Iridium(I)- und Iridium(III)-Komplexe mit Triisopropylarsan als Ligand

H. Werner*, D. A. Ortmann und K. Ilg

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 23. August 2000.

Frau Professor Brigitte Sarry zum 80. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Der Ethenkomplex *trans*-[IrCl(C₂H₄)-(As*i*Pr₃)₂] (**2**), der aus [IrCl(C₂H₄)₂]₂ und As*i*Pr₃ zugänglich ist, reagiert mit CO und Ph₂CN₂ unter Verdrängung des Ethens zu den Substitutionsprodukten *trans*-[IrCl(L)-(As*i*Pr₃)₂] (**3**: L = CO; **4**: L = N₂). Bei UV-Bestrahlung bildet sich aus **2** in Gegenwart von Acetonitril durch intramolekulare oxidative Addition die Hydrido(vinyl)iridium(III)-Verbindung [IrHCl(CH=CH₂)(CH₃CN)(As*i*Pr₃)₂] (**5**). Die Umsetzung von **2** mit Wasserstoff führt unter Argon zu dem oktaedrischen Komplex [IrH₂Cl(C₂H₄)(As*i*Pr₃)₂] (**7**), während aus 2 unter einem H₂-Druck von 1 bar die Ethen-freie Verbindung [IrH₂Cl(AsiPr₃)₂] (6) entsteht. Der Komplex 6 reagiert mit Ethen zu 7 und mit Pyridin zu [IrH₂Cl(py)-(AsiPr₃)₂] (8). Die gemischte Arsan(phosphan)-Verbindung [IrCl(C₂H₄)(PiPr₃)(AsiPr₃)] (11) erhält man durch Umsetzung des Zweikernkomplexes [IrCl(C₂H₄)(PiPr₃)]₂ (9) mit AsiPr₃ oder durch Ligandenaustausch aus [IrCl(C₂H₄)-(PiPr₃)(SbiPr₃)] (10) und Triisopropylarsan. Die Molekülstruktur von 5 wurde kristallographisch bestimmt.

Iridium(I) and Iridium(III) Complexes with Triisopropylarsane as Ligand

Abstract. The ethene complex *trans*-[IrCl(C_2H_4)(AsiPr₃)₂] (2), which was prepared from [IrCl(C_2H_4)₂]₂ and AsiPr₃, reacted with CO and Ph₂CN₂ by displacement of ethene to yield the substitution products *trans*-[IrCl(L)(AsiPr₃)₂] (3: L = CO; 4: L = N₂). UV irradiation of 2 in the presence of acetonitrile gave via intramolecular oxidative addition the hydrido(vinyl)iridium(III) compound [IrHCl(CH=CH₂)-(CH₃CN)(AsiPr₃)₂] (5). The reaction of 2 with dihydrogen led under argon to the formation of the octahedral complex [IrH₂Cl(C_2H_4)(AsiPr₃)₂] (7), whereas from 2 under 1 bar H₂ the ethene-free compound [IrH₂Cl(AsiPr₃)₂] (6) was generated. Complex **6** reacted with ethene to afford **7** and with pyridine to give $[IrH_2Cl(py)(AsiPr_3)_2]$ (**8**). The mixed arsane(phosphane)iridium(I) compound $[IrCl(C_2H_4)(PiPr_3)-(AsiPr_3)]$ (**11**) was prepared either from the dinuclear complex $[IrCl(C_2H_4)(PiPr_3)]2$ (**9**) and $AsiPr_3$ or by ligand exchange from $[IrCl(C_2H_4)(PiPr_3)(SbiPr_3)]$ (**10**) und triisopropylarsane. The molecular structure of **5** was determined by X-ray crystallography.

Keywords: Iridium; Triisopropylarsane

In den letzten Jahren haben wir in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, dass das Molekülfragment [IrCl(PiPr₃)₂] ein ausgezeichnetes "Stützkorsett" für die Koordination so unterschiedlicher Liganden wie C₂H₂ [1], C₂H₄ [2], CPh₂ [3], C=CR₂ [4], C=C=CPh₂ [5], C=C=C=CPh₂ [6], C=C=C=C=CPh₂ [7] und N₂ [8] ist. Wir hatten in jüngster Zeit ebenfalls darauf hingewiesen, dass es Unterschiede in der Koordinationsfähigkeit von PiPr₃ und SbiPr₃ gibt, was sich z.B. darin dokumentiert, dass im Gegensatz zu trans- $[IrCl(C_2H_4)(PiPr_3)_2]$ die entsprechende Bis(triisopropylstiban)-Verbindung nicht stabil ist. Es existiert jedoch der Bis(ethen)-Komplex $[IrCl(C_2H_4)_2(SbiPr_3)_2]$ mit einer 18-Elektronen-Konfiguration am Metall, für den es ein Gegenstück in der [IrCl(PiPr₃)₂]-Reihe nicht gibt [9].

* Prof. Dr. H. Werner
Institut für Anorg. Chemie der Universität
Am Hubland
D-97074 Würzburg
Fax: 09 31-8 88 46 05
e-mail: anor097@rzbox.uni-wuerzburg

Mit der vorliegenden Arbeit wollten wir die Frage beantworten, wie sich $AsiPr_3$ als Ligand zwischen $PiPr_3$ und $SbiPr_3$ einordnet. Wir hatten vorher bereits die Komplexbildungs-Eigenschaften von Triisopropylarsan gegenüber Rhodium(I) untersucht [10] und wollten jetzt an einigen ausgewählten Beispielen diese Studien auf Iridium(I) ausdehnen. Nachstehend berichten wir darüber. Außer der Darstellung von Verbindungen des Typs *trans*-[IrCl(L)(AsiPr_3)₂] ist uns vor allem durch inter- und intramolekulare oxidative Addition von *trans*-[IrCl(C₂H₄)(AsiPr_3)₂] der Zugang zu Hydridoiridium(III)-Komplexen mit AsiPr_3 als Ligand gelungen.

Synthese und Substitutionsreaktionen des Ethenkomplexes *trans*-[IrCl(C₂H₄)(As*i*Pr₃)₂]

Für die Darstellung der oben erwähnten quadratischplanaren Iridium(I)-Verbindungen mit $[IrCl(PiPr_3)_2]$ als Molekülbaustein hatte sich der Bis(cycloocten)-Komplex $[IrCl(C_8H_{14})_2]_2$ als Ausgangsmaterial vielfach bewährt. Setzt man diesen mit vier Äquivalenten As*i*Pr₃ in Hexan bei Raumtemperatur um, so erhält man ein Produktgemisch, das laut Aussage der ¹Hund ¹³C-NMR-Spektren sowohl Cycloocteniridium(I)als auch η^3 -Cyclooctenyl(hydrido)iridium(III)-Spezies enthält. Trennungsversuche durch Säulenchromatographie oder Umkristallisation schlugen aufgrund der Empfindlichkeit der verschiedenen Komponenten fehl.

Erfolgreicher gestalteten sich die Syntheseversuche mit $[IrCl(C_2H_4)_2]_2$ (1) als Startsubstanz. Nach Zugabe von vier Äquivalenten AsiPr₃ zu einer Lösung von 1 in Hexan entsteht der Ethenkomplex trans- $[IrCl(C_2H_4)(AsiPr_3)_2]$ (2) (siehe Schema 1), der nach teilweisem Abziehen des Lösemittels und Kristallisation bei -78 °C in Form orangefarbener, luftempfindlicher Kristalle mit 89% Ausbeute isoliert wird. Alternativ gelingt die Darstellung von 2 auch durch kurzzeitiges Einleiten von Ethen in eine Lösung von $[IrCl(C_8H_{14})_2]_2$ und AsiPr₃ in Hexan, wobei sich vermutlich als Zwischenstufe die äußerst labile Cyclooctenverbindung *trans*-[IrCl(C_8H_{14})(AsiPr₃)₂] bildet. Auch auf diesem zweiten Weg ist die Ausbeute an 2 sehr gut. Die Zusammensetzung der bei -30°C unter Argon über Wochen haltbaren Substanz ist durch die Elementaranalyse belegt und wird durch die NMRspektroskopischen Daten gestützt. Charakteristisch ist im ¹³C-NMR-Spektrum die Lage des Signals für die olefinischen Kohlenstoffatome bei $\delta = 12.7$, was auf eine starke Wechselwirkung besetzter Metallorbitale mit dem π^* -Orbital des Olefins und damit auf einen beträchtlichen Rückbindungsanteil Ir \rightarrow C₂H₄ hinweist.



Schema 1

Der mit **2** strukturverwandte Carbonylkomplex *trans*-[IrCl(CO)(As*i*Pr₃)₂] (**3**) ist aus **2** durch Ligandenaustausch erhältlich. Nach kurzzeitigem Einleiten von CO in eine Lösung von **2** in Hexan, teilweisem Abziehen des Lösemittels und Tieftemperaturkristallisation erhält man **3** mit fast quantitativer Ausbeute in Form hellgelber, relativ luftstabiler Kristalle. Eine intensitätsstarke CO-Valenzschwingung bei 1922 cm⁻¹ erscheint im IR-Spektrum in ähnlicher Lage wie für *trans*-[RhCl(CO)(As*i*Pr₃)₂] [10 a]. Der für Triisopropylarsan auftretende Satz typische Signale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum weist darauf hin, dass die beiden As*i*Pr₃-Liganden *trans*-ständig angeordnet sind.

Die Reaktion von 2 mit Diphenyldiazomethan führte zu einem überraschenden Resultat. Wir hatten erwartet, dass sich ähnlich wie bei der Umsetzung von $[IrCl(C_2H_4)(PiPr_3)(SbiPr_3)]$ (10; siehe unten) mit Ph₂CN₂ der Carbenkomplex *trans*-[IrCl(=CPh₂)- $(AsiPr_3)_2$] bildet, doch stattdessen erhielten wir in sehr guter Ausbeute die Distickstoff-Verbindung trans- $[IrCl(N_2)(AsiPr_3)_2]$ (4). Als Nebenprodukt entsteht das Azin Ph₂C=N–N=CPh₂. Die nach Umkristallisation aus Hexan erhaltenen hellgelben Kristalle von 4 sind recht luftempfindlich und in den meisten organischen Lösemitteln gut löslich. Das IR-Spektrum von 4 zeigt bei 2053 cm⁻¹ eine intensive Bande, die der N-N-Valenzschwingung zuzuordnen ist und auf eine "end-on"-Koordination des Distickstoffmoleküls hinweist [8, 11]. Bezüglich des Bildungsmechanismus von 4 nehmen wir an, dass sich im Primärschritt durch Ligandenaustausch als Zwischenstufe die Verbindung trans-[IrCl(N₂CPh₂)(AsiPr₃)₂] bildet, die vermutlich labil ist und das CPh₂-Fragment rasch abspaltet. Dieses reagiert dann mit einem zweiten Molekül Ph₂CN₂ zu dem Benzophenonazin. Für die Bildung der postulierten Zwischenstufe spricht ein zu Beginn der Reaktion sichtbarer kurzzeitiger Farbwechsel von Orange nach Rot und das Auftreten eines Signals bei $\delta = 68.2$ im ¹³C-NMR-Spektrum, das dem Kohlenstoffatom eines Ph₂CN₂-Liganden zugeordnet werden kann [12]. Bei der Umsetzung von *trans*-[IrCl(C_2H_4)(PiPr₃)₂] mit Diphenyldiazomethan, die zu *trans*- $[IrCl(N_2)(PiPr_3)_2]$ führt, hatten wir ebenfalls die Bildung einer Zwischenstufe der vermuteten Zusammensetzung trans- $[IrCl(N_2CPh_2)(PiPr_3)_2]$ beobachtet [12b].

Hydridoiridium(III)-Komplexe durch oxidative Additionsreaktionen von *trans*-[IrCl(C₂H₄)(As*i*Pr₃)₂]

Nachdem bekannt war [13], dass bei der Photolyse des Bis(phosphan)-Komplexes trans-[IrCl(C₂H₄)(PiPr₃)₂] die isomere, sehr labile Hydrido(vinyl)-Verbindung [IrHCl(CH=CH₂)(PiPr₃)₂] entsteht, die durch Zugabe von Pyridin in Form eines 1:1-Addukts abgefangen werden kann, interessierte uns auch das photochemische Verhalten der strukturanalogen Bis(arsan)-Verbindung 2. In Pentan tritt bei Bestrahlung nur eine sehr langsame Reaktion ein, die nach mehreren Stunden zur Zersetzung von 2 führt. In Benzol bildet sich dagegen bei Anwesenheit von Acetonitril in sehr guter Ausbeute der Hydrido(vinyl)-Komplex [IrHCl(CH=CH₂)- $(CH_3CN)(AsiPr_3)_2$] (5), der nach Umkristallisation aus Pentan in Form farbloser Kristalle isoliert wird. Diese nehmen bei Oxidation an Luft eine blassblaue Farbe an. Das ¹H- wie auch das ¹³C-NMR-Spektrum von 5 zeigt nur einen Satz von Signalen, was darauf hinweist, dass im Gegensatz zu $[IrHCl(CH=CH_2)(py)(PiPr_3)_2]$ [13] nur ein Isomer vorliegt. Charakteristische Merkmale der NMR-Spektren sind zum einen die drei Dubletts-von-Dubletts bei $\delta = 7.60$, 5.58 und 5.01 im ¹H-NMR für die Vinylprotonen und die drei eng beieinander liegenden Resonanzen bei $\delta = 119.6$, 119.0 und 118.1 im ¹³C-NMR für die sp²- bzw. sp-hybridisierten Kohlenstoffatome der CH=CH2- und CH3CN-Liganden. Die zuletzt genannten Signale konnten durch DEPT-Messungen eindeutig zugeordnet werden. Die für die Resonanzen der Vinylprotonen (die ein AMXbilden) beobachteten Spinsystem H-H-Kopplungen stimmen mit den für die Verbindungen $[Tp*Ir(CH=CH_2)(CH_2CH_3)(CH_3CN)]$ (Tp* = Tris(trimethylpyrazolyl)boranat) [14] und [IrH(acac)(CH=CH₂)-(PiPr₃)₂] [15] gefundenen Werten gut überein.

In Abb. 1 ist das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von 5 gezeigt. Das Zentralatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei sich die beiden Arsanebenso wie die Vinyl- und Acetonitril-Liganden jeweils in trans-Stellung befinden. Die As-Ir-As-Achse weicht um ca. 10° von der idealen 180°-Lage ab und ist zu dem nicht genau lokalisierten Hydridliganden hingebogen. Ähnliches hatten wir für [IrHCl(CH=CH₂)-(CO)(PiPr₃)₂] gefunden [13]. Die Winkel Cl-Ir-N und Cl-Ir-C3 sind exakt oder nahezu exakt 90°, wie es für eine oktaedrische Anordnung zu erwarten ist. Der Abstand Ir-C3 ist mit 1.99(2) Å etwas kürzer als in $[IrHCl(CH=CH_2)(CO)(PiPr_3)_2]$ (2.059(6) Å) [13] und $[(\eta^{5}-C_{5}Me_{5})IrH(CH=CH_{2})(PMe_{3})]$ (2.054(4) Å), kommt jedoch demjenigen in [IrH(acac)(CH=CH₂)- $(PiPr_3)_2$] (2.02(1) Å) [15] recht nahe. Die Bindungslängen Ir-As1 und Ir-As2 (Tab. 1), für die es wenig Vergleichswerte gibt [16], stimmen fast exakt mit den Rh–As-Abständen in *trans*-[RhCl(C_3H_4)(AsiPr₃)₂] überein [10 a].

Der Ethenkomplex **2** reagiert nicht nur bereitwillig mit CO sondern auch mit Wasserstoff (siehe Schema 2). Rührt man eine Lösung von **2** in Pentan bei Raumtemperatur unter einem H₂-Druck von 1 bar, so tritt sehr rasch (1–2 min) ein Farbumschlag von Orange nach Hellgelb ein, während die Lösung bei weiterem Rühren langsam einen hellorangen Farbton annimmt. Nach Entfernen des Lösemittels und Umkristallisation aus Pentan erhält man orangefarbene, sehr luftempfindliche Kristalle der Zusammensetzung [IrH₂Cl(AsiPr₃)₂] (**6**), die in allen gebräuchlichen or-



Abb.1 Molekülstruktur der Verbindung 5 (der Hydridligand konnte nicht genau lokalisiert werden)

Tabelle 1Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel(in Grad) der Verbindung 5

Ir–As1	2.432(2)	Ir–C3	1.99(2)
Ir-As2	2.432(2)	C3-C4	1.32(3)
Ir–N	2.091(18)	N-C1	1.17(3)
Ir–Cl	2.533(6)	C1–C2	1.46(3)
As1–Ir–As2	169.42(8)	As2–Ir–C3	89.8(5)
As1-Ir-N	88.6(4)	Ir-C3-C4	136.4(19)
As1-Ir-Cl	97.91(14)	Ir-N-C1	177.8(17)
As1-Ir-C3	87.5(5)	N-C1-C2	173(3)
As2–Ir–N	94.3(5)	C3–Ir–Cl	89.2(6)
As2–Ir–Cl	92.26(14)		

ganischen Solvenzien gut löslich sind. Die Einfachheit der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **6** deutet auf einen hochsymmetrischen Aufbau des Moleküls hin, wofür auch das Auftreten nur einer Ir–H-Valenzschwingung bei 2241 cm⁻¹ im IR-Spektrum spricht. Wir nehmen daher an, dass **6** eine trigonal-bipyramidale Struktur mit den Arsanliganden in den apikalen Positionen besitzt, wie es ebenso für die erstmals von *Vrieze* et al. beschriebene Bis(phosphan)-Verbindung [IrH₂Cl(PiPr₃)₂] der Fall ist [17].

Die bei der Bildung von **6** anzunehmende Zwischenstufe [IrH₂Cl(C₂H₄)(As*i*Pr₃)₂] (**7**) lässt sich bei Änderung der Reaktionsbedingungen isolieren. Man erhält sie, wenn in eine Lösung von **2** in Pentan unter Argon kurzzeitig Wasserstoff eingeleitet und die Lösung dann rasch auf –30 °C abgekühlt wird. Nach teilweisem Abziehen des Lösemittels kristallisiert ein farbloser Feststoff aus, dessen Elementaranalyse und spektroskopische Daten die angegebene Zusammensetzung und den in Schema 2 gezeigten Strukturvorschlag bestätigen. Im IR-Spektrum beobachtet man zwei v(Ir-H)-Banden bei 2200 und 2112 cm⁻¹ und im ¹H-NMR-Spektrum zwei Hochfeldsignale bei $\delta =$ -10.77 und –28.35, was eindeutig für die Inäquivalenz der Hydridliganden spricht (s. Schema 2).

Der Ethen(dihydrido)iridium(III)-Komplex entsteht ebenfalls beim Einleiten von Ethen in eine Lösung



Schema 3

Schema 2

von **6** in Benzol. Ersetzt man danach die Ethen-Atmosphäre durch Wasserstoff, so bildet sich die fünffach koordinierte Verbindung **6** zurück. Als zweites Produkt lässt sich hierbei Ethan nachweisen. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass **6** wahrscheinlich die Hydrierung von α -Olefinen katalysiert, wie dies auch für [IrH₂Cl(PiPr₃)₂] nachgewiesen ist [12 b].

Auch mit Pyridin reagiert **6** zu einem 1:1-Addukt. Die in Form farbloser Kristalle isolierte Verbindung $[IrH_2Cl(py)(AsiPr_3)_2]$ (**8**) ist weniger luftempfindlich und thermisch erheblich stabiler als das Ethen-Analogon **7**. Das Auftreten von zwei Ir–H-Valenzschwingungen im IR- und zwei Hydridsignalen im ¹H-NMR-Spektrum spricht wiederum dafür, dass die Hydridliganden inäquivalent sind und sich in *trans*-Stellung einmal zu Chlorid und einmal zu Pyridin befinden.

Abschließend ist auch noch kurz die Darstellung des Gemischt-Liganden-Komplexes $[IrCl(C_2H_4)-$ (AsiPr₃)(PiPr₃)] **11** zu erwähnen (siehe Schema 3). Dieser entsteht sowohl durch Umsetzung der Chloro-verbrückten Zweikernverbindung 9 mit AsiPr₃, als auch durch Ligandenaustausch aus 10 und dem Trialkylarsan. Der in Benzol mäßig, in Pentan schwerlösliche Feststoff ist sehr luftempfindlich und zersetzt sich bei Raumtemperatur selbst unter Argon in wenigen Tagen. Bei -30 °C kann er jedoch über Wochen unzersetzt aufbewahrt werden. Der Austausch der Liganden AsiPr3 und SbiPr3 in 10 und 11 ist nicht reversibel, was für eine höhere kinetische (und wahrscheinlich auch thermodynamische) Stabilität der Bindung Ir-AsiPr₃ im Vergleich zu Ir-SbiPr₃ spricht.

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 neutrales Aluminiumoxid der Firma Aldrich (Aktivitätsstufe V) verwendet. Die Ausgangsverbindungen **1** [18], **9** [2] und **10** [3] wurden nach Literaturangaben synthetisiert. – IR: Perkin-Elmer 1420; NMR: Bruker AC 200 und AMX 400; MS: Finnigan 90 MAT.

trans-[IrCl(C₂H₄)(AsiPr₃)₂] (2): a) Eine Lösung von 137 mg (0.24 mmol) 1 in 12 ml Hexan wird bei Raumtemperatur mit 190 µl (0.96 mmol) AsiPr3 versetzt und 45 min gerührt. Hierbei beobachtet man eine Farbänderung von Rot nach Orange. Man engt die Lösung auf die Hälfte des Volumens ein und vervollständigt die Kristallisation durch Abkühlen auf -78 °C. Die ausgefallenen orangefarbenen Kristalle werden mit wenig kaltem Pentan (0 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 285 mg (89%). - b) Eine Suspension von 146 mg (0.16 mmol) $[IrCl(C_8H_{14})_2]_2$ in 8 ml Hexan wird bei Raumtemperatur mit 128 µl (0.65 mmol) AsiPr₃ versetzt. In die entstehende klare Lösung wird 1 min Ethen eingeleitet und die Reaktionsmischung 30 min gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile verbleibt ein orangefarbener Feststoff, der zweimal mit wenig kaltem Pentan (0°C) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausb. 188 mg (87%), Schmp. 85 °C (Zers.).

 $C_{20}H_{46}As_2ClIr$ (664.1); C 35.88 (ber. 36.17); H 6.67 (6.98)%.

¹H-NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.44$ [sept, 6 H, J(HH) = 7.2 Hz, CHCH₃], 2.25 (s, 4 H, C_2H_4), 1.31 [d, 36 H, J(HH) = 7.2 Hz, CHCH₃]. – ¹³C-NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 22.0$ (s, CHCH₃), 20.7 (s, CHCH₃), 12.7 (s, C_2H_4).

trans-[IrCl(CO)(AsiPr₃)₂] (3): In eine Lösung von 59 mg (0.09 mmol) 2 in 10 ml Hexan wird bei Raumtemperatur 30 s CO eingeleitet, was zu einer Farbänderung von Orange nach Gelb führt. Nach 20 min Rühren wird das Lösemittel bis zur beginnenden Kristallisation im Vakuum entfernt und die Lösung auf -78 °C gekühlt. Die ausgefallenen hellgelben Kristalle werden mehrmals mit kaltem Pentan (0 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 55 mg (94%), Schmp. 193 °C.

 $C_{19}H_{42}As_2CIIrO$ (664.1); C 34.16 (ber. 34.37); H 6.37 (6.37)%.

MS-FAB: $m/z = 664 [M^+]$. – IR (KBr): $\nu(CO) = 1921 \text{ cm}^{-1}$. – ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): $\delta = 2.49$ [sept, 6 H, J(HH) = 7.3 Hz, CHCH₃], 1.26 [d, 36 H, J(HH) = 7.3 Hz, CHCH₃]. – ¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): $\delta = 170.9$ (s, CO), 25.5 (s, CHCH₃), 20.6 (s, CHCH₃).

trans-[IrCl(N₂)(AsiPr₃)₂] (4): Eine Suspension von 87 mg (0.13 mmol) 2 in 10 ml Pentan wird bei -78 °C mit einer Lösung von 76 mg (0.39 mmol) Diphenyldiazomethan in 3 ml Pentan versetzt. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur bildet sich eine klare Lösung, und es tritt eine Farbänderung von Orange über Rot nach Braun ein. Nach 40 min Rühren wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der braune ölige Rückstand mit 2 ml kaltem Methanol (0 °C) gewaschen. Der Rückstand wird in 2 ml Hexan gelöst und die Lösung an Al₂O₃ mit Hexan als Laufmittel chromatographiert. Die violette Fraktion wird verworfen und die gelbe Fraktion auf 2 ml eingeengt. Aus dieser erhält man nach 12 h Stehen bei -78 °C gelbe Kristalle, die im Vakuum getrocknet werden. Ausb. 70 mg (81%), Schmp. 180 °C.

 $C_{18}H_{42}As_2ClIrN_2$ (664.1); C 32.81 (ber. 32.56); H 6.26 (6.37); N 3.94 (4.22)%.

IR (KBr): $\nu(N_2) = 2053 \text{ cm}^{-1}$. – ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 2.56$ [sept, 6H, *J*(HH) = 7.4 Hz, CHCH₃], 1.36 [d, 36 H, *J*(HH) = 7.4 Hz, CHCH₃]. – ¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 24.1$ (s, CHCH₃), 20.5 (s, CHCH₃).

[IrHCl(CH=CH₂)(CH₃CN)(AsiPr₃)₂] (5): Eine Lösung von 79 mg (0.12 mmol) **2** in 0.5 ml Benzol wird mit 12 μ l (0.24 mmol) Acetonitril versetzt und bei Raumtemperatur 3 h mit einer fokussierten 200 W-Quecksilber-Dampflampe bestrahlt. Es tritt eine langsame Farbänderung von Orange nach Hellgelb ein. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand wird in 5 ml Pentan gelöst. Nach 12 h Stehen bei –78 °C bilden sich farblose Kristalle, die nach Abdekantieren der Mutterlauge mit wenig kaltem Pentan (0 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausb. 68 mg (82%), Schmp. 107 °C.

 $C_{22}H_{49}As_2CIIrN$ (705.2); C 37.34 (ber. 37.47); H 6.95 (7.00); N 2.07 (1.99)%.

IR (KBr): $v(\text{IrH}) = 2214 \text{ cm}^{-1}$. $-^{1}\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.60$ [dd, 1 H, $J(\text{H}^{1}\text{H}^{2}) = 17.8$, $J(\text{H}^{1}\text{H}^{3}) = 10.3 \text{ Hz}$, H¹], 5.58 [dd, 1 H, $J(\text{H}^{3}\text{H}^{1}) = 10.3$, $J(\text{H}^{3}\text{H}^{2}) = 3.8 \text{ Hz}$, H³], 5.01 [dd, 1 H, $J(\text{H}^{2}\text{H}^{1}) = 17.8$, $J(\text{H}^{2}\text{H}^{3}) = 3.8 \text{ Hz}$, H²], 2.75 [sept, 6 H, J(HH) = 7.3 Hz, $CHCH_{3}$], 2.32 (s, 3 H, CH₃CN), 1.33, 1.31 [jeweils d, je 18 H, J(HH) = 7.3 Hz, $CHCH_{3}$], -21.31 (s, 1 H, IrH) (zur Erläuterung: H¹ = IrCH, H² = H von CH₂ *cis* zu Ir, H³ = H von CH₂ *trans* zu Ir). $-^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 119.6$ (s, $CH=CH_{2}$), 119.0 (s, $CH=CH_{2}$), 118.1 (s, $CH_{3}CN$), 22.9 (s, CHCH₃), 19.4 (s, CHCH₃), 3.6 (s, CH₃CN).

[IrH₂Cl(AsiPr₃)₂] (6): Eine Lösung von 63 mg (0.10 mmol) 2 in 20 ml Pentan wird bei Raumtemperatur unter einem H₂-Druck von 1 bar gerührt. Es tritt eine Farbänderung zuerst von Orange nach Hellgelb und danach wieder nach Orange ein. Nach 1 h Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt und der verbleibende ölige Rückstand in 1 ml Pentan gelöst. Nach Abkühlen auf -78 °C isoliert man orangefarbene Kristalle, die mit wenig kaltem Pentan (0 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausb. 45 mg (74%), Schmp. 41 °C (Zers.).

 $C_{18}H_{44}As_2ClIr$ (638.1); C 33.62 (ber. 33.88); H 6.60 (6.95)%.

IR (CH₂Cl₂): ν (IrH) = 2241 cm⁻¹. – ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 2.28 [sept, 6 H, *J*(HH) = 7.3 Hz, CHCH₃], 1.23 [d, 36 H, *J*(HH) = 7.3 Hz, CHCH₃], -33.60 (s, 2 H, IrH). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 25.5 (s, CHCH₃), 20.9 (s, CHCH₃).

[IrH₂Cl(C₂H₄)(AsiPr₃)₂] (7): a) In eine Lösung von 36 mg (0.05 mmol) 2 in 4 ml Pentan wird bei Raumtemperatur solange H₂ eingeleitet, bis eine klare, fast farblose Lösung entsteht. Die Lösung wird danach auf -30 °C gekühlt und auf die Hälfte des Volumens im Vakuum eingeengt. Nach 3 h Stehen wird die Mutterlauge abdekantiert und der farblose Feststoff im Vakuum getrocknet. Ausb. 35 mg (97%). – b) In eine Lösung von 15 mg (0.02 mmol) 6 in 0.4 ml C₆D₆ wird bei Raumtemperatur 1 min Ethen eingeleitet. Es tritt eine Farbänderung von Orange nach Hellgelb ein. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt die quantitative Bildung von 7 an. Schmp. 54 °C.

 $C_{20}H_{48}As_2CIIr$ (666.1); C 35.76 (ber. 36.06); H 7.28 (7.26)%.

IR (KBr): v(IrH) = 2200, 2112 cm⁻¹. – ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): v = 3.35 (s, 4 H, C₂H₄), 2.38 [sept, 6 H, *J*(HH) = 7.3 Hz, CHCH₃], 1.24, 1.09 (jeweils brs, je 18 H, CHCH₃), -10.77, -28.35 (jeweils s, je 1 H, IrH). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 45.4$ (s, C₂H₄), 26.4 (s, CHCH₃), 20.5, 20.1 (jeweils s, CHCH₃).

 $[IrH_2Cl(py)(AsiPr_3)_2]$ (8): Eine Lösung von 59 mg (0.09 mmol) 6 in 7 ml Pentan wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit 8 µl (0.10 mmol) Pyridin versetzt. Es tritt ein rascher Farbwechsel von Orange nach Hellgelb ein. Nach 30 min Rühren beobachtet man eine Niederschlagsbildung, die beim Abkühlen auf -78 °C vervollständigt wird. Die Mutterlauge wird abdekantiert und der verbleibende farblose Feststoff im Vakuum getrocknet. Ausb. 47 mg (71%), Schmp. 97 °C.

 $C_{23}H_{49}As_2CIIrN$ (717.2); C 38.26 (ber. 38.52); H 6.96 (6.89); N 1.96 (1.95)%.

IR (KBr): v(IrH) = 2170, 2149 cm^{-1} . $^{-1}$ H-NMR (200 MHz, C₆D₆): $\delta = 9.74$ (m, 2 H, *ortho*-H von C₅H₅N), 6.83 (m, 1 H, *para*-H von C₅H₅N), 6.43 (m, 2 H, *meta*-H von C₅H₅N), 2.20 [sept, 6 H, *J*(HH) = 7.3 Hz, CHCH₃], 1.26, 1.14 [jeweils d, je 18 H, *J*(HH) = 7.3 Hz, CHCH₃], -24.75, -25.84 [jeweils d, je 1 H, *J*(HH) = 7.3 Hz, IrH]. $^{-13}$ C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): $\delta = 157.3$, 134.8, 124.0 (jeweils s, C₅H₅N), 24.5 (s, CHCH₃), 20.8, 19.9 (jeweils s, CHCH₃).

trans-[IrCl(C₂H₄)(AsiPr₃)(PiPr₃)] (11): a) Eine Lösung von 96 mg (0.12 mmol) **9** in 10 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 23 μ l (0.12 mmol) AsiPr₃ versetzt, wobei sich die zuvor dunkelgelbe Reaktionsmischung schmutzig-orange färbt. Die Lösung wird insgesamt 30 min gerührt und anschließend das Solvens im Vakuum entfernt. Der verbleibende orangefarbene Rückstand wird in 2 ml Pentan suspendiert und die Kristallisation durch Stehenlassen bei -78 °C über Nacht vervollständigt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und erhaltene orangefarbene Feststoff im Vakuum getrocknet. Ausb. 117 mg (82%). – b) Eine Lösung von 115 mg (0.17 mmol) **10** in 15 ml Hexan wird bei Raumtemperatur mit 39 μ l (0.20 mmol) AsiPr₃ versetzt, wobei eine leichte Aufhellung der zuvor intensiv orangefarbenen Lösung stattfindet. Anschließend wird die Reaktionsmischung 30 min gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der verbleibende Rückstand mit wenig kaltem Pentan (0 °C) gewaschen, in 2 ml Pentan suspendiert und die Kristallisation durch Stehenlassen (ca. 12 h) bei -78 °C vervollständigt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und erhaltene orangefarbene mikrokristalline Feststoff im Vakuum getrocknet. Ausb. 91 mg (85%), Schmp. 113 °C (Zers.).

 $C_{20}H_{46}AsClIrP$ (620.2); C 38.47 (ber. 38.74); H 7.12 (7.48)%.

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 2.59–2.29 (m, 8 H, AsCHCH₃, PCHCH₃ und C₂H₄), 2.25 (br s, 2 H, C₂H₄), 1.32 [d, *J*(HH) = 7.3 Hz, 18 H, AsCHCH₃], 1.25 [dd, *J*(PH) = 12.4, *J*(HH) = 7.3 Hz, 18 H, PCHCH₃]. – ¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 22.5 [d, *J*(PC) = 3.7 Hz, AsCHCH3], 20.8 (s, AsCHCH₃), 20.2 [d, *J*(PC) = 24.0 Hz, PCHCH₃], 20.0 (s, PCHCH₃), 15.9 [d, *J*(PC) = 1.8 Hz, C₂H₄]. – ³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆D₆): δ = 16.6 (s).

Daten zur Kristallstrukturanalyse von 5: Kristalle aus Aceton bei Raumtemperatur, C₂₂H₄₉As₂IrN (705.11); Kristallabmessungen $0.19 \times 0.18 \times 0.18$ mm³; monoklin, Raumgruppe P2₁/n (Nr. 14), a = 8.9069(18) Å, b = 30.013(6) Å, c = 11.958(2) Å, $\beta = 96.99(3)^{\circ}$, Z = 4, $V = 3172.9(11) \text{ Å}^3$, $d_{\text{ber}} = 1.560 \text{ gcm}^{-3}$; T = 193 K; $2\theta_{\text{max}} = 45^{\circ}$; 4403 gemessene Reflexe; davon 4141 unabhängig [R(int) = 0.0810], 2743 beobachtet [I > 2σ (I)]; Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung $(\lambda = 0.71073 \text{ Å})$, Graphitmonochromator, Zirconiumfilter (Faktor 15.2), Lp-Korrektur; Lösung mit direkten Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix, Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren, 293 Parameter (SHELXL-97); $R_1 = 0.0796$, $wR_2 =$ 0.2291; Reflex-Parameter-Verhältnis 14.1; max./min. Restelektronendichte 2.912/-3.091 eÅ-3. - Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der Verbindung 5 wurden als supplementary publication no. CCDC-150572 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, dem Fonds insbesondere für ein Doktorandenstipendium (für K. I.).

Literatur

- (a) H. Werner, A. Höhn, J. Organomet. Chem. 1984, 272, 105; (b) A. Höhn, H. Werner, J. Organomet. Chem. 1990, 382, 255.
- [2] M. Dziallas, A. Höhn, H. Werner, J. Organomet. Chem. 1987, 330, 207.

- [3] D. A. Ortmann, B. Weberndörfer, J. Schöneboom, H. Werner, Organometallics 1999, 18, 952.
- [4] (a) F. J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, Angew. Chem. 1985, 97, 401; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1985, 24, 406; (b) A. Höhn, H. Otto, M. Dziallas, H. Werner, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987, 852; (c) H. Werner, A. Höhn, M. Schulz, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1991, 777; (d) J. Wolf, R. W. Lass, M. Manger, H. Werner, Organometallics 1995, 14, 2649.
- [5] (a) H. Werner, R. W. Lass, O. Gevert, J. Wolf, Organometallics 1997, 16, 4077; (b) K. Ilg, H. Werner, Organometallics 1999, 18, 5426.
- [6] K. Ilg, H. Werner, Angew. Chem. 2000, 112, 1691; Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 1632.
- [7] R. W. Lass, P. Steinert, J. Wolf, H. Werner, *Chem. Eur. J.* 1996, 2, 19.
- [8] H. Werner, A. Höhn, Z. Naturforsch. 1984, 39 b, 1505.
- [9] H. Werner, D. A. Ortmann, O. Gevert, Chem. Ber. 1996, 129, 411.
- [10] (a) H. Werner, P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2641; (b) H. Werner, P. Schwab, A. Heinemann, P. Steinert, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *496*, 207.
- [11] (a) J. P. Collman, M. Kubota, F. D. Vastine, J. Y. Sun, J. W. Kang, J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 5430; (b) D. Sellmann, Angew. Chem. 1974, 86, 692; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1974, 13, 639; (c) M. Hidai, Y. Mizobe, Chem. Rev. 1995, 95, 1115.
- [12] (a) J. Wolf, L. Brandt, A. Fries, H. Werner, Angew. Chem. 1990, 102, 584; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990, 29, 510; (b) L. Brandt, J. Wolf, H. Werner, J. Organomet. Chem. 1993, 444, 235; (c) N. Mahr, Dissertation, Universität 1994.
- [13] M. Schulz, H. Werner, Organometallics 1992, 11, 2791.
- [14] Y. Alvarado, O. Boutry, E. Gutierrez, A. Monge, M. C. Nicasio, M. L. Poveda, P. J. Perez, C. Ruiz, C. Bianchini, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 860.
- [15] B. Papenfuhs, N. Mahr, H. Werner, *Organometallics* 1993, 12, 4244.
- [16] A. L. Balch, V. J. Catalano, M. A. Chatfield, J. K. Hagle, M. M. Olmstead, P. E. Reedy jr., J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 1252.
- [17] (a) S. Hietkamp, D. J. Stufkens, K. Vrieze, J. Organomet. Chem. 1977, 139, 347; (b) H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, J. Organomet. Chem. 1985, 287, 395.
- [18] A. L. Onderdelinden, A. van der Ent, *Inorg. Chim. Acta* 1972, 6, 420.