm^{-1} . – **¹H-NMR** (200 MHz, CD_3NO_2): δ 7.48 (br m, 20H, C_6H_5), 5.06, 4.64, 3.74, 3.33 (jeweils m, je 2H, =CH von C_8H_{12}), 2.21 (m, 16H, CH_2 von C_8H_{12}), –24.2 (s, 1H, IrH).

$[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ir}(\text{H})(\mu\text{-N}=\text{CPh}_2)_2\text{Ir}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})][\text{BF}_4]$ (18): Eine Lösung von 29 mg (0.03 mmol) **5** in 5 ml Benzol wird mit 9 μl einer 30 %-igen Lösung (0.09 mmol) von HBF_4 in Ether versetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Es scheidet sich sehr rasch ein roter, mikrokristalliner Feststoff ab, der von der Lösung getrennt, mit jeweils 10 ml Ether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausb. 28 mg (92 %), Schmp. 116 °C (Zers.). $\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{BF}_4\text{Ir}_2\text{N}_2$ (1049.1); C 44.36 (ber. 44.37); H 3.95 (4.08); N 2.39 (2.46) %

IR (KBr): $\nu(\text{IrH})$ 2176 cm^{-1} . – **¹H-NMR** (200 MHz, CD_3NO_2): δ 7.59 (br m, 20H, C_6H_5), 5.09, 4.64, 3.69, 3.31 (jeweils m, je 2H, =CH von C_8H_{12}), 2.24 (m, 16H, CH_2 von C_8H_{12}), –24.3 (s, 1H, IrH). – **¹³C-NMR** (50.3 MHz, CD_3NO_2): δ 174.2 (s, $\text{N}=\text{C}$), 140.4, 137.3 (jeweils s, *ipso*-C von C_6H_5), 126.4, 125.4, 124.5, 124.3, 123.9, 122.3 (jeweils s, C_6H_5), 80.5, 79.1, 74.8, 72.6 (jeweils s, =CH von C_8H_{12}), 28.9, 27.2, 26.5, 25.9 (jeweils s, CH_2 von C_8H_{12}).

$[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ir}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}(\mu\text{-N}=\text{CPh}_2)_2\text{Ir}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})][\text{BF}_4]$ (19): Eine Lösung von 55 mg (0.06 mmol) **5** in 5 ml THF wird unter ständigem Rühren mit einer Lösung von 33 mg (0.06 mmol) $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ in 3 ml THF versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Es tritt eine charakteristische Farbänderung von grün nach violett ein. Die Lösung wird im Vakuum auf ca. 1 ml eingengt

und mit 10 ml Ether überschichtet. Es scheidet sich ein violetter, luftempfindlicher Feststoff ab, der von der Lösung getrennt, zweimal mit jeweils 8 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausb. 55 mg (64 %), Schmp. 104 °C (Zers.).

$\text{C}_{60}\text{H}_{59}\text{AuBF}_4\text{Ir}_2\text{N}_2\text{P}$ (1508.3); C 47.90 (ber. 47.73); H 3.90 (3.94); N 2.01 (1.86) %

¹H-NMR (400 MHz, CD_3NO_2): δ 7.12 (br m, 35H, C_6H_5), 4.50, 4.36, 3.80, 2.97 (jeweils m, je 2H, =CH von C_8H_{12}), 2.11 (m, 16H, CH_2 von C_8H_{12}). – **¹³C-NMR** (100.6 MHz, CD_3NO_2): δ 177.9 (s, $\text{N}=\text{C}$), 140.0, 139.7 (jeweils s, *ipso*-C von C_6H_5), 128.5, 127.9, 127.1, 125.7, 125.3, 124.9 (jeweils s, C_6H_5), 80.0, 76.0, 75.5, 73.5 (jeweils s, =CH von C_8H_{12}), 35.1, 33.2, 31.8, 26.6 (jeweils s, CH_2 von C_8H_{12}). – **³¹P-NMR** (162.0 MHz, CD_3NO_2): δ 2.4 (s).

$[(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Ir}(\text{NO})(\mu\text{-N}=\text{CPh}_2)_2\text{Ir}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})][\text{PF}_6]$ (20): Eine Suspension von 18 mg (0.10 mmol) $[\text{NO}]\text{PF}_6$ in 3 ml CH_2Cl_2 wird unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 100 mg (0.10 mmol) **5** in 7 ml CH_2Cl_2 versetzt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Es tritt eine rasche Farbänderung von grün nach violett ein. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum auf ca. 1 ml eingengt und mit 10 ml Ether überschichtet. Es scheidet sich ein hellvioletter, mikrokristalliner Feststoff ab, der von der Lösung getrennt, zweimal mit jeweils 5 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausb. 96 mg (81 %), Schmp. 128 °C (Zers.), $\Lambda = 90 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{F}_6\text{Ir}_2\text{N}_3\text{OP}$ (1136.2); C 44.70 (ber. 44.40); H 4.21 (3.90); N 3.51 (3.70) %

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{NO})$ 1668 cm^{-1} . – **¹H-NMR** (200 MHz, CDCl_3): δ 7.52 (br m, 20H, C_6H_5), 5.71, 4.82, 4.38, 3.72 (jeweils m, je 2H, =CH von C_8H_{12}), 2.50 (m, 16H, CH_2 von C_8H_{12}). – **¹³C-NMR** (50.3 MHz, CDCl_3): δ 178.5 (s, $\text{N}=\text{C}$), 142.9, 141.2 (jeweils s, *ipso*-C von C_6H_5), 130.9, 129.3, 129.2, 128.3, 125.9, 123.3 (jeweils s, C_6H_5), 91.4, 89.8, 79.3, 75.5 (jeweils s, =CH von C_8H_{12}), 31.8, 31.7, 31.6, 28.0 (jeweils s, CH_2 von C_8H_{12}).

Daten zur Kristallstrukturanalyse von 6: Kristalle wurden erhalten durch langsame Diffusion von Ether in eine gesättigte Lösung in CHCl_3 ; $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{N}_2$ (1032.09); Kristallabmessungen 0.05 x 0.13 x 0.13 mm; monoklin, Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr. 14), $a = 10.4852(14) \text{ \AA}$, $b = 16.390(4) \text{ \AA}$, $c = 21.511(7) \text{ \AA}$, $\beta = 103.304(15)^\circ$, $Z = 4$, $V = 3597.5(15) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{ber}} = 1.906 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 293(2) \text{ K}$; $\theta_{\text{max}} = 54^\circ$; 6731 gemessene Reflexe; davon 6730 unabhängig $[\text{R}(\text{int}) = 0.0000]$, 3819 beobachtet $[I > 2\sigma(I)]$; Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, Zirconiumfilter (Faktor 15.4), Lp-Korrektur; Lösung mit Patterson-Methode, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren, 433 Parameter (SHELX-97), Reflex/Parameter-Verhältnis 15.54; $R_1 = 0.0435$, $wR_2 = 0.0677$; max./min. Restelektronendichte $+1.097/-1.555 \text{ e \AA}^{-3}$. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der Verbindung **6** wurden als supplementary publication no. CCDC 212021 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) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. 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 Mithilfe bei der Ermittlung der Strukturdaten, und Herrn Dr. W. Buchner für NMR-Messungen.

Literatur

- [1] Übersichtsartikel: (a) A. B. Antonova, A. A. Iogansson, *Russ. Chem. Rev.* **1989**, *58*, 693–710; (b) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197–257; (c) H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 435–444; (d) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1998**, *98*,

- 2797–2858; (e) C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 311–323; (f) M. C. Puerta, P. Valerga, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–195*, 977–1025.
- [2] (a) M. Kilner, C. Midcalf, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 292–297; (b) M. Kilner, *Adv. Organomet. Chem.* **1972**, *10*, 115–198; (c) B. Cetinkaya, M. F. Lappert, J. McMeeking, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1975–1982; (d) M. Cetinkaya, A. W. Johnson, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1236–1243; (e) H. R. Keable, M. Kilner, E. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 639–644; (f) M. Kilner, C. Midcalf, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1620–1624; (g) R. W. Abel, C. A. Burton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 1697–1699; (h) I. A. Latham, G. J. Leigh, G. Huttner, I. Jibril, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 377–383; (i) P. L. Andreu, J. A. Cabeza, I. del Río, V. Riera, C. Bois, *Organometallics* **1996**, *15*, 3004–3010; (j) L. W. Francisco, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1996**, *15*, 5127–5136; (k) R. Castarlenas, M. A. Esteruelas, E. Gutiérrez-Puebla, E. Onate, *Organometallics* **2001**, *20*, 1545–1554.
- [3] J. Chatt, R. J. Dosser, F. King, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2435–2440.
- [4] (a) M. Green, R. J. Mercer, C. E. Morton, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 422–423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 422–423; (b) T. B. Gunnoe, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6916–6923.
- [5] (a) G. Erker, W. Frömberg, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 72–73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 68–69; (b) J. E. Bercaw, D. L. Davies, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1986**, *5*, 443–450; (c) R. F. Jordan, C. S. Bajgur, W. E. Dasher, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1987**, *6*, 1041–1051; (d) A. R. Barron, J. E. Salt, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2947–2954; (e) G. Erker, W. Frömberg, C. Krüger, E. Raabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2400–2405; (f) M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *Organometallics* **1988**, *7*, 1148–1154; (g) H. G. Woo, T. D. Tilley, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, C6–C9; (h) S. L. Borkowsky, R. F. Jordan, G. D. Hinch, *Organometallics* **1991**, *10*, 1268–1274; (i) Y. W. Alelyunas, R. F. Jordan, S. F. Echols, S. L. Borkowsky, P. K. Bradley, *Organometallics* **1991**, *10*, 1406–1416; (j) J. D. Debad, P. Legzdins, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, *Organometallics* **1992**, *11*, 6–8; (k) S. G. Feng, J. L. Templeton, *Organometallics* **1992**, *11*, 1295–1303; (l) S. G. Feng, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8613–8620.
- [6] R. Castarlenas, M. A. Esteruelas, E. Gutiérrez-Puebla, Y. Jean, A. Lledós, M. Martín, E. Onate, J. Tomàs, *Organometallics* **2000**, *19*, 3100–3108.
- [7] (a) H. Werner, W. Knaup, M. Dziallas, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 277–278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 248–250; (b) T. Daniel, M. Müller, H. Werner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3118–3120; (c) T. Daniel, W. Knaup, M. Dziallas, H. Werner, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1981–1993; (d) H. Werner, T. Daniel, W. Knaup, O. Nürnberg, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 309–318; (e) H. Werner, T. Daniel, T. Braun, O. Nürnberg, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 145–153; (f) T. Daniel, H. Werner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 221–227; (g) H. Werner, T. Daniel, M. Müller, N. Mahr, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 197–205.
- [8] T. Daniel, H. Werner, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47b*, 1707–1710.
- [9] M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, A. M. López, E. Onate, L. A. Oro, *Organometallics* **1995**, *14*, 2496–2500.
- [10] K. Peters, E.-M. Peters, M. Müller, H. Werner, *Z. Kristallogr.* **1998**, *213*, 275–276.
- [11] (a) J. J. Bonnet, J. Galy, D. de Montauzon, R. Poilblanc, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 47–49; (b) M. K. Kolel-Veetil, A. L. Rheingold, K. J. Ahmed, *Organometallics* **1993**, *12*, 3439–3446.
- [12] (a) G. W. Bushnell, D. O. K. Fjeldsted, S. R. Stobart, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 580–581; (b) J. L. Atwood, K. A. Beveridge, G. W. Bushnell, K. R. Dixon, D. T. Eadie, S. R. Stobart, M. J. Zaworotko, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4050–4057.
- [13] M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, M. Oliván, E. Onate, L. A. Oro, *Organometallics* **1994**, *13*, 3315–3323.
- [14] M. Müller, Dissertation, Univ. Würzburg **1994**.
- [15] (a) D. M. Roundhill, R. A. Bechthold, S. G. N. Roundhill, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 284–289; (b) A. F. Williams, H. D. Flack, M. G. Vincent, *Acta Crystallogr.* **1980**, *36*, 1206–1208.
- [16] (a) K. A. Beveridge, G. W. Bushnell, K. R. Dixon, D. T. Eadie, S. R. Stobart, J. L. Atwood, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 920–922; (b) J. L. Atwood, K. A. Beveridge, G. W. Bushnell, S. R. Stobart, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1983**, *2*, 1447–1451; (c) P. G. Rasmussen, O. H. Bailey, J. C. Bayon, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 338–343; (d) S. Nussbaum, S. J. Rettig, A. Storr, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 692–702; (e) J. F. Frazier, J. S. Merola, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1917–1927.
- [17] G. Häfelfinger, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2902–2921, und dort zitierte Literatur.
- [18] Der durchschnittliche Ir-Ir-Abstand in Verbindungen mit einer Ir-Ir-Einfachbindung beträgt nach Aussage der Cambridge Structural Database 2.770 Å: F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Auto. News* **1993**, *8*, 31.
- [19] (a) J. J. Bonnet, A. Thorez, A. Maisonnat, J. Galy, R. Poilblanc, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5940–5949; (b) D. A. Dobbs, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3836–3837.
- [20] J. P. Collman, L. S. Hege, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**, Kap. 5.
- [21] A. W. Coleman, D. T. Eadie, S. R. Stobart, M. J. Zaworotko, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 920–922.
- [22] R. D. Brost, D. O. K. Fjeldsted, S. R. Stobart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 488–490.
- [23] (a) A. Höhn, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 255–272; (b) H. Werner, K. Ilg, B. Weberndörfer, *Organometallics* **2000**, *19*, 3145–3153.
- [24] R. H. Crabtree, A. Gautier, G. Giordano, T. Khan, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 113–121.
- [25] (a) J. P. Jesson in *Transition Metal Hydrides* (Hrsg. E. L. Muetterties), Marcel Dekker Inc., New York, **1971**, Kap. 4; (b) A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3929–3939. (c) H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 395–407.
- [26] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 719–733.
- [27] (a) R. J. Puddephatt in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon Press, Oxford, **1987**, Vol. 5, Kap. 55; (b) I. D. Salter in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, **1995**, Vol. 10, Kap. 5.
- [28] (a) W. P. Griffith, *Adv. Organomet. Chem.* **1968**, *7*, 211–239; (b) G. P. Richter-Addo, P. Legzdins, *Chem. Rev.* **1988**, *88*,

- 991–1010; (c) D. M. P. Mingos, D. J. Sherman, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1989**, *34*, 293–377.
- [29] M. W. Schoonover, E. C. Baker, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1880–1882.
- [30] J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, *Inorg. Chem.* **1974**, *15*, 18–24.
- [31] L. Malatesta, M. Angoletta, G. Caglio, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, 265–275.