

Synthese, Struktur und Photochemie von Olefiniridium(I)-Komplexen mit Acetylacetonatoliganden

H. Werner*, B. Papenfuhs und P. Steinert

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 16. März 2001.

Ad memoriam Egon Wiberg

Inhaltsübersicht. Der Bis(ethen)-Komplex $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-acac})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**) reagiert mit tertiären Phosphanen zu den Monosubstitutionsprodukten $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-acac})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)]$ (**2–5**). Während **2** ($\text{R} = i\text{Pr}$) gegenüber PiPr_3 inert ist, führt die Umsetzung mit Diphenylacetylen zu dem π -Alkin-Komplex $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-acac})(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{PiPr}_3)]$ (**6**). Aus $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_4]$ und C-funktionalisierten Acetylacetonaten entstehen die Verbindungen $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-acacR}^{1,2})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**8, 9**), die mit PiPr_3 unter Verdrängung eines Ethenliganden zu $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-acacR}^{1,2})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)]$ (**10, 11**) reagieren. Bei UV-Bestrahlung von **5**

($\text{PR}_3 = i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$) und **11** ($\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Me}$) bilden sich nach Zugabe von Pyridin bzw. PiPr_3 die Hydrido(vinyl)iridium(III)-Komplexe **7** und **12**. Die Umsetzung von **2** mit Ethenderivaten $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ($\text{R} = \text{CN}, \text{OC}(\text{O})\text{Me}, \text{C}(\text{O})\text{Me}$) liefert die Verbindungen $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-acac})(\text{CH}_2=\text{CHR})(\text{PiPr}_3)]$ (**13–15**), die bei Photolyse in Gegenwart von PiPr_3 ebenfalls eine C–H-Aktivierung eingehen. Die analogen Komplexe $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-acac})(\text{olefin})(\text{PiPr}_3)]$ (olefin = (*E*)- $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$, (*Z*)- $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ **16, 17**) sind dagegen bei Bestrahlung inert.

Synthesis, Structure, and Photochemical Behavior of Olefine Iridium(I) Complexes with Acetylacetonato Ligands

Abstract. The bis(ethene) complex $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-acac})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**) reacts with tertiary phosphanes to give the monosubstitution products $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-acac})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)]$ (**2–5**). While **2** ($\text{R} = i\text{Pr}$) is inert toward PiPr_3 , the reaction of **2** with diphenylacetylene affords the π -alkyne complex $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-acac})(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{PiPr}_3)]$ (**6**). Treatment of $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_4]$ with C-functionalized acetylacetonates yields the compounds $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-acacR}^{1,2})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**8, 9**), which react with PiPr_3 to give $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-acacR}^{1,2})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)]$ (**10, 11**) by displacement of one ethene ligand. UV irradiation of **5** ($\text{PR}_3 = i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$) and **11** ($\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Me}$) leads, after addition of PiPr_3 , to the formation of the hydrido(vinyl)iridium(III)

complexes **7** and **12**. The reaction of **2** with the ethene derivatives $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ($\text{R} = \text{CN}, \text{OC}(\text{O})\text{Me}, \text{C}(\text{O})\text{Me}$) affords the compounds $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-acac})(\text{CH}_2=\text{CHR})(\text{PiPr}_3)]$ (**13–15**), which on photolysis in the presence of PiPr_3 also undergo an intramolecular C–H activation. In contrast, the analogous complexes $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-acac})(\text{olefin})(\text{PiPr}_3)]$ (olefin = (*E*)- $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$, (*Z*)- $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ **16, 17**) are photochemically inert.

Keywords: Iridium; Olefine iridium(I) complexes; Photochemistry

Einleitung

Über die Iridium-assistierte C–H-Aktivierung von Ethen ist erstmals 1985 berichtet worden [1]. *Stoutland* und *Bergman* zeigten, daß bei der Thermolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrH}(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{PMe}_3)]$ in Gegenwart von Ethen neben dem Olefinkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)]$ auch das Hydrido(vinyl)-Isomer $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrH}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PMe}_3)]$ entsteht, wobei als Zwischenstufe vermutlich das 16-Elektronen-Teilchen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{PMe}_3)]$ auftritt [1, 2].

* Prof. Dr. H. Werner
Institut für Anorg. Chemie der Universität
Am Hubland
D-97074 Würzburg
Fax: 09 31-8 88 46 23
e-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

Wir haben im Zusammenhang mit unseren eigenen Arbeiten zur C–H-Aktivierung [3] gefunden, daß die quadratisch-planaren Etheniridium(I)-Verbindungen *trans*- $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)_2]$ bei Bestrahlung teilweise zu den Hydrido(vinyl)-Komplexen $[\text{IrHCl}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PR}_3)_2]$ isomerisieren und die Lage des Gleichgewichts erheblich von der Art des Phosphanliganden abhängt [4]. In Gegenwart von Pyridin wird das Gleichgewicht in Richtung des C–H-Aktivierungsprodukts verschoben und es kann (für $\text{R} = i\text{Pr}$) nach Zugabe von CO der oktaedrische Iridium(III)-Komplex $[\text{IrHCl}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ in sehr guter Ausbeute isoliert werden. In einer kurzen Mitteilung berichteten wir außerdem darüber, daß eine Umwandlung des $\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)$ - in das $\text{IrH}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ -Fragment ebenfalls bei der Photolyse der Acetylacetonat-Verbindung $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-acac})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)]$ eintritt und in diesem Fall

die Hydrido(vinyl)-Zwischenstufe durch $PiPr_3$ abgefangen werden kann [5]. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Ausdehnung dieser Studien und zeigt vor allem, daß für die Bildung der C–H-Aktivierungsprodukte die chelatartige Koordination der Acetylacetonatoliganden wenig günstig ist und auch die erstmals hergestellten Iridium(I)-Verbindungen mit *funktionalisierten* Olefinen nur eine geringe Tendenz zur Umwandlung in Hydrido(vinyl)iridium(III)-Komplexe haben.

Synthese und Struktur der Ethen(phosphan)iridium(I)-Komplexe

Der Bis(ethen)-Komplex **1**, der bei der Umsetzung von $[IrCl(C_2H_4)_4]$ und Kaliumacetylacetonat entsteht [6], reagiert nicht nur mit $PiPr_3$ [5] sondern auch mit PPh_3 und funktionalisierten Phosphanen $PiPr_2X$ ($X = CH_2CH_2OMe, CH_2CO_2Me$) unter Verdrängung eines Ethenliganden (Schema 1). Die Substitution verläuft sehr rasch und liefert die Verbindungen **3–5** in Ausbeuten von 78–96%. Während der Triisopropylphosphan-Komplex **2** selbst mit einem 10-fachen Überschuß an $PiPr_3$ nicht weiterreagiert, läßt sich ausgehend von **3** und PPh_3 das bereits bekannte [6] Disubstitutionsprodukt $[(\kappa^2-acac)Ir(PPh_3)_2]$ erhalten. Bei den Verbindungen **3–5** handelt es sich um gelbe, luftempfindliche Feststoffe, die unter Argon bei $-20^\circ C$ unzersetzt gelagert werden können und deren Zusammensetzung durch korrekte Elementaranalysen und die spektroskopischen Daten gesichert ist.

Obwohl die Komplexe **4** und **5** thermisch labil sind, kann unter den Zersetzungsprodukten kein freies

Ethen nachgewiesen werden; eine intramolekulare Verdrängung des olefinischen Liganden durch die Methoxy- bzw. Carboxymethylgruppe findet also nicht statt. Eine Substitution des Ethens gelingt jedoch bei der Umsetzung von **2** mit Diphenylacetylen. Es bildet sich in guter Ausbeute der π -Alkinkomplex **6**, der als orangefarbener Feststoff isoliert wird und in seiner thermischen Stabilität und Oxidationsempfindlichkeit der Ausgangsverbindung **2** ähnelt.

In Abbildung 1 ist das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von **2** gezeigt. Das Zentralatom ist quadratisch-planar koordiniert, wobei die Bindungswinkel $O1-Ir-O2$ [$89.68(12)^\circ$] und $P-Ir-O2$ [$88.71(9)^\circ$] dem Idealwert von 90° sehr nahe kommen. Der Ethenligand steht orthogonal zur Ebene $[O1, O2, Ir, P]$, wird aber von dem sterisch anspruchsvollen Phosphan etwas weggedrängt, was an den Winkeln $P-Ir-C6$ [$97.79(15)^\circ$] und $P-Ir-C7$ [$96.10(15)^\circ$] zu erkennen ist. Die Bindungslängen Ir–P, Ir–C1 und Ir–C2 (Tab. 1) liegen im erwarteten Bereich [4, 5, 7, 8] und dies trifft auch für den Abstand C6–C7 zu [8, 9].

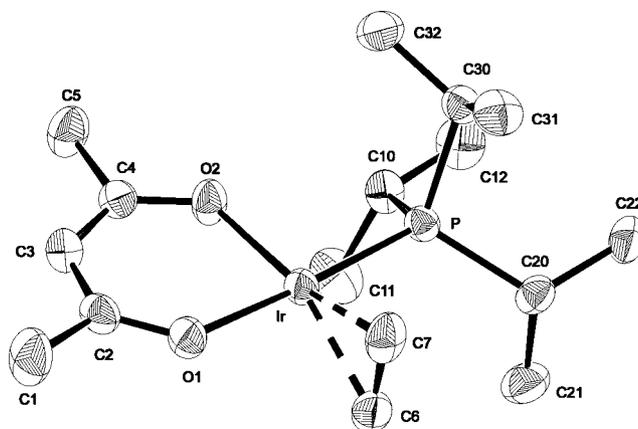
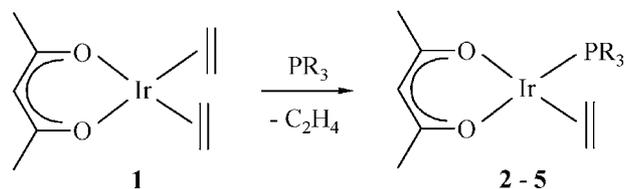


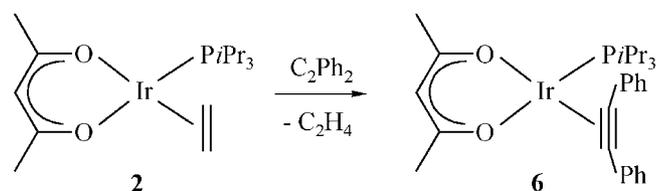
Abb. 1 Molekülstruktur der Verbindung **2** (die Wasserstoffatome sind der Einfachheit halber weggelassen)

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in Grad) der Verbindung **2**

Ir–O1	2.071(3)	Ir–C6	2.093(5)
Ir–O2	2.042(3)	Ir–C7	2.101(4)
Ir–P	2.2222(11)	C6–C7	1.398(8)
O1–Ir–O2	89.68(12)	P–Ir–C6	97.79(15)
O1–Ir–P	176.66(10)	P–Ir–C7	96.10(15)
O2–Ir–P	88.71(9)	C6–Ir–C7	39.0(2)



	PR_3
2	$PiPr_3$ [5]
3	PPh_3
4	$iPr_2PCH_2CH_2OMe$
5	$iPr_2PCH_2CO_2Me$



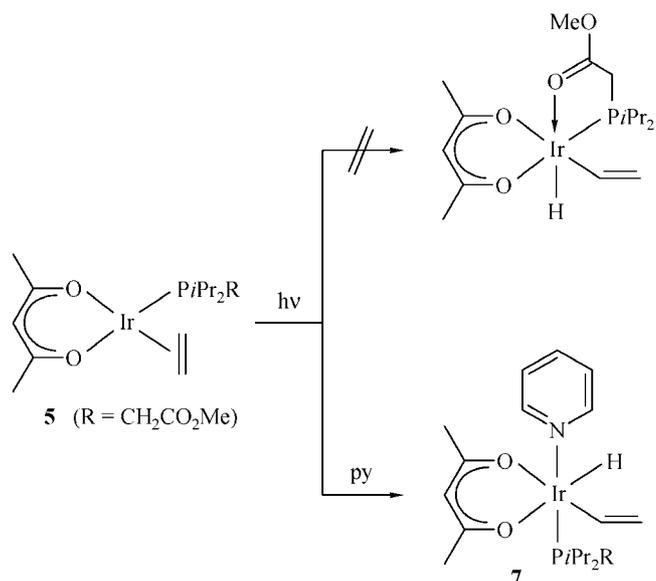
Schema 1

Photochemische C–H-Aktivierung

Wir haben schon kurz darüber berichtet [5], daß bei der Bestrahlung des Olefinkomplexes **2** in benzolischer Lösung ein Produktgemisch entsteht, dessen Hauptkomponente vermutlich die Iridium(III)-Verbindung $[IrH(CH=CH_2)(\kappa^2-acac)(PiPr_3)]$ mit fünffach koordiniertem Ir-Atom ist. Führt man die Photolyse

in Gegenwart von einem Äquivalent $\text{P}i\text{Pr}_3$ durch, so läßt sich der oktaedrische Hydrido(vinyl)-Komplex $[\text{IrH}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\kappa^2\text{-acac})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ in nahezu quantitativer Ausbeute isolieren [5]. Eine analoge Umwandlung der Triphenylphosphan-Verbindung **3** in das entsprechende Hydrido(vinyl)-Derivat $[\text{IrH}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\kappa^2\text{-acac})(\text{PPh}_3)_2]$ konnten wir nicht beobachten; hierbei trat lediglich Zersetzung ein.

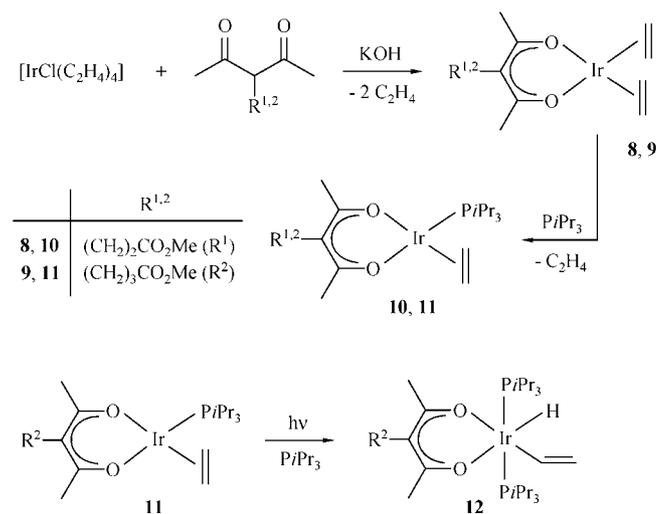
Eine bessere Chance für die Darstellung eines C-H-Aktivierungsprodukts sollte bei der Bestrahlung der Etheniridium-Komplexe mit *funktionalisierten* Phosphanliganden bestehen, zumal durch unsere früheren Arbeiten bekannt war, daß sich bei der Photolyse von *trans*- $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$ die durch Chelatbildung stabilisierte Hydrido(vinyl)-Verbindung $[\text{IrH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Cl}(\kappa^1\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})(\kappa^2\text{-}P,O\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})]$ bildet [4]. Eine vergleichbare Reaktion findet bei der UV-Bestrahlung von **4** oder **5** jedoch nicht statt. Hierbei können nur in Spuren Hydridoiridium-Verbindungen nachgewiesen werden. Bei der Photolyse von **5** in Anwesenheit von Pyridin bildet sich allerdings in hoher Ausbeute der Hydrido(vinyl)pyridin-Komplex **7** (siehe Schema 2), der unter Normalbedingungen ein gelbes luftstabiles Öl ist. Charakteristisch für **7** sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Hydridresonanz bei $\delta = -24.97$ und die 3 Signale für die Vinylprotonen bei $\delta = 8.61, 6.35$ und 5.59 , die durch geminale und vicinale H-H-Kopplung jeweils zu Dubletts-von-Dubletts aufgespalten sind. Die entsprechenden Resonanzen für die Vinyl-Kohlenstoffatome werden im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = 130.1$ (Dublett für IrCH) und 121.8 (Singulett für $=\text{CH}_2$) beobachtet.


Schema 2

Die überraschende Tatsache, daß selbst bei Vorhandensein eines $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ -Substituenten am Phosphan keine Umwandlung von **4** in das Hydri-

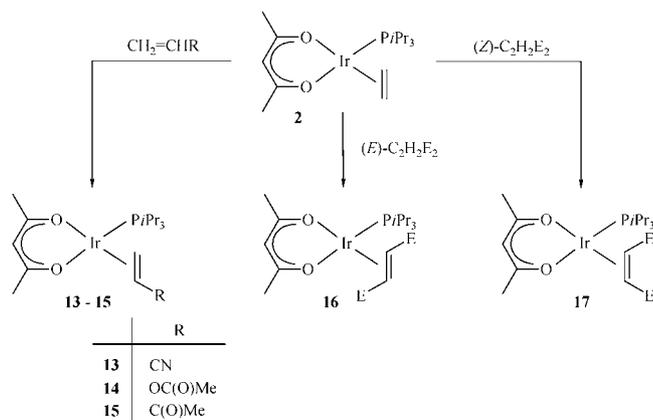
do(vinyl)-Isomer $[\text{IrH}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\kappa^2\text{-acac})(\kappa^2\text{-}P,O\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})]$ gelingt (siehe Schema 2), veranlaßte uns, zusätzlich zu **2** zwei analoge Verbindungen mit *funktionalisierten* Acetylacetonatoliganden herzustellen. Die Hoffnung war, daß das Carbonyl-Sauerstoffatom des Substituenten R^1 bzw. R^2 bei einer photochemisch initiierten, intramolekularen oxidativen Addition am Metall koordiniert und so die oktaedrische Konfiguration des dreiwertigen Iridiums vervollständigt.

Die Synthese der Komplexe **10** und **11** erfolgt über die entsprechenden Bis(ethen)-Verbindungen **8** und **9**, die aus $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_4]$ (in situ erzeugt aus $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ und überschüssigem Ethen) und dem C-substituierten Acetylaceton nach Zugabe von KOH entstehen (Schema 3). Die Substitution von Ethen durch $\text{P}i\text{Pr}_3$ gelingt unter ähnlich milden Bedingungen wie bei der Darstellung von **4**, so daß die Komplexe **10** und **11** in praktisch quantitativer Ausbeute erhältlich sind. Es sind orangefarbene bzw. gelbe, luftempfindliche Feststoffe, deren thermische Labilität derjenigen von **4** ähnlich ist. Durch die Elementaranalysen und die spektroskopischen Daten ist die angegebene Zusammensetzung von **10** und **11** gesichert. Während bei der Photolyse von **10**, selbst in Gegenwart von Pyridin oder $\text{P}i\text{Pr}_3$, kein C-H-Aktivierungsprodukt faßbar ist, bildet sich bei der Bestrahlung von **11** in C_6D_6 der isomere Hydrido(vinyl)-Komplex, der nach Zugabe einer äquimolaren Menge $\text{P}i\text{Pr}_3$ in Form des 1:1-Addukts **12** (Schema 3) mit 72% Ausbeute isoliert werden kann. **12** ist ein gelber, luftstabiler Feststoff, dessen strukturbelegende spektroskopische Daten (Lage der Resonanz der Hydrid- und der Vinylprotonen im $^1\text{H-NMR}$ - sowie der Signale der Vinyl-Kohlenstoffatome im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum) sehr gut mit denjenigen der Verbindung **7** übereinstimmen.


Schema 3

Acetylacetonatkomplexe mit funktionalisierten Olefinliganden

Die Möglichkeit der Umwandlung einer $\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CHR})$ - in eine $\text{IrH}(\text{CH}=\text{CHR})$ - sowie einer $\text{Ir}(\text{RCH}=\text{CHR})$ - in eine $\text{IrH}(\text{CR}=\text{CHR})$ -Einheit bei Anwesenheit von *acac* als Stützliganden haben wir ebenfalls untersucht. Vor einigen Jahren hatten wir schon gezeigt [10], daß die aus $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ und überschüssigem $\text{P}i\text{Pr}_3$ in situ erzeugte Zwischenstufe *trans*- $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit Methylacrylat und Methylvinylketon thermisch unter C–H-Aktivierung reagiert. Eine ähnliche Reaktivität erhofften wir uns von den Verbindungen $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-acac})(\text{CH}_2=\text{CHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)]$ (**13–15**), die durch Ligandenaustausch aus **2** und dem entsprechenden substituierten Ethen entstehen (Schema 4). Diese Olefinkomplexe, die in 73–84%iger Ausbeute isoliert wurden, sind luftempfindliche, thermisch mäßig stabile Feststoffe (**15** ist ein Öl), für die korrekte analytische Daten vorliegen. Die olefinischen Protonen ergeben in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren jeweils drei unterschiedliche Signale, die durch H–H- und zum Teil auch durch P–H-Kopplung aufgespalten sind.

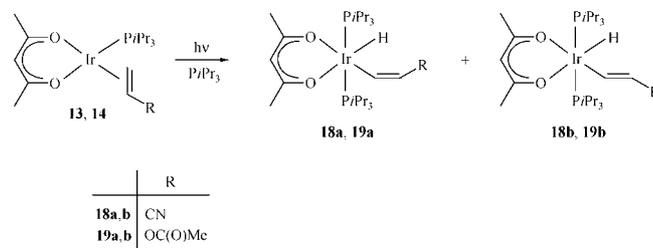


Scheme 4 (E = CO₂Me)

Ähnlich wie mit Acrylnitril, Vinylacetat und Methylvinylketon reagiert die Ausgangsverbindung **2** auch mit Fumar- und Maleinsäuredimethylester und liefert die Substitutionsprodukte **16** und **17** in sehr guter Ausbeute. Auch diese Komplexe sind analytisch und spektroskopisch vollständig charakterisiert. Aus der oben erwähnten Zwischenstufe *trans*- $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ist ebenfalls eine Iridium(I)-Verbindung mit Maleinsäuredimethylester als Ligand zugänglich [10].

Das photochemische Verhalten der Olefinkomplexe **13–17** ist unterschiedlich. Während **13** und **14** bei UV-Bestrahlung in Benzol in Gegenwart von $\text{P}i\text{Pr}_3$ die Hydrido(vinyl)iridium(III)-Verbindungen **18** und **19** liefern, läßt sich eine Umwandlung der quadratisch-planaren Vorstufen **16** und **17** in die entsprechenden C–H-Aktivierungsprodukte nicht erreichen. Die Ursache für dieses inerte Verhalten kann nicht am Vorhan-

densein von zwei CO₂Me-Substituenten an der C=C-Doppelbindung liegen, da ein Hydrido(vinyl)-Komplex der Zusammensetzung $[\text{IrHCl}\{\text{(Z)-C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CHCO}_2\text{Me}\}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ bekannt ist [10]. Bei mehrstündigem Erwärmen der Verbindung **17** tritt eine langsame Umlagerung zu dem thermodynamisch stabileren Isomer **16** ein.



Scheme 5

Bei der Photolyse der Acrylnitril- und Vinylacetat-Komplexe **13** und **14** entsteht jeweils ein Gemisch der (*E*)- und (*Z*)-Isomere (bezogen auf die Konfiguration an der C=C-Doppelbindung), das weder säulenchromatographisch noch durch fraktionierende Kristallisation getrennt werden kann. Das Verhältnis der (*E*)- und (*Z*)-Isomere **18a**:**18b** bzw. **19a**:**19b** (s. Schema 5) ist ca. 2:1, was insofern bemerkenswert ist, als das sterisch weniger begünstigte (*Z*)-Isomer dominiert. Die NMR-Daten von **18a, b** und **19a, b** lassen keinen Zweifel, daß die beiden Phosphanliganden sich in *trans*-Stellung befinden und das Hydrid und die Vinylgruppe gemeinsam mit dem Acetylacetonat die basalen Positionen am Oktaeder einnehmen. Die UV-Bestrahlung der Methylvinylketon-Verbindung **15** in Benzol liefert fast ausschließlich einen Hydrido(vinyl)-Komplex mit *E*-konfigurierter C=C-Doppelbindung; es entstehen jedoch auch Nebenprodukte, deren Strukturen unbekannt sind.

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 Lösemittel wurden nach gebräuchlichen Methoden unter Inertgasatmosphäre gereinigt und aufbewahrt. Zur chromatographischen Reinigung wurde als stationäre Phase Aluminiumoxid der Firma Aldrich verwendet. Die Ausgangsverbindungen **1** [6], $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ [11], $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OME}$ und $i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ [12] wurden nach Literaturangaben synthetisiert. Die Vorschrift für die Darstellung von **2** wurde bereits publiziert [5]. – IR: Perkin-Elmer 1420; NMR: Jeol FX 90 Q, Bruker AC 200 und AMX 400; MS: Finnigan 90 MAT.

$[\text{Ir}(\kappa^2\text{-acac})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)]$ (3**):** Eine Lösung von 87 mg (0.25 mmol) **1** in 10 ml Hexan wird bei -78°C mit 66 mg (0.25 mmol) PPh_3 versetzt und nach Entfernen des Kältebades 10 min gerührt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein feinkristalliner gelber Niederschlag aus der Reaktionslösung ab,

der abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausb. 113 mg (78%), Schmp. 75 °C (Zers.).

$C_{25}H_{26}IrO_2P$ (581.6); C 52.17 (ber. 51.52); H 4.55 (4.51)%.

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 7.86–7.68 (br m, C_6H_5), 5.25 (s, CH von acac), 3.0 und 2.2 (br s, C_2H_4), 1.68 und 1.59 (jeweils s, CH_3 von acac). – ^{31}P -NMR (36.2 MHz, C_6D_6): δ = 9.6 (s).

[Ir(κ^2 -acac)(C_2H_4)($iPr_2PCH_2CH_2OMe$)] (4): Eine Lösung von 80 mg (0.23 mmol) **1** in 10 ml Hexan wird mit 43 μ l (0.23 mmol) $iPr_2PCH_2CH_2OMe$ versetzt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum verbleibt ein gelber, luftempfindlicher Feststoff, der mit wenig Hexan (–20 °C) gewaschen und getrocknet wird. Ausb. 106 mg (93%), Schmp. 58 °C (Zers.).

$C_{16}H_{32}IrO_3P$ (495.6); C 38.58 (ber. 38.78); H 6.21 (6.51)%.

1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 5.21 (s, CH von acac), 3.61 (m, PCH_2CH_2), 3.10 (s, OCH_3), 2.9 und 2.5 (br s, C_2H_4), 1.76 und 1.62 (jeweils s, CH_3 von acac), 1.90 (m, $PCHCH_3$ und PCH_2CH_2), 1.90 [dd, $J(PH)$ = 14.4, $J(HH)$ = 7.0 Hz, $PCHCH_3$], 1.04 [dd, $J(PH)$ = 13.2, $J(HH)$ = 7.0 Hz, $PCHCH_3$]. – ^{31}P -NMR (36.2 MHz, C_6D_6): δ = 6.0 (s).

[Ir(κ^2 -acac)(C_2H_4)($iPr_2PCH_2CO_2Me$)] (5): Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **4**, ausgehend von 80 mg (0.23 mmol) **1** und 45 μ l (0.23 mmol) $iPr_2PCH_2CO_2Me$ in Hexan. Gelber luftempfindlicher Feststoff. Ausb. 113 mg (96%), Schmp. 60 °C (Zers.).

$C_{16}H_{30}IrO_4P$ (509.6); C 37.86 (ber. 37.71); H 6.08 (5.93)%.

IR (THF): $\nu(CO_2)$ = 1735, $\nu(acac)$ = 1574, 1522 cm^{-1} . – 1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 5.17 (s, CH von acac), 3.24 (s, CO_2CH_3), 2.9–2.3 (br m, C_2H_4 und $PCHCH_3$), 1.72 und 1.61 (jeweils s, CH_3 von acac), 1.28 und 1.17 [jeweils dd, $J(PH)$ = 13.6, $J(HH)$ = 7.1 Hz, $PCHCH_3$]. – ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 186.5 und 181.9 (jeweils s, CO von acac), 170.3 (s, CO_2CH_3), 101.2 (s, CH von acac), 51.0 (s, CO_2CH_3), 28.1 [d, $J(PC)$ = 5.6 Hz, CH_3 von acac, *trans* zu P], 26.9 (s, C_2H_4), 26.7 (s, CH_3 von acac, *cis* zu P), 22.9 [d, $J(PC)$ = 33.0 Hz, $PCHCH_3$], 22.2 [d, $J(PC)$ = 15.5 Hz, PCH_2], 18.7 und 17.8 (jeweils s, $PCHCH_3$). – ^{31}P -NMR (36.2 MHz, C_6D_6): δ = 11.5 (s).

[Ir(κ^2 -acac)(C_2Ph_2)($PiPr_3$)] (6): Eine Lösung von 78 mg (0.16 mmol) **2** in 15 ml Hexan wird mit 29 mg (0.16 mmol) Diphenylacetylen versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der ölige Rückstand aus Hexan (–78 °C) umkristallisiert. Man erhält einen orangefarbenen, mäßig luftempfindlichen Feststoff. Ausb. 67 mg (66%), Schmp. 89 °C.

$C_{28}H_{38}IrO_2P$ (629.8); C 52.86 (ber. 53.40); H 5.63 (6.08)%.

IR (KBr): $\nu(C\equiv C)$ = 1860, $\nu(acac)$ = 1578, 1517 cm^{-1} . – 1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): δ = 8.22, 7.50 und 7.03 (jeweils m, C_6H_5), 5.27 (s, CH von acac), 2.21 (m, $PCHCH_3$), 1.88 und 1.47 (jeweils s, CH_3 von acac), 1.09 [dd, $J(PH)$ = 13.0, $J(HH)$ = 7.2 Hz, $PCHCH_3$]. – ^{31}P -NMR (36.2 MHz, C_6D_6): δ = 13.5 (s).

[IrH($CH=CH_2$)(κ^2 -acac)(py)($iPr_2PCH_2CO_2Me$)] (7): Eine Lösung von 63 mg (0.12 mmol) **5** in 0.5 ml C_6D_6 wird mit einem Überschuß (0.2 ml) Pyridin versetzt und 4 h bei 10 °C mit einer fokussierten 500 W-Quecksilberlampe (Oriel) bestrahlt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand wird in 5 ml Hexan gelöst. Nach kurzem Stehenlassen wird das Lösemittel abgezogen und diese Reinigungsoperation (zur Abtrennung anhaftender Pyridinreste) noch zweimal wiederholt. Man erhält ein gelbes, luftstabiles, hochviskoses Öl, das auch bei längerem Aufbewahren bei –20 °C nicht kristallisiert. Ausb. 63 mg (89%).

IR (C_6D_6): $\nu(IrH)$ = 2190, $\nu(CO_2)$ = 1730, $\nu(acac)$ = 1583, 1516 cm^{-1} . – 1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 8.8, 6.7 und 6.4 (jeweils m, NC_5H_5), 8.61

[dd, $J(HH)$ = 17.5 und 10.3 Hz, $IrCH=CH_2$], 6.35 [dd, $J(HH)$ = 10.3 und 3.7 Hz, 1 H von $IrCH=CH_2$, *trans* zu Ir], 5.59 [dd, $J(HH)$ = 17.5 und 3.7 Hz, 1 H von $IrCH=CH_2$, *cis* zu Ir], 4.98 (s, CH von acac), 3.31 [dd, $J(PH)$ = 10.7, $J(HH)$ = 14.2 Hz, 1 H von PCH_2], 3.27 (s, OCH_3), 3.12 [dd, $J(PH)$ = 9.0, $J(HH)$ = 14.2 Hz, 1 H von PCH_2], 2.68 und 2.58 (jeweils m, $PCHCH_3$), 1.76 und 1.64 (jeweils s, CH_3 von acac), 1.50 [dd, $J(PH)$ = 15.6, $J(HH)$ = 7.1 Hz, $PCHCH_3$], 1.40 [dd, $J(PH)$ = 14.3, $J(HH)$ = 6.9 Hz, $PCHCH_3$], 1.31 [dd, $J(PH)$ = 16.3, $J(HH)$ = 7.0 Hz, $PCHCH_3$], 1.18 [dd, $J(PH)$ = 13.8, $J(HH)$ = 7.2 Hz, $PCHCH_3$], –24.97 [d, $J(PH)$ = 23.6 Hz, IrH]. – ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 185.2 und 184.8 (jeweils s, CO von acac), 171.1 [d, $J(PC)$ = 9.5 Hz, CO_2CH_3], 152.6 und 136.1 (jeweils s, NC_5H_5), 130.1 [d, $J(PC)$ = 9.4 Hz, $IrCH=CH_2$], 123.9 [d, $J(PC)$ = 2.8 Hz, NC_5H_5], 121.8 (s, $IrCH=CH_2$), 100.8 (s, CH von acac), 51.0 (s, CO_2CH_3), 29.0 und 28.5 (jeweils s, CH_3 von acac), 27.4 [d, $J(PC)$ = 17.1 Hz, PCH_2], 23.9 [d, $J(PC)$ = 34.8 Hz, $PCHCH_3$], 23.1 [d, $J(PC)$ = 32.4 Hz, $PCHCH_3$], 17.5 und 17.1 (jeweils s, $PCHCH_3$), 17.2 [d, $J(PC)$ = 2.3 Hz, $PCHCH_3$], 17.0 [d, $J(PC)$ = 3.5 Hz, $PCHCH_3$]. – ^{31}P -NMR (36.2 MHz, C_6D_6): δ = 14.2 (s; d in off-resonance).

[Ir(κ^2 -acacR¹)(C_2H_4)₂] (8): Durch eine Suspension von 117 mg (0.13 mmol) $[IrCl(C_8H_{14})_2]_2$ in 5 ml Hexan leitet man langsam 5 min bei 0 °C einen Gasstrom von Ethen. Den entstandenen farblosen Niederschlag von $[IrCl(C_2H_4)_4]$ läßt man bei –78 °C absitzen und pipettiert die überstehende Lösung ab. Zur Abtrennung des freigesetzten Cyclooctens wird der Niederschlag bei –78 °C dreimal mit je 10 ml kaltem, Ethen-gesättigtem Hexan gewaschen und in 5 ml Ethen-gesättigtem THF gelöst. Die Lösung wird zuerst mit 55 μ l (0.31 mmol) Methyl-4-acetyl-5-oxohexanoat und danach mit 21 mg (0.37 mmol) gepulvertem KOH versetzt und 30 min bei 0 °C gerührt. Nach Zugabe von 10 ml Wasser wird die Lösung nochmals 30 min bei Raumtemperatur gerührt und das Produkt danach dreimal mit 20 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand wird zweimal mit je 10 ml H_2O und einmal mit 5 ml Methanol (0 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält einen gelben luftstabilen Feststoff. Ausb. 69 mg (61%), Schmp. 119 °C.

$C_{13}H_{21}IrO_4$ (433.5); C 36.14 (ber. 36.02); H 4.85 (4.88)%.

IR (KBr): $\nu(CO_2)$ = 1725, $\nu(R^1acac)$ = 1544 cm^{-1} . – 1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 3.31 (s, CO_2CH_3), 2.75 (br s, C_2H_4), 2.35 (m, $CH_2CH_2CO_2CH_3$), 1.97 (m, $CH_2CH_2CO_2CH_3$), 1.77 (s, CH_3 von R^1acac). – ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 185.5 (s, CO von R^1acac), 172.5 (s, CO_2CH_3), 108.6 (s, CR^1 von R^1acac), 51.1 (s, CO_2CH_3), 39.8 (br s, C_2H_4), 34.5 (s, $CH_2CH_2CO_2CH_3$), 26.4 (s, CH_3 von R^1acac), 26.3 (s, $CH_2CH_2CO_2CH_3$).

[Ir(κ^2 -acacR²)(C_2H_4)₂] (9): Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **8**, ausgehend von 133 mg (0.15 mmol) $[IrCl(C_8H_{14})_2]_2$, 68 μ l (0.36 mmol) Methyl-5-acetyl-6-oxoheptanoat und 24 mg (0.43 mmol) KOH. Man erhält einen gelben, luftstabilen Feststoff. Ausb. 86 mg (65%), Schmp. 124 °C.

$C_{14}H_{23}IrO_4$ (447.5); C 38.03 (ber. 37.57); H 5.22 (5.18)%.

IR (KBr): $\nu(CO_2)$ = 1742, $\nu(R^2acac)$ = 1550 cm^{-1} . – 1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 3.33 (s, CO_2CH_3), 2.75 (br s, C_2H_4), 1.96–1.90 (br m, $CH_2CH_2CH_2CO_2CH_3$ und $CH_2CH_2CH_2CO_2CH_3$), 1.88 (s, CH_3 von acac), 1.35 (m, $CH_2CH_2CH_2CO_2CH_3$). – ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 185.6 (s, CO von R^2acac), 172.9 (s, CO_2CH_3), 109.7 (s, CR^2 von R^2acac), 51.0 (s, CO_2CH_3), 39.8 (br s, C_2H_4), 33.4 (s, $CH_2CH_2CH_2CO_2CH_3$), 30.8 (s, $CH_2CH_2CH_2CO_2CH_3$), 26.4 (s, CH_3 von R^2acac), 25.5 (s, $CH_2CH_2CH_2CO_2CH_3$).

[Ir(κ^2 -acacR¹)(C_2H_4)($PiPr_3$)] (10): Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **4**, ausgehend von 87 mg (0.20 mmol) **8** und 39 μ l (0.20 mmol) $PiPr_3$. Man erhält einen orangefarbenen, luftempfindlichen Feststoff. Ausb. 105 mg (93%), Schmp. 50 °C (Zers.).

$C_{20}H_{38}IrO_4P$ (565.7); C 41.99 (ber. 42.46); H 6.59 (6.77)%.

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_2) = 1735$, $\nu(\text{R}^1\text{acac}) = 1557 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.31$ (s, CO_2CH_3), 2.81 und 2.42 (jeweils br s, C_2H_4), 2.49 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 2.05 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 2.02 (m, PCHCH_3), 1.85 und 1.71 (jeweils s, CH_3 von R^1acac), 1.18 [dd, $J(\text{PH}) = 14.1$, $J(\text{HH}) = 7.1$ Hz, PCHCH_3]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 185.7$ und 179.8 (jeweils s, CO von R^1acac), 172.8 (s, CO_2CH_3), 108.8 (s, CR^1 von R^1acac), 51.0 (s, CO_2CH_3), 35.1 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 27.4 [d, $J(\text{PC}) = 5.5$ Hz, CH_3 von R^1acac , *trans* zu P], 26.6 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 26.1 (s, C_2H_4), 25.6 (s, CH_3 von R^1acac , *cis* zu P), 22.0 [d, $J(\text{PC}) = 29.7$ Hz, PCHCH_3], 19.7 (s, PCHCH_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ (36.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 15.7$ (s).

[Ir(κ^2 -acac R^2)(C_2H_4)(PiPr_3)] (11): Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **4**, ausgehend von 104 mg (0.23 mmol) **9** und 44 μl (0.23 mmol) PiPr_3 . Man erhält einen gelben, luftempfindlichen Feststoff. Ausb. 127 mg (95%), Schmp. 52 °C (Zers.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{IrO}_4\text{P}$ (579.7); C 43.52 (ber. 43.51); H 6.93 (6.95)%.

IR (KBr): $\nu(\text{CO}_2) = 1745$, $\nu(\text{R}^2\text{acac}) = 1555 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.33$ (s, CO_2CH_3), 2.82 und 2.42 (jeweils br s, C_2H_4), 2.08–1.96 (br m, PCHCH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 1.94 und 1.80 (jeweils s, CH_3 von R^2acac), 1.44 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 1.19 [dd, $J(\text{PH}) = 13.6$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, PCHCH_3]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 185.8$ und 179.8 (jeweils s, CO von R^2acac), 173.0 (s, CO_2CH_3), 109.8 (s, CR^2 von R^2acac), 50.9 (s, CO_2CH_3), 33.6 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 30.4 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 27.5 [d, $J(\text{PC}) = 5.2$ Hz, CH_3 von R^2acac , *trans* zu Ir], 26.1 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 25.9 (s, C_2H_4), 25.7 (s, CH_3 von R^2acac , *cis* zu Ir), 22.0 [d, $J(\text{PC}) = 29.8$ Hz, PCHCH_3], 19.7 (s, PCHCH_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 15.8$ (s).

[IrH($\text{CH}=\text{CH}_2$)(κ^2 -acac R^2)(PiPr_3) $_2$] (12): Eine Lösung von 77 mg (0.13 mmol) **11** in 0.5 ml C_6D_6 wird in einem NMR-Rohr 5 h bei 10 °C mit einer fokussierten 500 W-Quecksilberlampe (Oriol) bestrahlt. Danach wird die Reaktionslösung mit 25 μl (0.13 mmol) PiPr_3 versetzt und die Hg-Lampe ausgeschaltet. Nach kurzem Rühren wird die Lösung über Al_2O_3 (neutral, Aktiv-Stufe V) chromatographiert. Mit Benzol wird eine gelbe Fraktion eluiert, die nach Abziehen des Lösungsmittels einen gelben, luftstabilen Feststoff liefert. Ausb. 69 mg (72%), Schmp. 99 °C.

$\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{IrO}_4\text{P}_2$ (740.0); C 49.07 (ber. 48.70); H 8.63 (8.31)%.

IR (KBr): $\nu(\text{IrH}) = 2230$, $\nu(\text{CO}_2) = 1738$, $\nu(\text{R}^2\text{acac}) = 1580$, 1556 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.52$ [dd, $J(\text{HH}) = 17.7$ und 10.4 Hz, $\text{IrCH}=\text{CH}_2$], 6.08 [dd, $J(\text{HH}) = 10.4$ und 3.7 Hz, 1 H von $\text{IrCH}=\text{CH}_2$, *trans* zu Ir], 5.15 [dd, $J(\text{HH}) = 17.7$ und 3.7 Hz, 1 H von $\text{IrCH}=\text{CH}_2$, *cis* zu Ir], 3.38 (s, CO_2CH_3), 2.50 (m, PCHCH_3), 2.21–2.13 (br m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 1.94 und 1.74 (jeweils s, CH_3 von R^2acac), 1.68 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 1.26 und 1.23 (jeweils dvt, $N = 13.6$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, PCHCH_3), –24.87 [t, $J(\text{PH}) = 16.4$ Hz, IrH]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 185.5$ und 183.0 (jeweils s, CO von R^2acac), 173.2 (s, CO_2CH_3), 129.5 [t, $J(\text{PC}) = 8.8$ Hz, $\text{IrCH}=\text{CH}_2$], 117.2 [t, $J(\text{PC}) = 2.6$ Hz, $\text{IrCH}=\text{CH}_2$], 110.7 (s, CR^2 von R^2acac), 50.9 (s, CO_2CH_3), 34.1 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 31.5 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 28.1 und 27.3 (jeweils s, CH_3 von R^2acac), 27.2 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 22.7 (vt, $N = 25.3$ Hz, PCHCH_3), 19.0 und 18.9 (jeweils s, PCHCH_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.8$ (s; d in off-resonance).

[Ir(κ^2 -acac)($\text{CH}_2=\text{CHCN}$)(PiPr_3)] (13): Eine Lösung von 134 mg (0.28 mmol) **2** in 15 ml Hexan wird bei –78 °C mit 100 μl (1.53 mmol) Acrylnitril versetzt und langsam (5 min) auf Raumtemperatur erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der verbleibende Rückstand wird dreimal mit je 10 ml Hexan extrahiert und die vereinigten Extrakte werden auf ca. 2 ml eingengt. Beim Abkühlen auf –78 °C bilden sich orangefarbene, luftempfindliche Kristalle, die von der Mutterlauge abgetrennt und getrocknet werden. Ausb. 110 mg (78%), Schmp. 59 °C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{IrNO}_2\text{P}$ (504.6); C 39.97 (ber. 40.46), H 6.26 (6.19), N 2.68 (2.78)%.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.15$ (s, CH von acac), 2.95 [dd, $J(\text{HH}) = 10.2$, $J(\text{PH}) = 1.2$ Hz, 1 H von $=\text{CH}_2$, *cis* zu CN], 2.27 [ddd, $J(\text{HH}) = 10.2$ und 8.1 Hz, $J(\text{PH}) = 2.8$ Hz $=\text{CHCN}$], 2.11 [dd, $J(\text{HH}) = 8.1$, $J(\text{PH}) = 2.8$ Hz, 1 H von $=\text{CH}_2$, *trans* zu CN], 1.79 (s, CH_3 von acac), 1.73 (m, PCHCH_3), 1.67 (s, CH_3 von acac), 0.98 und 0.96 [jeweils dd, $J(\text{PH}) = 14.0$, $J(\text{HH}) = 6.8$ Hz, PCHCH_3]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 188.9$ und 181.1 (jeweils s, CO von acac), 123.3 (s, CN), 101.5 (s, CH von acac), 28.4 [d, $J(\text{PC}) = 5.1$ Hz, CH_3 von acac, *trans* zu P], 26.0 (s, CH_3 von acac, *cis* zu P), 22.7 (s, $=\text{CH}_2$), 21.4 [d, $J(\text{PC}) = 30.6$ Hz, PCHCH_3], 19.5 und 19.2 (jeweils s, PCHCH_3), 3.1 [d, $J(\text{PC}) = 1.8$ Hz, $=\text{CHCN}$]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.3$ (s).

[Ir(κ^2 -acac){ $\text{CH}_2=\text{CHOC}(\text{O})\text{CH}_3$ }(PiPr_3)] (14): Eine Lösung von 111 mg (0.23 mmol) **2** in 15 ml Hexan wird mit 1.0 ml (10.8 mmol) Vinylacetat versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum verbleibt ein gelbgrüner Feststoff, der durch zweimaliges Lösen in je 10 ml Hexan und Trocknen im Vakuum von anhaftendem Vinylacetat befreit wird. Ausb. 90 mg (73%), Schmp. 67 °C (Zers.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{IrO}_4\text{P}$ (537.6); C 40.56 (ber. 40.21), H 6.68 (6.37)%.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.18$ [dd, $J(\text{HH}) = 7.9$ und 5.0 Hz, $=\text{CHOAc}$], 5.22 (s, CH von acac), 3.09 [m; dd nach ^{31}P -Entkopplung, $J(\text{HH}) = 7.9$ und 3.0 Hz, 1 H von $=\text{CH}_2$, *cis* zu OAc], 2.17 [m; dd nach ^{31}P -Entkopplung, $J(\text{HH}) = 5.0$ und 3.0 Hz, 1 H von $=\text{CH}_2$, *trans* zu OAc], 1.94 (m, PCHCH_3), 1.72, 1.70 und 1.67 (jeweils s, CH_3 von acac und von OAc), 1.24 und 1.13 [jeweils dd, $J(\text{PH}) = 12.9$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, PCHCH_3]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 186.7$ und 181.6 (jeweils s, CO von acac), 170.3 (s, CO von OAc), 101.2 (s, CH von acac), 65.9 [d, $J(\text{PC}) = 2.2$ Hz, $=\text{CHOAc}$], 28.1 [d, $J(\text{PC}) = 5.2$ Hz, CH_3 von acac, *trans* zu P], 26.4 (s, CH_3 von acac, *cis* zu P), 21.7 [d, $J(\text{PC}) = 30.4$ Hz, PCHCH_3], 21.3 (s, CH_3 von OAc), 19.5 und 19.4 (jeweils s, PCHCH_3), 13.9 [d, $J(\text{PC}) = 1.4$ Hz, $=\text{CH}_2$]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.2$ (s).

[Ir(κ^2 -acac){ $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ }(PiPr_3)] (15): Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **13**, ausgehend von 107 mg (0.22 mmol) **2** und 18 μl (0.22 mmol) Methylvinylketon. Man erhält ein orangefarbenes, luftempfindliches Öl. Ausb. 96 mg (84%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{IrO}_3\text{P}$ (521.6); C 41.25 (ber. 41.45); H 6.19 (6.57)%.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.20$ (s, CH von acac), 3.84 [ddd, $J(\text{HH}) = 11.0$ und 7.4, $J(\text{PH}) = 3.8$ Hz, $=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$], 3.22 [d, $J(\text{HH}) = 11.0$ Hz, 1 H von $=\text{CH}_2$, *cis* zu $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$], 2.37 [d, $J(\text{HH}) = 7.4$ Hz, 1 H von $=\text{CH}_2$, *trans* zu $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$], 2.30 (s, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 1.95 (m, PCHCH_3), 1.66 und 1.64 (jeweils s, CH_3 von acac), 1.16 und 1.09 [jeweils dd, $J(\text{PH}) = 12.8$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, PCHCH_3]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 206.5$ (s, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 187.3 und 181.1 (jeweils s, CO von acac), 101.3 (s, CH von acac), 39.1 (s, $=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$), 29.7 (s, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 28.4 [d, $J(\text{PC}) = 5.5$ Hz, CH_3 von acac, *trans* zu P], 26.2 (s, CH_3 von acac, *cis* zu P), 22.5 (s, $=\text{CH}_2$), 21.5 [d, $J(\text{PC}) = 30.3$ Hz, PCHCH_3], 19.7 und 19.5 (jeweils s, PCHCH_3). – $^{31}\text{P-NMR}$ (81.02 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.4$ (s).

[Ir(κ^2 -acac){(*E*)- $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ }(PiPr_3)] (16): Eine Lösung von 115 mg (0.24 mmol) **2** in 15 ml Hexan wird bei –78 °C mit 42 mg (0.29 mmol) Fumarsäuredimethylester versetzt und in 15 min auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abziehen des Lösemittels verbleibt ein roter, wenig luftempfindlicher Feststoff, der dreimal mit je 5 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausb. 127 mg (89%), Schmp. 108 °C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{IrO}_6\text{P}$ (595.7); C 40.19 (ber. 40.33); H 6.30 (6.09)%.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.11$ (s, CH von acac), 5.10 [d, $J(\text{HH}) = 10.0$ Hz, 1 H von $\text{CH}=\text{CH}$, *anti* zu P], 4.48 [dd, $J(\text{HH}) = 10.0$, $J(\text{PH}) = 5.2$ Hz, 1 H von $\text{CH}=\text{CH}$, *syn* zu P], 3.41 und 3.36 (jeweils s, CO_2CH_3), 2.56 (m, PCHCH_3), 1.71 und 1.61 (jeweils s, CH_3 von acac), 1.23 [dd, $J(\text{PH}) = 12.7$, $J(\text{HH}) = 8.0$ Hz, PCHCH_3], 1.21 [dd, $J(\text{PH}) = 13.8$, $J(\text{HH}) = 8.0$ Hz, PCHCH_3]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 188.4$ und 180.2 (jeweils s, CO von acac), 176.5 und 174.2 (jeweils s, CO_2CH_3), 101.1 (s, CH von acac), 51.0 und 50.9 (jeweils s, CO_2CH_3), 28.5 (s, $=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$),

CO_2CH_3 *syn* zu P), 28.2 [d, $J(\text{PC}) = 5.5$ Hz, CH_3 von acac, *trans* zu P], 26.4 [d, $J(\text{PC}) = 1.6$ Hz, $=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$, CO_2CH_3 *anti* zu P], 25.5 (s, CH_3 von acac, *cis* zu P), 21.9 [d, $J(\text{PC}) = 30.5$ Hz, PCHCH_3], 20.1 und 18.9 (jeweils s, PCHCH_3). – ^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.6$ (s).

[Ir(κ^2 -acac){(Z)-C₂H₂(CO₂Me)₂}(PiPr₃)] (17): Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **16**, ausgehend von 120 mg (0.25 mmol) **2** und 38 μl (0.30 mmol) Maleinsäuredimethylester. Man erhält einen ockergelben, wenig luftempfindlichen Feststoff. Ausb. 130 mg (87%), Schmp. 68 °C (Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{IrO}_6\text{P}$ (595.7); C 40.07 (ber. 40.33); H 6.07 (6.09) %.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.27$ (s, CH von acac), 3.61 (s, CO_2CH_3), 3.49 [d, $J(\text{PH}) = 3.2$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}$], 1.81 (m, PCHCH_3), 1.78 und 1.70 (jeweils br s, CH_3 von acac), 1.04 [dd, $J(\text{PH}) = 13.0$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, PCHCH_3]. – ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 187.3$ und 180.0 (jeweils s, CO von acac), 172.0 (s, CO_2CH_3), 101.4 (s, CH von acac), 50.9 (s, CO_2CH_3), 28.2 (br s, CH_3 von acac, *trans* zu P), 25.9 (s, CH_3 von acac, *cis* zu P), 25.3 [d, $J(\text{PC}) = 1.4$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}$], 21.0 [d, $J(\text{PC}) = 30.2$ Hz, PCHCH_3], 19.4 (s, PCHCH_3). – ^{31}P -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.5$ (s).

[IrH(CH=CHCN)(κ^2 -acac)(PiPr₃)₂] (18 a, b): Eine Lösung von 59 mg (0.12 mmol) **13** in 0.5 ml C_6D_6 wird im NMR-Rohr mit 23 μl (0.12 mmol) PiPr_3 versetzt und 3 h bei 10 °C mit einer fokussierten 500 W-Quecksilberlampe (Oriel) bestrahlt. Nach Abschalten der Lampe wird die Lösung über Al_2O_3 (neutral, Aktiv-Stufe V) chromatographiert. Mit Toluol/THF eluiert man eine gelbe Fraktion, die im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit wird. Man erhält ein gelbes, luftbeständiges Öl, das aus den Isomeren **18 a** und **18 b** (Verhältnis 2.2:1) besteht, die sich chromatographisch nicht trennen lassen. Ausb. (von **18 a** und **18 b**) 65 mg (82%).

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.48$ [d, $J(\text{HH}) = 17.3$ Hz, IrCH von **18 b**], 10.10 [d, $J(\text{HH}) = 11.7$ Hz, IrCH von **18 a**], 6.06 [d, $J(\text{HH}) = 11.7$ Hz, $=\text{CHCN}$ von **18 a**], 5.42 [d, $J(\text{HH}) = 17.3$ Hz, $=\text{CHCN}$ von **18 b**], 5.11 (s, CH von acac von **18 a**), 5.10 (s, CH von acac von **18 b**), 2.33 (m, PCHCH_3 von **18 a**), 2.18 (m, PCHCH_3 von **18 b**), 1.70 und 1.55 (jeweils s, CH_3 von acac von **18 a**), 1.72 und 1.51 (jeweils s, CH von acac von **18 b**), 1.27 und 1.13 [jeweils dvt, $N = 13.1$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz], PCHCH_3 von **18 a**], 1.09 und 1.07 [jeweils dvt, $N = 13.5$, $J(\text{HH}) = 7.8$ Hz, PCHCH_3 von **18 b**], –23.95 [t, $J(\text{PH}) = 16.0$ Hz, IrH von **18 a**], –24.48 [t, $J(\text{PH}) = 16.0$ Hz, IrH von **18 b**]. – ^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 20.4$ (s; d in off-resonance von **18 a**), 22.1 (s; d in off-resonance von **18 b**).

[IrH(CH=CHOC(O)CH₃)(κ^2 -acac)(PiPr₃)₂] (19 a, b): Die Darstellung erfolgt analog zu derjenigen von **18 a, b**, ausgehend von 65 mg (0.12 mmol) **14** und 23 μl (0.12 mmol) PiPr_3 . Man erhält einen hellgelben, luftbeständigen Feststoff, der aus den Isomeren **19 a** und **19 b** (Verhältnis 2:1) besteht, die sich chromatographisch nicht trennen lassen. Ausb. (von **19 a** und **19 b**) 63 mg (75%).

$\text{C}_{27}\text{H}_{55}\text{IrO}_4\text{P}_2$ (697.9); C 46.61 (ber. 46.47); H 8.06 (7.94) %.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.73$ [dt, $J(\text{PH}) = 2.1$, $J(\text{HH}) = 6.2$ Hz, IrCH von **19 a**], 7.64 [d, $J(\text{HH}) = 12.9$ Hz, IrCH von **19 b**], 7.35 [d, $J(\text{HH}) = 6.2$ Hz, $=\text{CHOAc}$ von **19 a**], 6.53 [dt, $J(\text{PH}) = 2.1$, $J(\text{HH}) = 12.9$ Hz, $=\text{CHOAc}$ von **19 b**], 5.17 (s, CH von acac von **19 b**), 5.16 (s, CH von acac von **19 a**), 2.48 (m, PCHCH_3 von **19 b**), 2.35 (m, PCHCH_3 von **19 a**), 1.93 (s, C(O)CH₃ von **19 a**), 1.75 (s, CH_3 von acac von **19 b**), 1.73 (br s, CH_3 von acac und C(O)CH₃ von **19 b**), 1.58 (s, CH_3 von acac von **19 a**), 1.55 (s, CH_3 von acac von **19 b**), 1.28–1.20 [br m, PCHCH_3 von **19 a** und **19 b**], –24.70 [t, $J(\text{PH}) = 16.0$ Hz, IrH von **19 a**], –25.15 [t, $J(\text{PH}) = 16.0$ Hz, IrH von **19 b**]. – ^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 20.9$ und 21.5 (jeweils s; jeweils d in off-resonance).

Daten zur Kristallstrukturanalyse von 2: Kristalle aus Hexan bei –78 °C, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{IrO}_2\text{P}$ (479.59); Kristallabmessungen

$0.1 \times 0.2 \times 0.2$ mm³; monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ (Nr. 14), $a = 8.0596(10)$ Å, $b = 30.2152(10)$ Å, $c = 7.6572(10)$ Å, $\beta = 99.401(10)^\circ$, $Z = 4$, $V = 1839.7(3)$ Å³, $d_{\text{ber}} = 1.732$ gcm^{–3}; $T = 223$ K; $2\theta_{\text{max}} = 25^\circ$; 2928 gemessene Reflexe; davon 2672 unabhängig [$R(\text{int}) = 0.0342$], 2277 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]; Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å). Graphitmonochromator, Zirconiumfilter (Faktor 16.4), Lp-Korrektur; Lösung mit Patterson-Methode, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinstfehlerquadrat-Verfahren, 204 Parameter (SHELXL-97); $R_1 = 0.0194$, $wR_2 = 0.0481$ [für $I > 2\sigma(I)$]; $R_1 = 0.0314$, $wR_2 = 0.0500$ [für alle Daten]; Reflex-Parameter-Verhältnis 13.11; max./min. Restelektronendichte 0.634/–0.665 eÅ^{–3}. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der Verbindung **2** wurden als supplementary publication no. CCDC- 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 (SFB 347) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Unser Dank gilt außerdem Frau R. Schedl (DTA-Messungen), Herrn C. P. Kneis (Elementaranalysen), Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Daderich (Massenspektren) sowie Herrn C. D. Brandt für wertvolle Hilfe bei der Strukturbestimmung.

Literatur

- [1] P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4581.
- [2] (a) J. Silvestre, M. J. Calhorda, R. Hoffmann, P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *Organometallics* **1986**, *5*, 1841; (b) P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5732.
- [3] (a) H. Kletzin, H. Werner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 873; (b) H. Werner, K. Roder, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, C38; (c) H. Werner, J. Gotzig, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *284*, 73; (d) H. Werner, A. Höhn, M. Dziallas, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1090; (e) H. Werner, H. Kletzin, K. Roder, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 401; (f) K. Roder, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *367*, 321; (g) S. A. Brough, C. Hall, A. McCamley, R. N. Perutz, S. Stahl, U. Wecker, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *504*, 33.
- [4] M. Schulz, H. Werner, *Organometallics* **1992**, *11*, 2790.
- [5] B. Papenfuhs, N. Mahr, H. Werner, *Organometallics* **1993**, *12*, 4244.
- [6] H. L. M. van Gaal, A. van der Ent, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 653.
- [7] (a) H. Werner, A. Höhn, M. Schulz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 777; (b) P. Steinert, H. Werner, *Organometallics* **1994**, *13*, 2677; (c) H. Werner, M. Schulz, B. Windmüller, *Organometallics* **1995**, *14*, 3659; (d) R. W. Lass, P. Steinert, J. Wolf, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 19; (e) H. Werner, R. W. Lass, O. Gevert, J. Wolf, *Organometallics* **1997**, *16*, 4077; (f) K. Ilg, H. Werner, *Organometallics* **1999**, *18*, 5426; (g) K. Ilg, H. Werner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1691; *Angew.*

- Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1632; (h) H. Werner, K. Ilg, B. Weberndörfer, *Organometallics* **2000**, *19*, 3145.
- [8] (a) R. J. Restivo, G. Ferguson, T. L. Kelly, C. V. Senoff, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *90*, 101; (b) E. G. Lundquist, J. C. Huffman, K. Folting, K. G. Caulton, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1165; (c) J. B. Wakefield, J. M. Stryker, *Organometallics* **1990**, *9*, 2428; (d) T. W. Bell, M. Helliwell, M. G. Partridge, R. N. Perutz, *Organometallics* **1992**, *11*, 1911; (e) R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, N. D. Love, B. A. Palm, X. Yan, D. Sutton, *Organometallics* **1994**, *13*, 2041; (f) S. Huffer, M. Wieser, K. Polborn, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *481*, 45; (g) H. Werner, D. A. Ortmann, O. Gevert, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 411.
- [9] (a) N. C. Baenziger, G. F. Richards, J. R. Doyle, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 924; (b) P. B. Hitchcock, M. McPartlin, R. Mason, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1367; (c) J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, P. W. Owston, *Acta Crystallogr. B* **1971**, *27*, 366.
- [10] H. Werner, T. Dirnberger, M. Schulz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 948.
- [11] A. van der Ent, A. L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.* **1973**, *14*, 92.
- [12] (a) H. Werner, A. Hampp, K. Peters, E. M. Peters, L. Walz, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45 b*, 1548; (b) W. Wolfsberger, W. Burkart, S. Bauer, A. Hampp, J. Wolf, H. Werner, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49 b*, 1659.